

**IRSN**

INSTITUT  
DE RADIOPROTECTION  
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

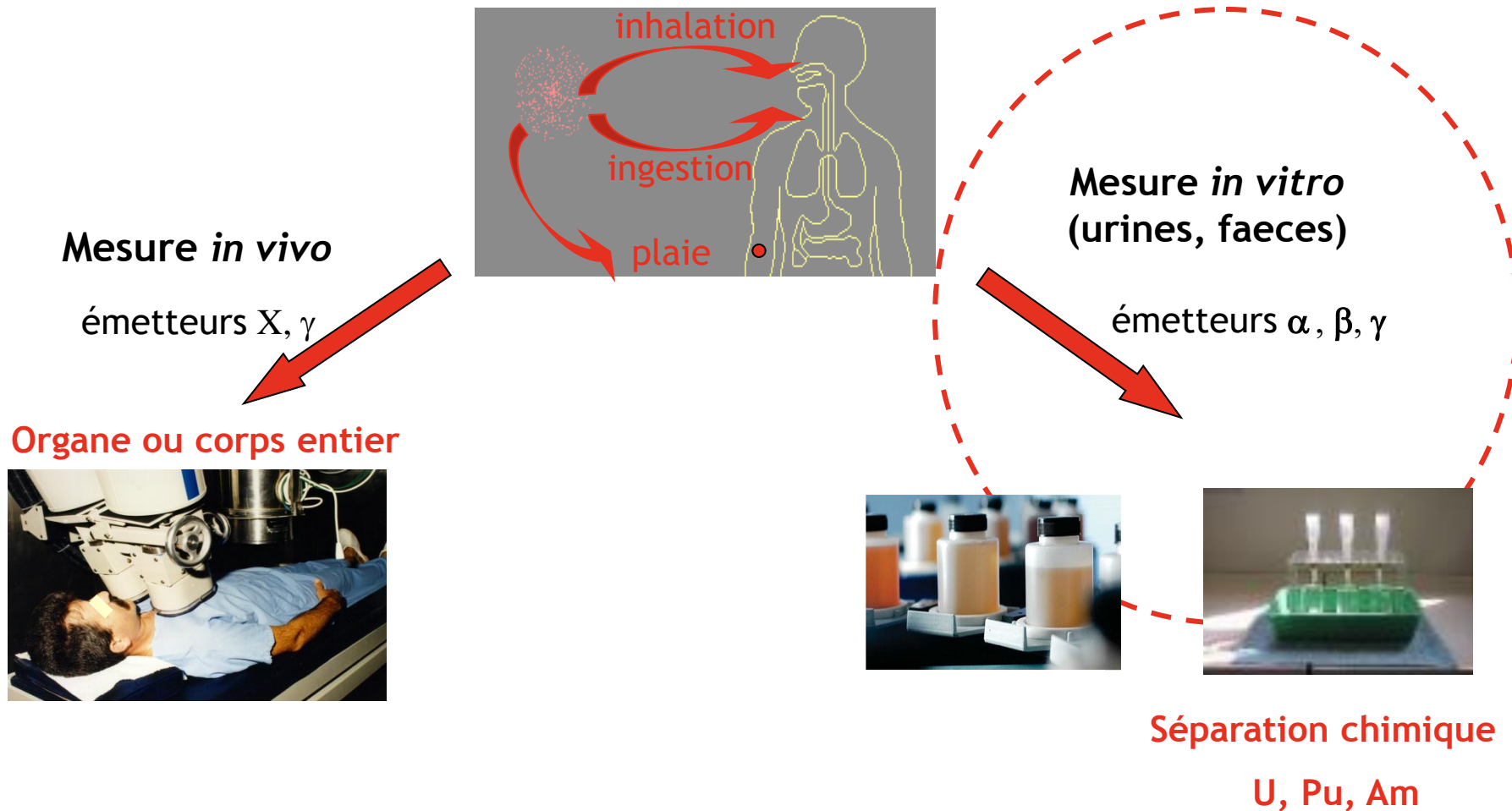
# Colonnes calixarène et ICP-MS pour l'analyse des actinides chez l'homme et dans l'environnement

**E. Blanchardon, A. Manoury**

**A. Legrand, F. Rebière**

**C. Bouvier-Capely**

# Détermination de l'activité incorporée suite à une contamination interne



# Analyses radiotoxicologiques - émetteurs $\alpha$

## Protocoles utilisés pour la mesure des actinides *in vitro*

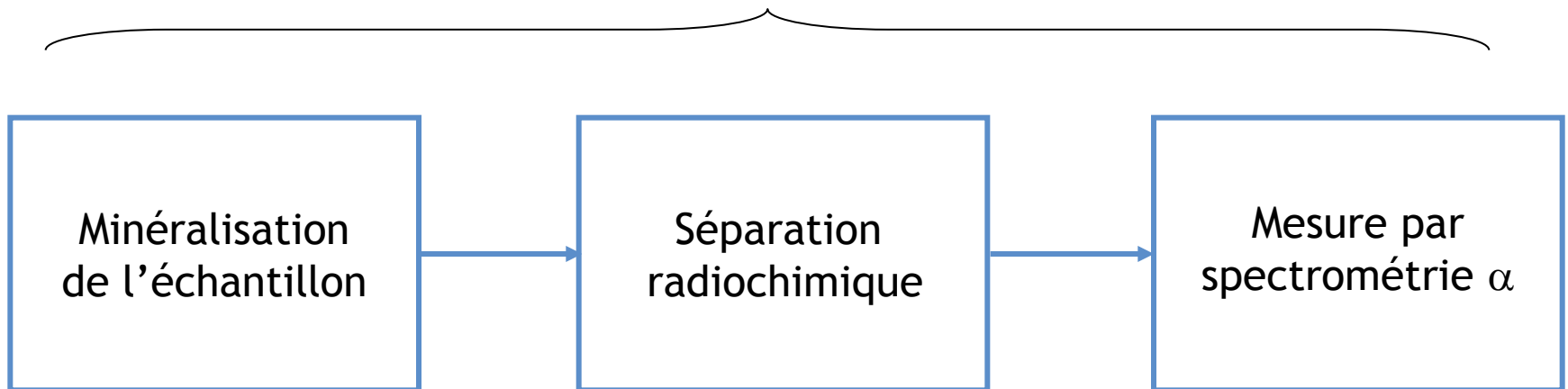
- ✓ radioéléments analysés : U, Pu, Am
- ✓ principe : minéralisation des urines/faeces avant séparation des radioéléments sur des colonnes chromatographiques puis mesure par spectrométrie  $\alpha$
- ✓ protocoles validés et bien établis
- ✓ inconvénients : lourds et longs à mettre en œuvre



 Limite la souplesse et la fréquence des contrôles

# Axes de R&D

## Protocoles d'analyses radiotoxicologiques



➤ Four micro-onde

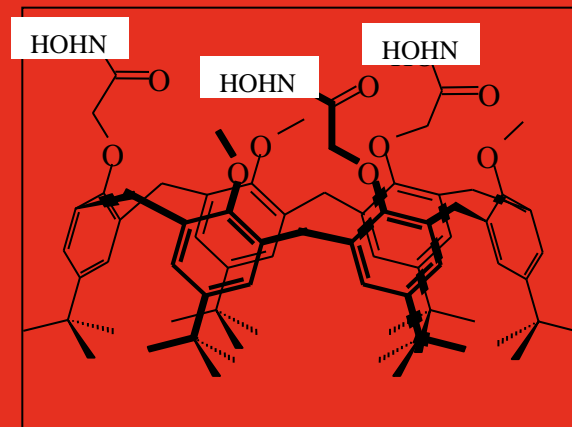
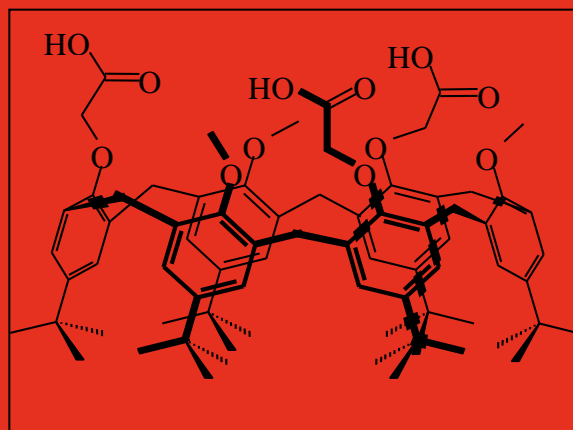
➤ Colonnes calixarène

➤ ICP-MS

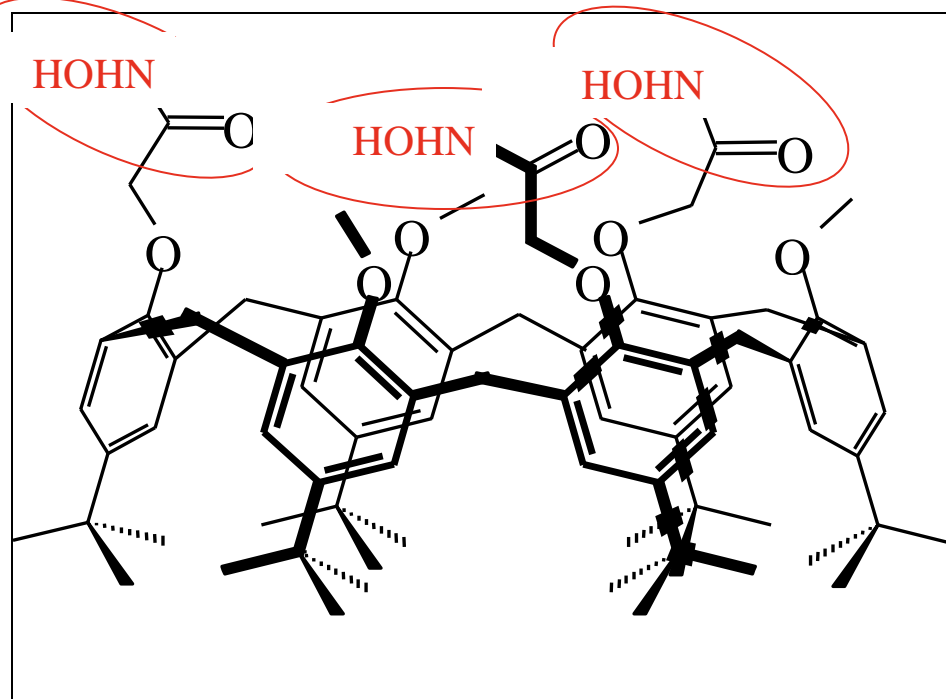
- ✓ rapidité
- ✓ simplicité

- ✓ sélectivité
- ✓ quantitatativité
- ✓ reproductibilité

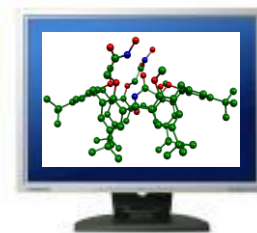
# Colonnes calixarène et analyse des actinides dans les urines



# Calixarènes : ligands sélectifs des actinides



- ✓ Taille du macrocycle
- ✓ La géométrie du calixarène
- ✓ Choix des groupes chélatants



Approche théorique  
modélisation moléculaire



Calix[6]arène tricarboxylique (COOH)  $L_{\text{Carb}}H_3$   
Calix[6]arène trishydroxamique (CONHOH)  $L_{\text{Hyd}}H_3$

“A combined experimental and theoretical study on the conformational behavior of a calix[6]arene”

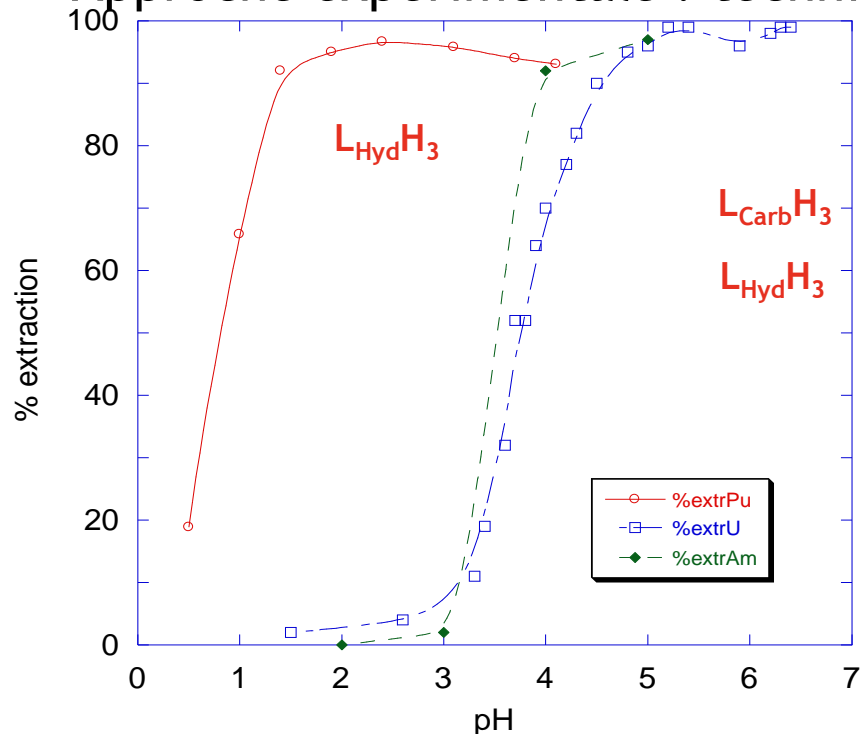
B. Boulet *et al.*, *Journal of Physical Chemistry A*, 110 (17), 5782-5791 (2006)

“A theoretical study of the uranyl complexation by hydroxamic and carboxylic acid groups”

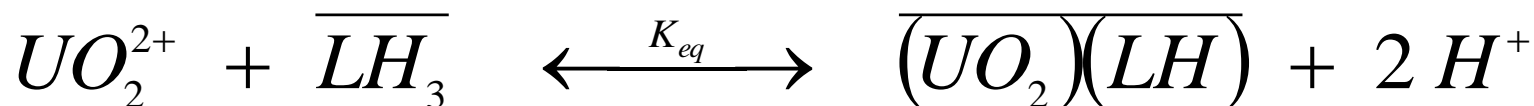
B. Boulet *et al.* *Inorg. Chem.*, 47 (18), pp 7983-7991 (2008).

# Calixarènes : ligands sélectifs des actinides

Approche expérimentale : technique d'extraction liquide-liquide



- Très bonne **affinité** et **sélectivité** des 2 calixarènes pour U, Pu et Am
- **Séparation U/Pu/Am possible** : pH, composition de la solution



“Solvent extraction of U(VI) by calix[6]arenes”

B. Boulet *et al.*, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24(3), 319-330 (2006)

“Selective extraction of Pu(IV) by a calix[6]arene bearing hydroxamic groups. Application to bioassays”

B. Boulet *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, 444-445, 526-528 (2007)

# Application à l'analyse radiotoxicologique

- Transposition pour l'application en routine :  
immobilisation du calixarène sur des billes de polymère  
pour une utilisation en colonne chromatographique



## ☑ 3 protocoles

Protocole **URALIX** : analyse de U dans les urines

Protocole **AQUALIX** : analyse de U dans les eaux de boisson

Protocole d'analyse de **U, Pu et Am** dans les urines

Para-tertio-butylcalixarènes portant des fonctions triacides en position 2, 4 et 6, membranes liquides supportées et matériaux supports les comportant et leurs utilisations C. Cossonnet, C. Bouvier-Capely, C. Le Strat, B. Boulet, R. Duval, Brevet FR 05 04944 Extension PCT 2006

“Study of the U/Am separation with supported calix[6]arene in the aim of urinary actinides analysis”

L. Poriel *et al.*, *Radiation Protection Dosimetry*, 127(1-4), 273-276 (2007)

“The use of calix[6]arene molecules for actinides analysis in urine and drinking water: an alternative to current procedures”

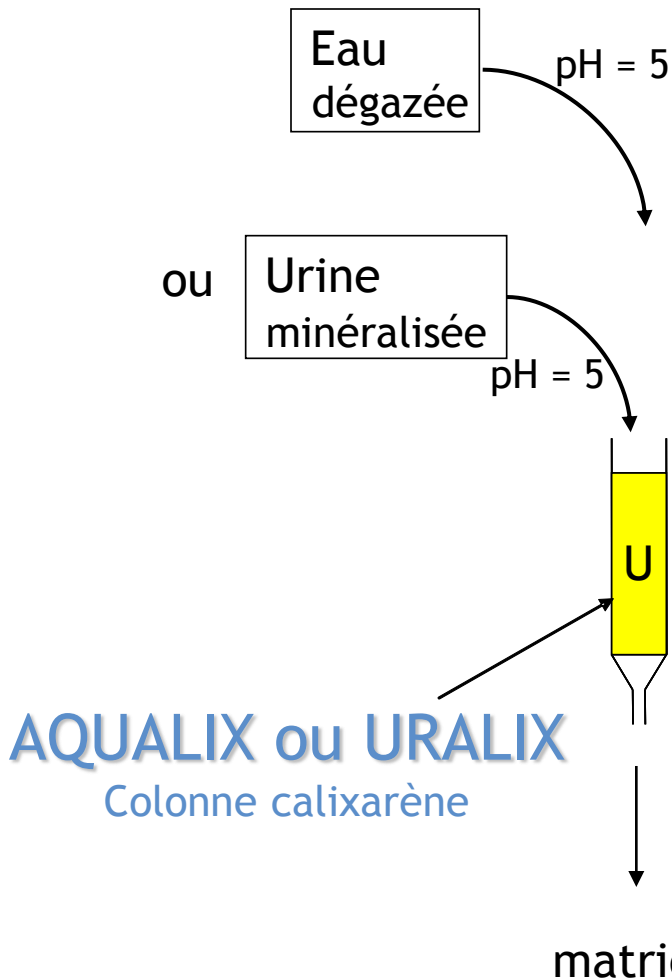
C. Bouvier-Capely *et al.*, *J Radioanal Nucl Chem*, 282, 611-615 (2009)

“An alternative procedure for uranium analysis in drinking waters using AQUALIX columns: application to varied French bottled waters”

C. Bouvier-Capely *et al.*, en cours de publication, *Talanta* 2013.



# Analyse de U dans les urines ou les eaux de boisson



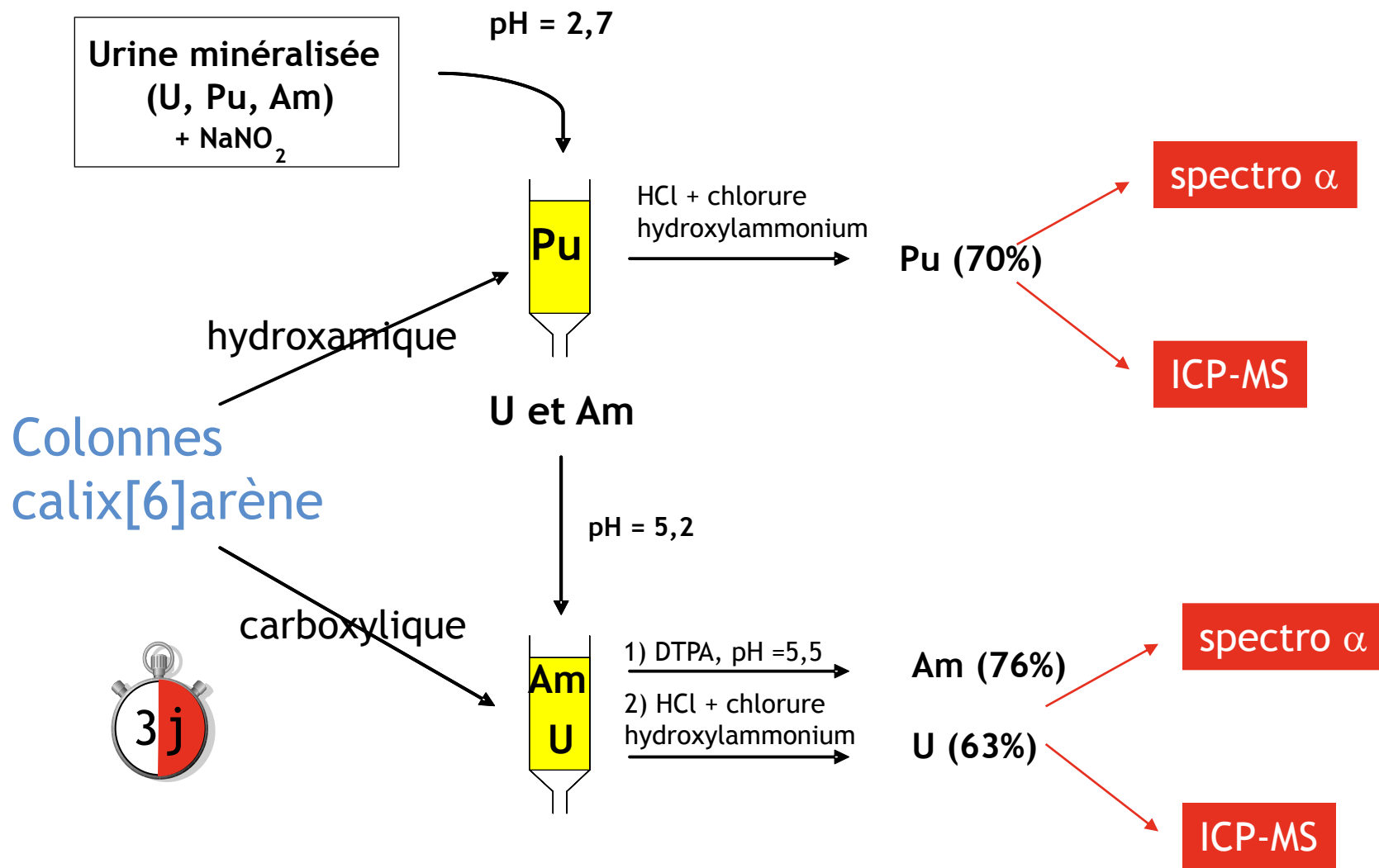
Rendement chimique U (%)	
Eau	82 ± 12
Urine	70 ± 11

HCl + Chlorure hydroxylammonium → U

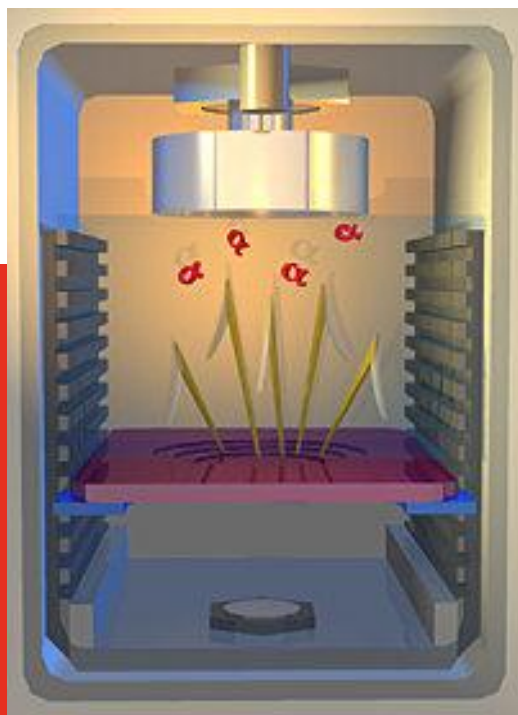
spectro α

ICP-MS

# Analyse de U, Pu, Am dans les urines



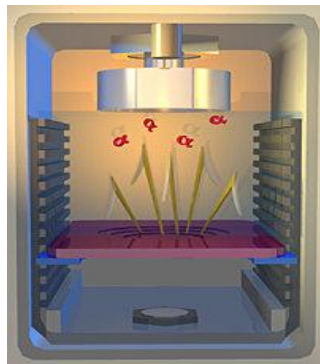
# Analyse des actinides dans les urines par ICP-MS



# Analyse des actinides dans les urines

## Protocoles actuels

- ✓ Principe : repose sur la mesure par **spectrométrie  $\alpha$**
- ✓ Technique nucléaire de détection des particules alpha
- ✓ Avantage :
  - LD basses (0,5 mBq/L)
- ✓ Inconvénients :
  - Préparation source (couche mince)
  - Destruction de la matière organique
  - Séparation des radioéléments
  - Longs temps de comptage (>3j)

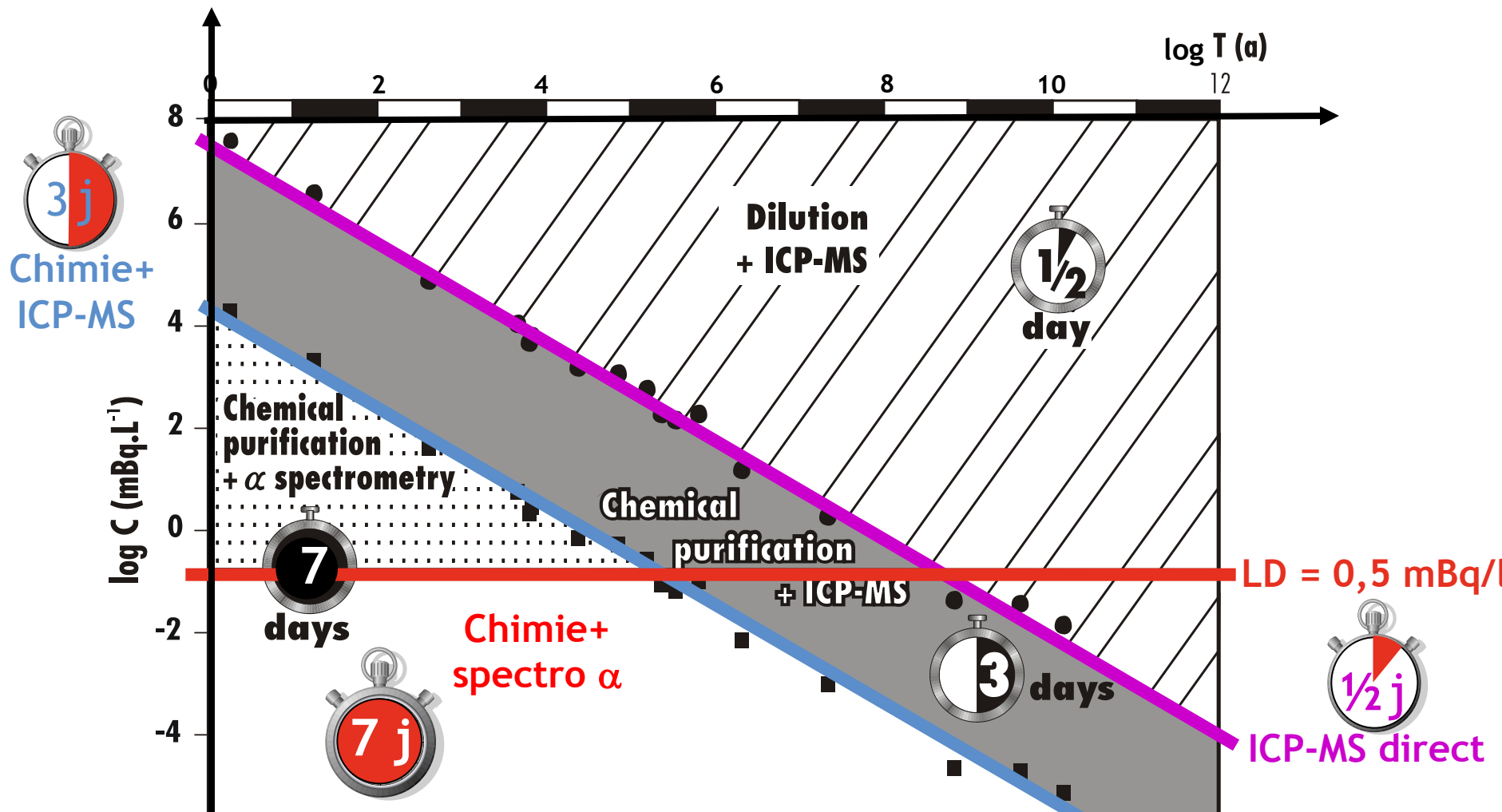


## Alternative

- ✓ Analyse des échantillons urinaires par **ICP-MS**
- ✓ Technique élémentaire : ionisation des atomes par un plasma d'argon puis séparation par un spectromètre de masse
- ✓ Avantages :
  - préparation simple de l'échantillon (dilution)
  - analyse rapide (qq minutes)
  - volume d'échantillon faible (qq ml)
- ✓ Inconvénient :
  - coûts ICP-MS



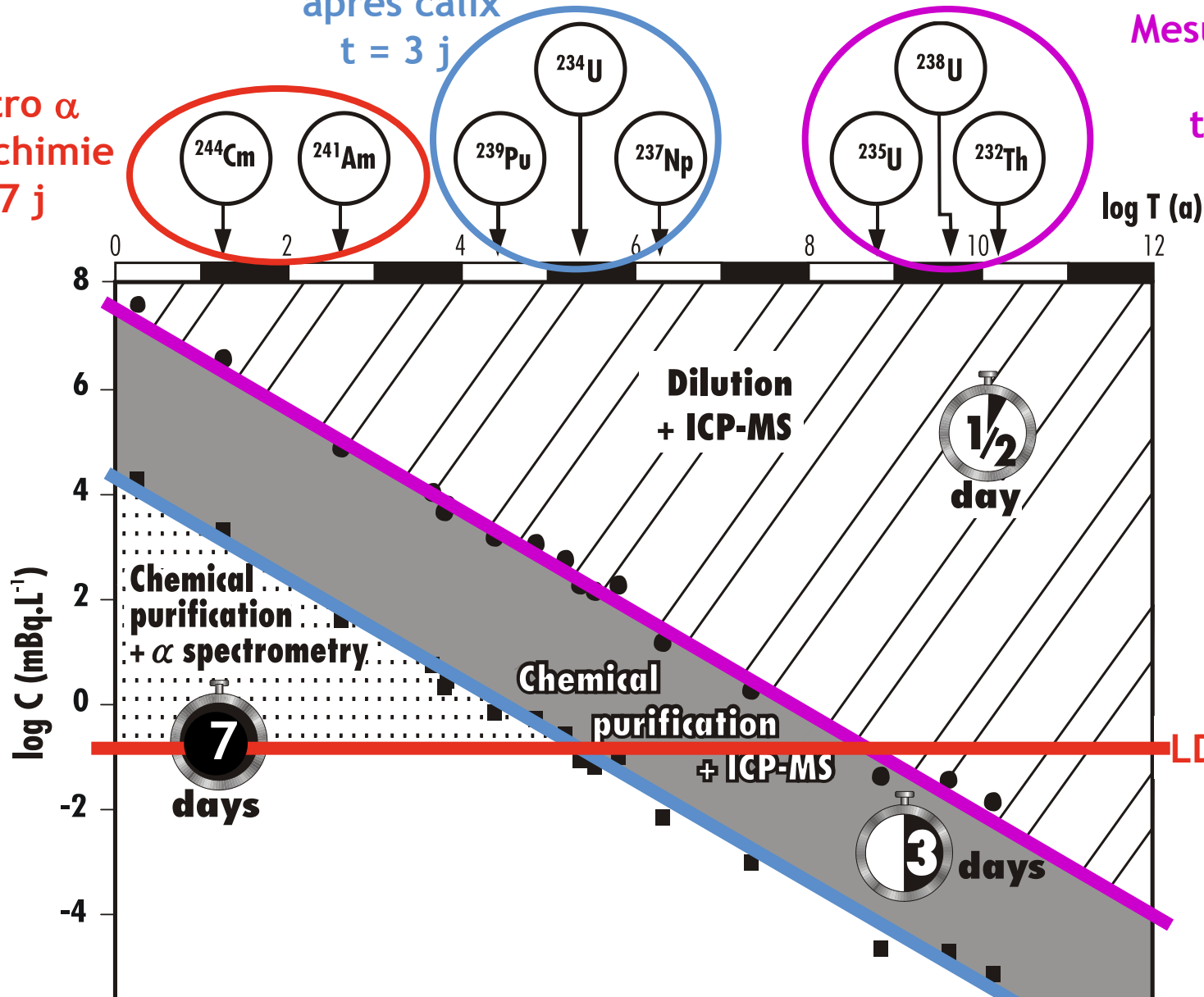
# Performances ICP-MS : analyses des actinides



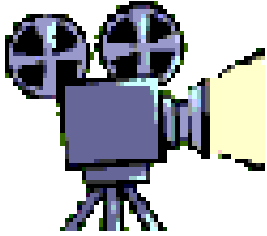
Spectro  $\alpha$   
après chimie  
 $t \geq 7$  j

Mesure ICP-MS  
après calix  
 $t = 3$  j

Mesure ICP-MS  
directe  
 $t = 0,5$  j



# De la limite de détection à la dose : cas de U



## Scénario de contamination

- ✓ Incident ponctuel
- ✓ Inhalation de particules contenant de U
- ✓ Types de composés d'uranium :  
F (très soluble), M (moyennement soluble), S (très peu soluble)

## Calcul de la dose

Logiciel IMBA

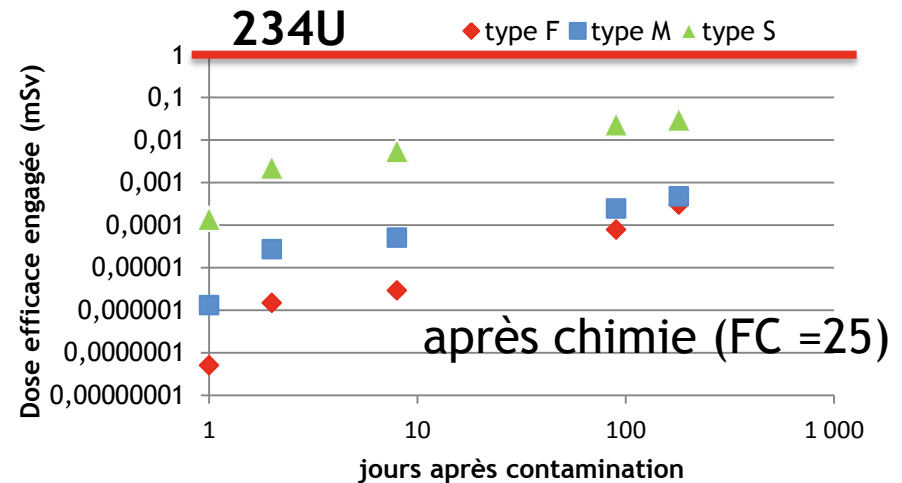
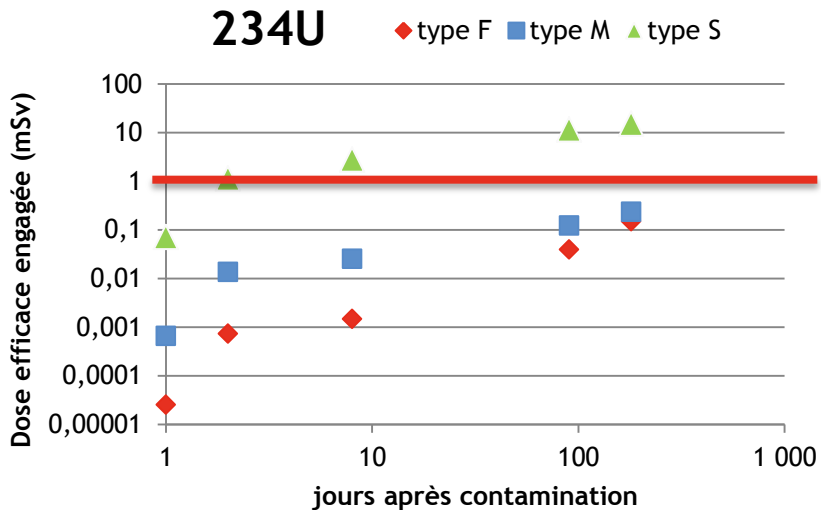
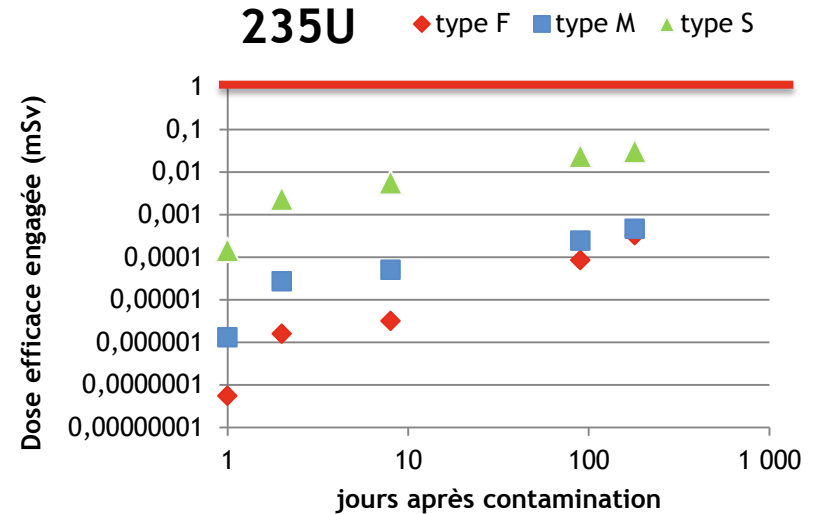
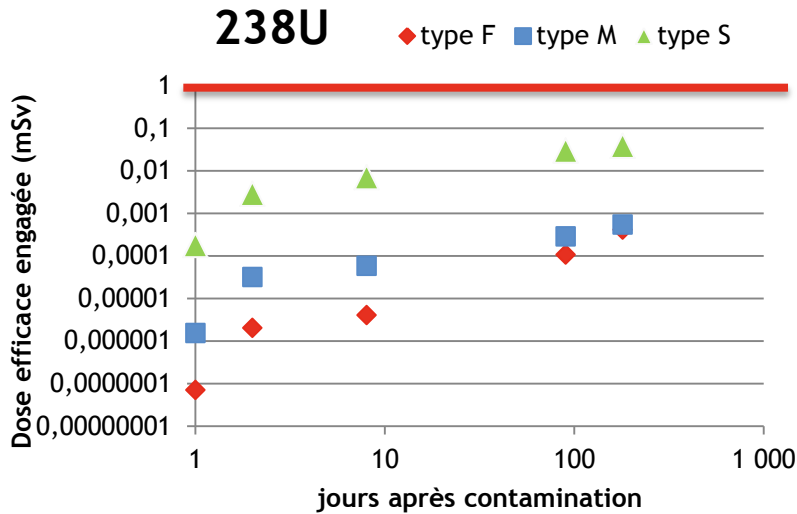
Diamètre de particule : 5  $\mu\text{m}$

Analyse d'urines par ICP-MS (dilution 20) : concentration mesurée = LD

Variable : temps écoulé entre l'incident et l'analyse d'urines

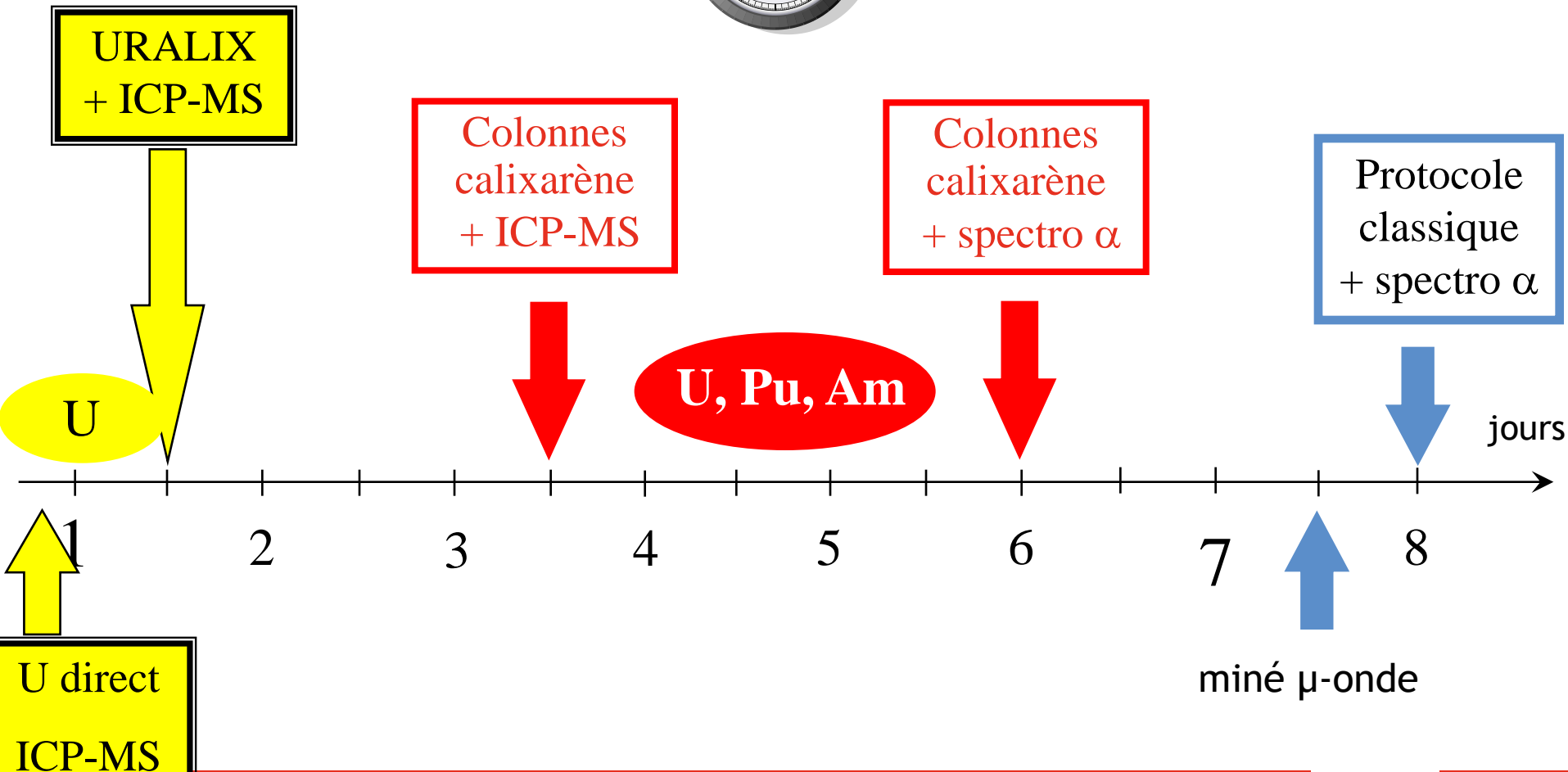
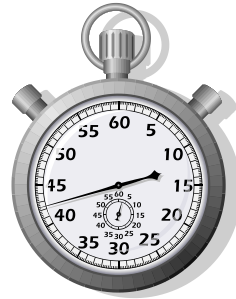
# De la limite de détection à la dose : cas de U

Inhalation ponctuelle, AMAD 5 $\mu$ m, IMBA, mesure ICP-MS après dilution 20

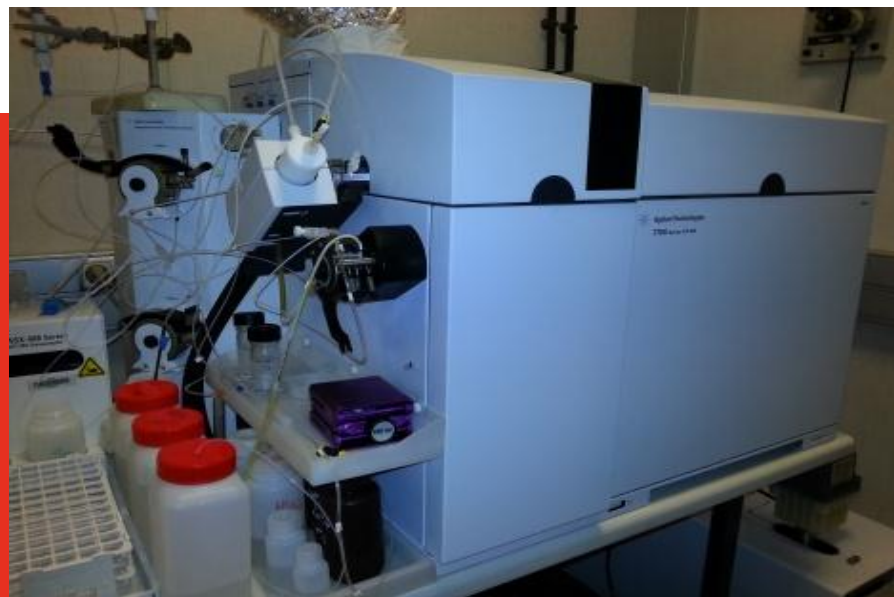




# Analyse des actinides dans les urines

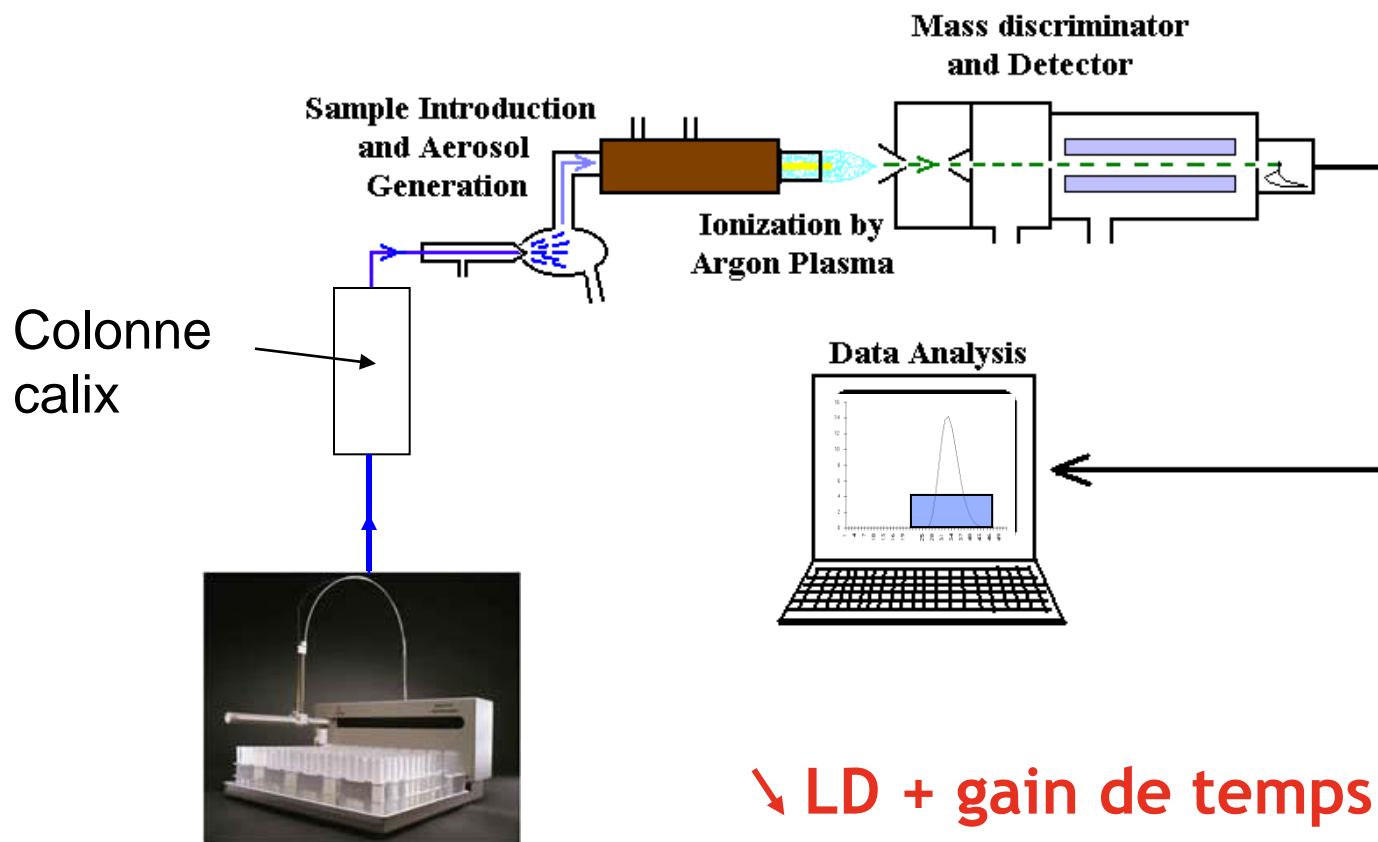


# Perspectives



# Thèse sur le couplage colonne calixarène/ICP-MS

## Sarah Baghdadi (2012-2015)



Analyse en ligne des actinides dans l'urine après minéralisation