

note technique

Détermination analytique des actinides dans les urines

J. C. HARDUIN, B. PELEAU

1. Principe

Les actinides contenus dans l'échantillon d'urine sont concentrés par coprécipitation en milieu ammoniacal. Le précipité recueilli est minéralisé puis dissous en milieu nitrique et la solution est passée sur colonne : les actinides à la valence 3+, 4+ et 6+ sont extraits par de l'octyl (phényl)-N,N-diisobutyl-carbamoyl-méthylphosphine oxide (CMPO) dissous dans du tributyl phosphate (TBP). Le support inerte de ce mélange d'extraction est une résine amberlite XAD-7. L'ensemble réactionnel forme la colonne TRU.Spec. L'élution des actinides est ensuite obtenue par une solution diluée d'oxalate acide d'ammonium.

Après réduction de l'uranium par une solution de trichlorure de titane, les actinides sont entraînés en totalité par formation d'un microprécipité extemporané de fluorure de lanthane retenu sur une membrane en esters de cellulose. Ce filtre est passé en comptage alpha et, en cas d'activité, mesuré par spectrométrie alpha. Le rendement chimique est estimé par ajout de traceurs internes ^{242}Pu , ^{232}U , ^{243}Am . Il est de l'ordre de 85 % pour l'uranium et de 90 % pour la plutonium et les transplutoniens.

2. Mode opératoire

2.1 Minéralisation

Les urines de contrôle étant susceptibles de contenir du plutonium sous forme complexée DTPA-Pu non précipitable avec les phosphates en milieu ammoniacal, il est indispensable de détruire ce complexe avant précipitation d'où la description de deux techniques de minéralisation différentes en fonction du type d'urines à analyser.

2.1.1 Urines de routine

- Introduire 1 l d'urine dans un bécher pyrex de 2 l ;
- ajouter éventuellement le traceur interne puis 50 ml de HNO_3 concentré et 2 ml de la solution de chlorure de calcium (R1) ;
- porter à température proche de l'ébullition ;
- ajouter, à chaud, et sous agitation magnétique, de l'ammoniaque en excès (pH > 9) ;

- agiter 15 min ;
- laisser décanter 6 h et éliminer le surnageant par aspiration ;
- laver le précipité avec 1 l d'eau ammoniacale à 1 % ;
- agiter 15 min sous agitation magnétique ;
- laisser décanter 6 h et éliminer le surnageant ;
- transvaser quantitativement le précipité dans un tube à centrifuger de 200 ml en rinçant le bécher avec de l'eau ammoniacale ;
- centrifuger 10 min à 2 000 tours/min et éliminer le surnageant ;
- ajouter 5 ml de HNO₃ concentré et procéder à la minéralisation jusqu'à obtention d'un résidu parfaitement blanc. A ce stade, la minéralisation nitrique classique peut être avantageusement remplacée par l'utilisation d'un four de laboratoire à microondes.

2.1.2 Urines de contrôle

- Noter la diurèse des 24 h et doser la créatinine ;
- ajouter le traceur interne puis 200 ml de HNO₃ concentré et 2 ml de la solution de chlorure de calcium (R1) ;
- porter sur plaque chauffante régulée à 300 °C jusqu'à obtention d'un résidu sec ;
- ajouter à froid 20 ml de HNO₃ concentré ;
- remettre sur plaque 3 h à 300 °C ;
- passer le bécher 8 h (ou mieux laisser la nuit) au four à moufle à 450 °C jusqu'à obtention d'un résidu minéral parfaitement blanc ;
- laisser refroidir ;
- ajouter 100 ml de HNO₃ 2 N ;
- couvrir le bécher avec un verre de montre et porter 30 min à ébullition en évitant une évaporation importante (maintenir le volume entre 80 et 100 ml en ajoutant régulièrement de l'eau désionisée bouillante), on peut observer un louche après refroidissement ;
- filtrer sur filtre d'acétate de cellulose 0,45 µm à usage unique ;
- transvaser quantitativement dans un bécher de 600 ml ;
- compléter à 500 ml avec l'eau désionisée ;
- sous agitation magnétique, ajouter 40 ml d'ammoniaque, laisser déposer le précipité plusieurs heures en couvrant le bécher d'un verre de montre ;
- décanter le surnageant par aspiration ;
- transvaser dans un pot à centrifuger de 200 ml et centrifuger 10 min à 2 000 tours/min ;
- écarter le surnageant.

2.2 Extraction des actinides et élution

Dissoudre le résidu minéral avec 10 ml de la solution nitrique de nitrate d'aluminium (R2). Ce volume peut être sensiblement augmenté en cas de résidu important ;

- chauffer légèrement si nécessaire ;
- ajouter 0,5 ml de la solution réductrice extemporanée de sulfate ferreux (R3) ;
- laisser reposer 15 min minimum ;
- passer sur colonne TRU. Spec équipée d'un entonnoir et conditionnée, le passage de la liqueur se fait par gravité à environ 0,8 à 0,9 ml/min ; rincer le récipient avec 5 ml de solution de nitrate d'Al (R2) et transférer sur la colonne ;
- faire passer deux fois 5 ml de HNO₃ 1M ;
- éluer avec 10 ml de la solution d'oxalate acide d'ammonium (R4) ; recueillir la totalité de l'éluat dans un bécher plastique à usage unique ; compléter à 50 ml avec de l'eau désionisée.

2.3 Réduction de l'uranium, préparation de la source et comptage

- Ajouter 0,2 ml de la solution de trichlorure de titane (R5), le pH, à ce stade, est voisin de 1,4 ;
- laisser reposer quelques minutes ;
- ajouter 1 ml de la solution de lanthane (R6) et 1 ml d'acide fluorhydrique à 40 % sous agitation magnétique ;
- laisser reposer 10 min ;
- filtrer sous vide sur filtre d'esters de cellulose 0,22 µm ;
- rincer le bécher et l'entonnoir téflon avec 2 fois 5 ml HF 2N ;
- sécher le filtre sous lampe à infrarouges ;
- le coller sur son support à l'aide de papier adhésif double face ;
- effectuer le comptage ou la spectrométrie alpha.

3. Métrologie

Compter chaque échantillon n'ayant pas eu de traceur interne pendant 900 ou 1 000 min avec un compteur alpha à bas bruit de fond. Dans ces conditions, la limite de détection est de l'ordre de 3 mBq. Si l'activité est supérieure à la limite de détection, passer l'échantillon en spectrométrie alpha sur une diode. Pour les échantillons ayant eu un traceur interne, faire directement une spectrométrie alpha. Un temps de mesure suffisamment long (≥ 4 000 min) permet, par exemple, de mesurer une activité alpha de l'ordre de 1 mBq de ²³⁹Pu et de 2 mBq d'uranium.

4. Matériel

4.1 Colonnes TRU. Spec

4.1.1 Fournisseur : EICHROM Industries, 8205 S. Cass Ave., Suite 107, Darien, IL 60561, USA (Fax : 708.963.1928).

4.1.2 Références : Colonnes prêtes à l'emploi TR-C50 (par 50), TR-C200 (par 200), entonnoirs additionnels de 25 ml (par 20) AC-120.

4.1.3 Mise en service :

– Avant la première utilisation : ôter le bouchon, ôter le disque recouvrant la résine, casser le pied de colonne, laisser écouler, ajouter 10 ml de HNO_3 2N, reboucher la colonne et détasser la résine avec un agitateur à balancement ; avant utilisation : déboucher la colonne et laisser écouler ;

– reconditionnement de la colonne après chaque utilisation : faire passer 10 ml de la solution d'oxalate acide d'ammonium (R4), ajouter ensuite 5 ml HNO_3 2N, laisser écouler, ajouter 5 ml HNO_3 2N, reboucher la colonne ; avant utilisation : déboucher la colonne et laisser écouler ;

– remarque : en pratique, les colonnes peuvent être utilisées au moins 5 fois.

4.2 Four à microondes

4.2.1 Fournisseur : PROLABO, 12 rue Pelée, 75011 Paris (Tél. : 16.1.49.23.17.29, Fax : 16.1.49.23.17.20).

4.2.2 Référence : Digesteur semi auto microdigest A301, réf. : 06.334.003.

4.2.3 Schéma des cycles de minéralisation (voir Tableau)

5. Réactifs

R1 Solution de chlorure de calcium : $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$: 88 g ; eau désionisée : QSP 1 000 ml.

R2 Solution nitrique 2M de nitrate d'aluminium 0,5 M ; se prépare à partir d'une solution purifiée de nitrate d'aluminium 2 M :

– $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$: 750,3 g, eau désionisée : QSP 900 ml ; agiter et compléter à 1 000 ml après dissolution totale ; purifier cette solution en la passant sur une colonne de résine BIO RAD AG 1-X8 100-200 mesh ;

– solution de travail : solution précédente purifiée : 500 ml, HNO_3 concentré : 250 ml ; eau désionisée : QSP 2 000 ml.

TABLEAU I
Listing des programmes

Programme n° 1			Nom : Mise à sec				Mise à jour le : ...				
Step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Réactif	0	01	03	0	0	0					
Speed	0	10	10	0	0	0					
Volume	0	1	2	0	0	0					
Puissance	45	45	50	50	45	30					
Temps	05	0	1	7	8	5					
Dry	0	0	0	1	1	1					

Programme n° 2			Nom : Attaque nitrique				Mise à jour le : ...				
Step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Réactif	1	3	0								
Speed	10	10	0								
Volume	2	3	0								
Puissance	0	45	45								
Temps	0	1	5								
Dry	0	0	1								

Programme n° 3			Nom : Attaque nitrique				Mise à jour le : ...				
Step	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Réactif	1	3	0								
Speed	10	10	0								
Volume	2	3	0								
Puissance	0	45	45								
Temps	0	1	6								
Dry	0	0	1								

TABLEAU I (suite)

Step	Programme n° 4		Nom : Attaque nitrique					Mise à jour le : 000			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Réactif	1	3	0	0	0						
Speed	10	10	0	0	0						
Volume	2	3	0	0	0						
Puissance	0	45	45	30	20						
Temps	0	1	5	1	1						
Dry	0	0	1	1	1						

R3 Solution réductrice de sulfate ferreux :

Fe (NH₄)₂(SO₄)₂, 6H₂O : 0,3 g ; rongalite (sodium formaldéhyde sulfoxyolate) : 0,3 g ; HNO₃ 2N : 10 ml ; attention : réactif à préparer extemporanément.

R4 Solution d'oxalate acide d'ammonium (0,1 M NH₄HC₂O₄) :

acide oxalique H₂C₂O₄, 2H₂O : 12,61 g ; oxalate d'ammonium (NH₄)₂ C₂O₄, H₂O : 14,21 g ; eau désionisée : QSP environ 1 900 ml ; agiter pour dissoudre ; après dissolution, compléter à 2 000 ml avec de l'eau désionisée ; filtrer sur filtre papier Whatman n° 2.

R5 Solution de trichlorure de titane à 15 % :

solution à n'utiliser que pendant un mois après l'ouverture du flacon ; à conserver à l'abri de la lumière.

R6 Solution de chlorure de lanthane à 100 µg de lanthane/ml :

oxyde de lanthane purissime (vérifier l'absence d'activité α) : 0,117 g ; HCl 0,2 N : QSP 1 000 ml.

6. Remarque

La technique décrite résulte de l'adaptation de la technique proposée en 1990 par D. Nelson et W. Fairman. "Application of a novel method for measuring actinide elements in urine". Environment, Safety and Health Department, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA. (Work supported by the U.S. Department of Energy, Office of Energy Research under contract W-31-109-Eng-38).