

Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	v
Table des matières.....	vii
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures	xvii
Liste des abréviations utilisées.....	xxi
Remerciements	xxix
Avant-propos.....	xxx
1. Introduction	1
2. Propriétés chimiques, physiques et biologiques des actinides et de leurs produits de fission	3
2.1. Les propriétés radioactives	4
2.1.1. L'instabilité des noyaux.....	4
2.2. Processus de désintégrations	6
2.2.1. Émission d'une particule alpha	7
2.2.2. Émission d'un rayonnement bêta	9
2.2.3. Émission d'un rayonnement gamma.	11
2.2.4. Émission de neutrons	13
2.2.5. Propriétés chimiques	14
2.2.6. Propriétés isotopiques des actinides et des matériaux de fission.....	19
3. Les instruments d'analyse.....	23
3.1. La spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS).....	23
3.1.1. La cellule à collision.....	27
3.1.2. La spectrométrie de masse en tandem à plasma inductif (ICP-QQQ-MS)	29

3.1.3. Spectrométrie de masse à secteurs à plasma induit (ICP-sfMS)	31
3.2. La spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS)	32
3.3. Spectrométrie de masse par accélération (AMS)	33
3.4. La spectrométrie alpha	35
3.5. Le comptage à scintillation liquide	40
4. Les méthodes d'extraction	43
4.1. Les méthodes précipitatives	43
4.2. L'extraction liquide-liquide	44
4.3. La chromatographie ionique	47
4.4. Les résines de complexation	50
4.5. La chromatographie d'extraction	51
4.6. La micro-extraction liquide-liquide dispersive (DLLME)	56
4.7. L'extraction au point trouble (CPE)	58
5. Les agents extractants	63
5.1. Les dérivés de pyridylazo	63
5.2. L'hydroxyquinone et ses dérivées	64
5.3. Les dérivées de dithiocarbamate	65
5.4. Les agents de l'acide phosphorique	66
5.5. Les dérivés de diglycolamide	69
5.6. Les calixarènes et les éthers couronnes	69
6. Cloud Point Extraction of Uranium using H ₂ DEH[MDP] in acidic conditions ¹⁵¹	
71	
6.1. Résumé	71
6.2. Introduction	72
6.3. Experimental	77

6.3.1. Instrumentation.....	77
6.3.2. Reagents	78
6.3.3. CPE system.....	79
6.3.4. Figures of Merit.....	81
6.4. Results and discussion	82
6.4.1. Complexing Agent	82
6.4.2. Non-ionic surfactant.....	83
6.4.3. Effect of the ionic surfactant	85
6.4.4. Effect of addition of KI and KNO ₃	86
6.4.5. Effect of pH.....	87
6.4.6. Effect of the extraction and phase separation temperature	88
6.5. Analytical figures of merit	90
6.5.1. CPE system resilience to competitive ions	92
6.5.2. Preconcentration / Determination of uranium in drinking and waste waters	94
6.6. Conclusion	95
6.6.1. Acknowledgments	96
7. Cloud Point Extraction of Plutonium in Environmental Matrices Coupled to ICPMS and Alpha Spectrometry in Highly Acidic Conditions ¹⁹⁵	97
7.1. Résumé.....	97
7.2. Abstract.....	98
7.3. Introduction	99
7.4. Experimental	101
7.4.1. Instrumentation.....	101
7.4.2. Reagents	102
7.4.3. CPE system.....	103

7.5. Results and discussion.....	104
7.5.1. Effect of the complexing agent.....	104
7.5.2. Effect of the bromate.....	105
7.5.3. The effects of the non-ionic surfactant (NIS).....	107
7.5.4. The effects of the ionic surfactant	108
7.5.5. The effects of acid concentration	108
7.6. Analytical Performances on Environmental Samples	109
7.7. Analytical figures of merit	111
7.8. Conclusion.....	115
7.8.1. Acknowledgements.....	115
7.8.2. Author Informations.....	115
7.8.3. Notes	115
7.9. Annexe au chapitre.....	116
8. Gross Actinide Preconcentration using Phosphonate-Based Ligand and Cloud Point Extraction	123
8.1. Résumé.....	123
8.2. Abstract	124
8.3. Introduction.....	125
8.4. Experimental	127
8.4.1. Instrumentation	127
8.4.2. Reagents	128
8.4.3. CPE system for gross preconcentration.....	129
8.4.4. Actinide separation after CPE gross preconcentration using SPE separation.....	129
8.5. Results and Discussion	131
8.5.1. Optimisation of CPE conditions.....	131

8.5.2.	Effect of the acid nature and concentration	132
8.5.3.	Effect of the oxidative agent	133
8.5.4.	Effect of the chelating agent	134
8.5.5.	Impact of the surfactants concentrations	134
8.5.6.	Gross Alpha Actinides Extraction in synthetic aqueous matrices	135
8.5.7.	Surfactant-Rich Phase Digestion.....	136
8.5.8.	Separation	137
8.5.9.	Analysis of certified reference materials	140
8.6.	Conclusion	143
8.7.	Annexe au chapitre	144
9.	Quantification of rare earth elements using cloud point extraction with diglycolamide and ICP-MS for environmental analysis ²⁵¹	151
9.1.	Résumé.....	151
9.2.	Abstract.....	152
9.3.	Introduction	153
9.4.	Experimental	155
9.4.1.	Instrumentation.....	155
9.4.2.	Reagents	156
9.4.3.	CPE system.....	157
9.5.	Results and discussion	158
9.5.1.	Optimisation of CPE Conditions	158
9.5.2.	Analytical Figures of Merit	162
9.6.	Conclusions	169
9.6.1.	Acknowledgements	169
9.7.	Annexe au chapitre	170

10.	Isotopic signature of selected lanthanides for nuclear activities profiling using cloud point extraction and ICP-QQQ-MS.....	177
10.1.	Résumé.....	177
10.2.	Abstract.....	178
10.3.	Introduction	179
10.4.	Experimental	182
10.4.1.	Instrumentation.....	182
10.4.2.	Reagents	184
10.4.3.	Samples and sample preparation	185
10.4.4.	CPE system.....	186
10.4.5.	Lanthanides separation and preconcentration using solid phase extraction (SPE) cartridge	186
10.4.6.	Statistical analysis	187
10.5.	Results	187
10.5.1.	Choice of isotopes	187
10.5.2.	Impact of instrumental settings on the isotopic ratio measurements 188	
10.5.3.	Choice of the sample preparation approach	193
10.5.4.	Determination of Isotopic Ratios in Environmental Samples	195
10.5.5.	Correlations between isotopic ratios and sample origin.....	198
10.6.	Conclusion	200
10.6.1.	Acknowledgements.....	201
10.1.	Annexe au chapitre	202
11.	Conclusion et perspectives	205
12.	Références	209

Liste des tableaux

Tableau 1 Émission des actinides et origine de leur présence dans l'environnement ¹	20
Tableau 2 : Interférences en ICP-MS	27
Tableau 3 Méthode précipitative de préparation des échantillons. ^{19, 20}	44
Tableau 4 Groupes fonctionnels utilisés en chromatographie ionique. ⁹⁷	48
Tableau 5 Différentes résines d'extraction utilisées pour l'analyse de matériaux de fission et d'actinides (An). ¹⁰⁶ (L'extraction de ces matériaux dépend du milieu et de la concentration en acide ce qui change la sélectivité.)	54
Tableau 6 Évolution de la température de point trouble selon la longueur de la chaîne de polyéthylène glycol (OE : nombre d'unité oxyde d'éthylène présent)....	60
Tableau 7 Comparison of reported CPE of uranium methodologies	76
Tableau 8 Precipitation pH of selected metals at various concentrations, based on data published in reference ²⁰	77
Tableau 9 ICP-MS conditions for the measurement of uranium.....	78
Tableau 10 Optimized CPE system conditions	80
Tableau 11 Analytical performance of the proposed method	92
Tableau 12 Tolerance of the method to selected anions and cations.	94
Tableau 13 Determination of uranium in natural water and wastewater.....	95
Tableau 14 Determination of plutonium in environmental matrices.....	110
Tableau 15 Amount of concomitant ions left after CPE on digested soils and the corresponding decontamination factor.	113
Tableau 16 Activity Measured in IAEA-384 Reference Material in comparison to Reference values. (n=4).....	113
Tableau 17 Analytical performance of the proposed method with Pu	114
Tableau 18 ICP-MS conditions for plutonium measurements.	117
Tableau 19 Fusion Protocol Used for the Dissolution of Environmental Samples.	119
Tableau 20 Microwave Protocol Used for the Dissolution of Environmental Samples.	120
Tableau 21 Optimised CPE system conditions.	121

Tableau 22 Recovery of various actinides in synthetic liquid matrices by alpha spectrometry.....	136
Tableau 23 Extraction recoveries (%) after separation/elution using SPE on an spiked digested SRP blank solution (n=3).....	138
Tableau 24 Measured and reference values for 4 actinides in NIST-2709a and IAEA-384 determined by CPE-EXC sample preparation (n = 4).....	141
Tableau 25 Figures of merit for the proposed analytical strategy.	142
Tableau 26 ICP-MS conditions for actinide measurements.	144
Tableau 27 Fusion Protocol Used for the Dissolution of Environmental Samples.	146
Tableau 28 Optimised CPE system conditions.....	147
Tableau 29 ICP-MS conditions used for rare earth elements analysis	156
Tableau 30 Analytical Figures of Merit for the proposed methodology in comparison with other published CPE approaches for REE preconcentration and analysis.....	165
Tableau 31 Decontamination factors of various ions found in solid environmental matrices (average for NIST-2709a and bauxite residues) digested by lithium fusion	166
Tableau 32 REE recoveries determined by standard addition in environmental samples using CPE.	167
Tableau 33 Concentration (mg kg ⁻¹) of REEs in environmental matrices and reference material.....	168
Tableau 34 Fusion protocol used for the dissolution of environmental samples..	171
Tableau 35 Optimised CPE system conditions.....	172
Tableau 36 ICP-MS conditions for isotopic ratio measurements of Sm, Nd and Eu.	184
Tableau 37 Effect of the instrumental and sample preparation procedure on the measurement of isotopic ratios of Nd, Sm, and Eu in an agricultural soil sample (NIST-2709a) (n=4).	190
Tableau 38 Extraction efficiencies (%) for Nd, Sm and Eu in NIST-2709a by CPE and SPE.	195

Tableau 39 Decontamination factor for CPE and SPE determined for selected elements present in the solution generated by the fusion of NIST-2709a.....	195
Tableau 40 Lanthanide isotopic ratios (average values) in environmental matrices and standard reference material.	196
Tableau 41 Fusion Protocol Used for the Dissolution of Environmental Samples	203
Tableau 42 Optimized CPE system conditions	204

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme de stabilité nucléaire selon le rapport entre les protons et les neutrons ⁶	6
Figure 2 a) Schéma de désintégration du ²¹² Bi vers le ²⁰⁸ Tl, montrant les différents niveaux énergétiques du ²⁰⁸ Tl. (tiré de Choppin <i>et al.</i>) ¹ b) Schéma de désintégration du ⁴⁰ K selon la désintégration par capture électronique (EC) et β^- . ⁶⁷	
Figure 3 Pouvoir pénétrant de la radiation. ¹⁰	9
Figure 4 Stabilité énergétique de l'isobare 146. ¹	11
Figure 5 Spectre de la radiation électromagnétique ¹⁴	12
Figure 6 Activation de l'uranium dans le réacteur et production subséquente des transuraniens. ¹	14
Figure 7 Diagrammes ²⁰ de Pourbaix de différents éléments de la famille des actinides a) Th, b) U, c) Np, d) Pu et d) Am	17
Figure 8 Diagrammes ²⁰ de Pourbaix de différents éléments de la famille des terres rares a) Sc, b) Ce, c) Sm et d) Eu	18
Figure 9 Séries de désintégrations associées à différents radionucléides : a) 4n, b) 4n + 1 c) 4n + 2 d) 4n + 3.....	21
Figure 10 Tableau du rapport de formation des produits de fission selon l'isotope fissible utilisé. ¹⁶	22
Figure 12 Diagramme montrant l'enchaînement des quadripôles dans un ICP-QQQ-MS ⁴⁵	30
Figure 13 Diagramme montrant l'élimination d'interférences avec un ICP-QQQ-MS ⁴⁷	31
Figure 14 Schéma de la trajectoire des ions dans un ICP-sfMS ⁴⁸	32
Figure 15 Schéma d'un AMS ⁶⁶	35
Figure 16 Diagramme montrant le montage dans un spectromètre alpha de type PIPS. ⁶⁸	37
Figure 17 Diagramme montrant le fonctionnement d'un scintillateur liquide. ⁸¹	41
Figure 18 Structure de la résine de complexation Diphonix. ¹⁰⁴	51
Figure 19 Structure type d'une résine en chromatographie d'extraction. ¹⁰⁶	52
Figure 20 Procédé d'extraction par DLLME. ¹¹⁹	57

Figure 21 Structure générale des deux familles principales de surfactants non ioniques et variation de deux de leurs propriétés, la concentration micellaire critique (CMC) et la température de point trouble (CPT).	60
Figure 22 Procédure générale de l'extraction au point trouble.	62
Figure 23 a) Structure du PAN, b) du 5-Br-PADAP et c) d'un complexe de cadmium avec le PAN ¹³⁶	64
Figure 24 Structure de la a) 8-hydroxyquinoline et b) d'un complexe type de celle-ci. ¹³⁸	65
Figure 25 Structure du a) diéthylthiophosphate, b) diéthylthiocarbamate et c) d'un complexe de diéthylthio phosphate avec le nickel ¹³⁹	66
Figure 26 Structure du a) CMPO, b) de la tributyle phosphate, c) du H ₂ DEH[MDP], d) du DP[PP] et e) du HDEHP. ¹⁴⁰	67
Figure 27 Structure d'un complexe formé avec a) du CMPO ¹⁴¹ , b) de la tributyle phosphate ¹⁴² , c) du H ₂ DEH[MDP] ¹⁴³ et d) du HDEHP ¹⁴⁰	68
Figure 28 Structure a) des diglycolamides avec une chaîne octyl et b) structure d'un complexe de diglycolamide, avec une chaîne iso-propyl, avec le La. ¹⁴⁸	69
Figure 29 Structure des ligands a) éthers couronnes utilisés pour la détermination du strontium et b) calixarène avec unité CMPO ¹⁴⁹	70
Figure 30 Structure of the H ₂ DEH[MDP] ligand.	77
Figure 31 Effect of the complexing agent on the extraction efficiency of 800 µg / L of uranium. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Tableau 9.....	83
Figure 32 Effect of the complexing agent on the extraction efficiency of 800 µg / L of uranium. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Table 9.....	85
Figure 33 Impact of the CTAB concentration on the extraction efficiency. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Table 9.....	86
Figure 34 Impact of the pH on the extraction efficiency. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Tableau 9.	88

Figure 35 Impact of the stirring and centrifugation temperature on extraction efficiency. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Tableau 9.	90
Figure 36 Impact of various factors on plutonium uptake : a) H ₂ DEH[MDP] b) Bromate c) TTX-114 (vertical reference line stands at the cmc) d) CTAB e) HNO ₃ molarity n.b.: Other parameters were kept constant at the concentrations presented in Tableau 21.	106
Figure 37 Complete separation scheme of the solutions using cloud point extraction, wet ashing and chromatographic separation.	131
Figure 38 Behaviour of actinides when varying the concentration of a) hydrochloric acid, b) nitric acid, c) bromate, d) H ₂ DEH[MDP], e) CTAB and f) TTX-114 when keeping other concentrations constants. Dashed lines represent the optimized conditions used.	132
Figure 39 Separation yield of actinides for environmental samples.	140
Figure 40 Structure of the (<i>i-pr</i>)-DGA ligand.	159
Figure 41 Influence of various parameters [a) ligand, b) KBrO ₃ , c) nitric acid, d) hydrochloric acid, e) CTAB and f) TTX-114 concentrations] on the extraction of selected REEs with other parameters being kept constant (at the concentration shown in Tableau 35), using nitric acid. The optimal conditions used are represented as a dashed line.	160
Figure 42 a) Influence of various parameters [a) nitric acid, b) hydrochloric acid, c), ligand d) TTX-114 e) KBrO ₃ and f) CTAB concentrations] on the extraction of REEs with other parameters being kept constant (at the concentration shown in Table S4), using nitric acid.	175
Figure 43 Schematic representation of the cloud point extraction approach.	182
Figure 44 Chemical structure of a) N,N,N,N'-iso-propyldiglycolamide (<i>i-pr</i>)DGA and b) N,N,N,N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) used in CPE and SPE (DGA-n), respectively.	185
Figure 45 Statistical analysis of (a) ^{143/145} Nd, (b) ^{147/149} Sm and (c) ^{151/153} Eu isotopic ratios on several samples. Circular symbols and horizontal bars represent mean values S.E.M., respectively. Mean values with similar numbers over represent	

significant differences between means evaluated by one-way ANOVA analysis at a confidence level of 0.05.....	198
Figure 46 Biplot representation of the PCA. Arrows represent eigenvector loadings from the origin to the designated coordinate.....	200

Liste des abréviations utilisées

8-Hq	8-hydroxyquinoline
AMS	<i>Accelerator mass spectrometry</i>
amu	<i>Atomic mass units</i>
BPC	Biphényl polychloré
CE	Capture électronique
cmc	concentration micellaire critique
CMPO.	Octyl (phényl)-N,N-diisobutyl-carbamoylmethyl phosphine oxide
CPE	<i>Cloud point extraction</i> ou extraction au point trouble
CPT	<i>Cloud point temperature</i>
CR,%	<i>Chemical recovery</i>
CTAB	<i>Cethyl trimethyl ammonium bromide</i>
EE,%	<i>Extraction efficiency</i>
DP[PP]	Dipentyl pentylphosphonate
DLLME	<i>Dispersive liquid-liquid micro-extraction</i>
FP	<i>Fission products</i> ou produits de fission
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
H ₂ DEH[MDP]	P,P-di (2-éthylhexyle) de l'acide méthanediphosphonique
HLW	<i>High level waste</i>
ICP-AES	<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i>
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICP-MC-MS	<i>Multicollector Inductively coupled plasma mass spectrometer</i>
ICPMS	<i>Inductively coupled plasma coupled to mass spectrometry</i>
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma coupled to mass spectrometry</i>

ICP-QMS	<i>Inductively coupled plasma quadrupole-based mass spectrometer</i>
ICP-QQQ-MS	<i>Tandem Inductively coupled plasma mass spectrometer</i>
ICP-sfMS	Sector-field <i>Inductively coupled plasma mass spectrometer</i>
Ln	Lanthanide
LLE	<i>Liquid-liquid extraction</i>
LOD	<i>Limit of detection</i>
LOQ	<i>Limit of quantification</i>
LSC	<i>Liquid scintillation counting</i>
m/z	Ratio masse sur charge
MDA	Minimal detectable activity
MW	<i>Microwave</i> ou micro-onde
N.A.	<i>Not available</i>
N.P.	<i>Not provided</i>
NAA	<i>Neutron activation analysis</i> ou analyse par activation neutronique
NIS	<i>Non ionic surfactant</i> ou surfactant non ionique
NTA	<i>Nitroloacetic acid</i>
OE	Oxyde d'éthylène
PAH	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbon</i>
PET	<i>Positron emission tomography</i>
PF	<i>Preconcentration factor</i>
PIPS	<i>Passivated ion-implanted planar Si detector</i>
PMT	Photomultiplication tube
POPOP	1,4-di-(2-(5-phényl oxazolyl))
PPO	1,5-diphényl oxazole

PUREX	<i>Plutonium Uranium Redox Extraction</i>
REE	<i>Rare earth elements</i> ou <i>Éléments de terres rares</i>
SPE	<i>Solid phase extraction</i>
SRP	<i>Surfactant rich phase</i>
TALSPEAK	<i>Trivalent actinide lanthanide separation by phosphorous reagent extraction from aqueous complexes</i>
TEHDGA	<i>N,N,N'N'</i> tetrakis-2-ethylhexyldiglycolamide
TBP	Tributyl phosphate
TIMS	<i>Thermal Ionisation Mass Spectrometer</i>
TTX-100	Triton X-100
TTX-114	Triton X-114

Everything I am not made me everything I am.

- Kanye West

There is nothing noble in being superior to your fellow man; true nobility is being superior to your former self.

- Ernest Hemingway

*À mon papa,
Je te dédie cette thèse.*

Remerciements

Je tiendrais à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'avancement des travaux de cette thèse.

Premièrement, je tiendrais à remercier M Larivière pour le travail acharné et les efforts qu'il a mis pour favoriser l'avancement de ces travaux. J'aimerais vous remercier d'avoir pris le temps et fait le nécessaire pour que je puisse finir malgré la distance. Je tiendrais aussi à vous remercier de m'avoir fait confiance en m'offrant une maîtrise et un doctorat dans votre laboratoire. Je suis très reconnaissant de la latitude que vous m'avez donné lors de mon doctorat ce qui m'a permis de développer mon autonomie, merci. Il m'a aussi fait plaisir et honneur de représenter le Laboratoire de radioécologie dans tous les événements auxquels j'ai participé.

Deuxièmement, j'aimerais aussi remercier les membres du laboratoire sans qui l'expérience du doctorat aurait semblé plus longue et sûrement beaucoup moins motivante. Les discussions m'ont permis d'apprendre beaucoup et de me donner un souffle nouveau lorsque mes résultats de recherche ne semblaient menés nulle part.

Troisièmement, j'aimerais remercier ma famille et celle de ma namoureuse, qui m'a toujours fait sentir comme un des leurs, vos encouragements et votre soutien m'a permis de me dépasser en me motivant à toujours redoubler d'efforts afin d'arriver à atteindre mes objectifs.

Je ne saurais jamais assez remercier ma princesse, Joanie, qui endure mes sauts d'humeur et qui a toujours été là pour m'encourager à continuer et à me dépasser. Je suis extrêmement reconnaissant de tout le soutien que tu m'as donné lors de ces années. J'espère te rendre au moins toutes ces attentions. Depuis bientôt 4 ans que l'on partage notre quotidien, je veux que tu saches que ces moments sont remplis de bonheur et je veux que l'on continue à vivre d'autres petits et grands moments de bonheur ensemble.

Avant-propos

L'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse a été fait à l'Université Laval à Québec sous la direction du professeur Dominic Larivière de 2010 à 2014. Cette thèse comprend cinq articles qui ont tous été écrits et réalisés par l'auteur de cette thèse. La contribution détaillée apportée par chaque auteur est exposée dans les lignes qui suivent.

Le premier article, *Cloud Point Extraction of Uranium using H₂DEH[MDP] in acidic conditions*, a été écrit par l'auteur de cette thèse et publié en 2013 dans *Talanta*. L'auteur de cette thèse est celui qui a écrit la publication, fait le traitement des données et qui a développé les idées. Le travail expérimental a été réalisé en grande partie par l'auteur de cette thèse. Une partie du travail expérimental a été réalisée avec l'aide de stagiaires sous la supervision de l'auteur de l'article, Sabrina Potvin, stagiaire, a contribué au travail expérimental suivi de la stagiaire Laurence Whitty-Léveillé. M. Larivière, en tant que directeur de recherche, a contribué à cet article par ses idées et en effectuant des révisions et corrections exhaustives de son contenu. L'article est présenté intégralement et sans modifications.

Le second article, *Cloud Point Extraction of Plutonium Environmental Matrices Coupled to ICP-MS and Alpha Spectrometry in Highly Acidic Conditions*, a été écrit par l'auteur de cette thèse et publié en 2013 dans *Analytical Chemistry*. L'auteur de cette thèse est celui qui a écrit la publication, fait le traitement des données et qui a développé les idées et concepts originaux découlant de ces travaux. Le travail expérimental a été réalisé en grande partie par l'auteur de cette thèse. Les travaux préliminaires ayant mené au contenu de l'article ont été effectués par Laurence Whitty Léveillé, stagiaire, sous la supervision de l'auteur de cette thèse. M. Larivière, en tant que directeur de recherche, a contribué à cet article par ses idées et en effectuant une révision et correction exhaustive de son contenu. L'article est présenté intégralement et sans modifications.

Le troisième article, *Gross Actinide Preconcentration using Phosphonate-Based Ligand and Cloud Point Extraction*, a été écrit par l'auteur de cette thèse et sera soumis en 2015 dans Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. L'auteur de l'article a été le responsable du traitement des données, de l'exécution des manipulations, du développement des concepts originaux découlant des travaux présentés et de l'écriture du manuscrit. Toutefois, quelques manipulations ont été effectuées par Julien Légaré Lavergne, stagiaire. M. Larivière, en tant que directeur de thèse, a contribué à cet article par ses corrections et par les idées proposées afin d'en relever le contenu. L'article est présenté intégralement et sans modifications.

Le quatrième article, *Application of DGA analogues on the cloud point extraction of Rare earth elements in environmental matrices*, a été écrit par l'auteur de cette thèse et publié en 2014 dans Analytical Methods. L'auteur de l'article a été le responsable du traitement des données, de l'exécution des manipulations, du développement des concepts originaux découlant des travaux présentés et de l'écriture du manuscrit. M. Larivière, en tant que directeur de thèse, a contribué à cet article par ses corrections et par les idées proposées afin d'en relever le contenu. L'article est présenté intégralement et sans modifications.

Le cinquième article, *Isotopic signature of selected lanthanides for nuclear activities profiling using cloud point extraction and ICP-QQQ-MS*, a été écrit par l'auteur de cette thèse et a été soumis en 2015 dans Environmental Science & Technology. L'auteur de l'article a été le responsable du traitement des données avec Pablo Jorge Lebed, stagiaire post-doctoral, de l'exécution des manipulations, du développement des concepts originaux découlant des travaux présentés et de l'écriture du manuscrit. M. Larivière, en tant que directeur de thèse, a contribué à cet article par ses corrections et par les idées proposées afin d'en relever le contenu. L'article est présenté intégralement et sans modifications.

1. Introduction

L'exploitation nucléaire a permis à l'humanité de générer plus d'énergie et de limiter ses émissions atmosphériques, les gaz à effet de serre¹, complétant les sources d'énergie actuelles. Cette énergie a l'avantage de pouvoir être déplacée et ainsi d'être produite près des grands centres afin de minimiser les pertes en raison de la résistance des fils électriques sur les longues distances. Cependant, des risques d'incidents et d'accidents liés à l'exploitation de ce type d'énergie rendant nécessaire le contrôle strict des infrastructures nucléaires afin de limiter les possibilités de déversement. De plus, l'exploitation de ces infrastructures résulte en la production de déchets, qui ne sont pas exempts de contaminations possibles de l'environnement et du biote, étant donné la présence d'une variété d'éléments produits grâce à l'activation neutronique et à la fission du noyau de certains éléments. De plus, après l'exploitation du matériel fissile dans le combustible, il en reste tout de même une quantité importante. Par la suite, le combustible subit une phase de décroissance dans les piscines où son activité peut être réduite. Toutefois, en réponse à un mal fonctionnement d'un réacteur, des contaminants radioactifs pourront être libérés dans l'environnement et se verront dispersés selon leurs mobilités respectives.

La détermination de la composition dans l'environnement de produits de désintégration et des produits d'activation permet de connaître leur dispersion ainsi que l'impact anthropique de l'industrie nucléaire sur l'environnement. De plus, les étapes d'isolation de l'uranium naturel du restant du minerai peuvent engendrer la dissémination des produits de filiation de ce dernier, produits ayant tous des temps de demi-vie plus courts, donc un potentiel radiologique relativement plus important. Il est donc essentiel d'être en mesure de démontrer l'impact que ceux-ci ont sur l'environnement en démontrant leur présence et en les quantifiant.

Les produits de filiation et de fission sont présents dans l'environnement en très faible concentration, à l'état d'ultratraces. Ainsi, des techniques permettant de détecter de très faibles concentrations dans l'environnement doivent être

développées. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de pointe ayant des limites de détection très faibles et d'utiliser des méthodes de préparation d'échantillons compatibles avec celles-ci. De plus, ces méthodes peuvent être améliorées afin d'augmenter la sensibilité expérimentale, conséquence d'une diminution des limites de quantification des méthodes, en préconcentrant l'échantillon pour augmenter la concentration des éléments trouvés en ultratrace pour ainsi rendre leurs détections plus aisées. De plus, les techniques de préparation d'échantillons doivent être sélectives afin de minimiser les interférences engendrées par les composantes de la matrice pouvant limiter les capacités analytiques de l'approche de détection. Donc, des développements analytiques devraient être faits dans ce sens afin de combler toutes ces attentes, soit l'amélioration de la sensibilité et de la sélectivité et, ainsi, permettre une détection efficace dans l'environnement.

2. Propriétés chimiques, physiques et biologiques des actinides et de leurs produits de fission

L'étude et la quantification des actinides dans l'environnement sont importantes puisque ces éléments sont tous radioactifs et témoignent de la présence et de l'influence de l'humanité sur l'environnement. Les deux actinides les plus abondants dans l'environnement sont le thorium et l'uranium. Ces derniers sont présents dans la croûte terrestre à des teneurs moyennes respectives de 6 et 2-4 ppm.² Bien qu'essentiellement de nature anthropique, le neptunium et le plutonium se retrouvent naturellement dans certaines mines uranifères fortement concentrées. Leurs présences résultent de l'activation neutronique de l'uranium par des particules cosmiques.³ De plus, grâce à des instruments sensibles, comme l'AMS (Accelerator mass spectrometer),⁴ qui sera expliqué plus tard dans cette thèse, il a été possible de détecter à l'état d'infimes traces du ^{244}Pu , un radionucléide ayant un temps de demi-vie de $8,26 \times 10^7$ a.⁵ Étant donnée le court temps de demi-vie du ^{244}Pu par rapport à celui de la formation de la Terre, deux hypothèses peuvent expliquer sa détection : une contamination cosmique d'un astéroïde exposé à une supernova ou encore des retombées des essais nucléaires lointains.¹ Toutefois, dans le cas de retombées d'essais nucléaires, cette hypothèse est à rejeter puisque bien que le ^{244}Pu puisse avoir été formé par l'activation neutronique du combustible, d'autres isotopes de plutonium auraient été détectés. En ce qui concerne les autres éléments transuraniens, aucun de ceux-ci ne se retrouve dans l'environnement naturellement et leur présence démontre clairement l'impact de l'humanité sur l'environnement.

L'intérêt de la détermination des actinides ne repose pas seulement sur la détermination de l'impact de l'humanité sur l'environnement, mais également au fait que ces éléments sont radioactifs et, donc, qu'un risque sanitaire non négligeable est possible s'ils sont ingérés ou inhalés par un individu.

2.1. Les propriétés radioactives

2.1.1. L'instabilité des noyaux

L'émission de radiation par les éléments radioactifs résulte de l'instabilité de leur noyau. Cette instabilité est inhérente à un mauvais pairage des protons et des neutrons dans le noyau. Ainsi, il a été remarqué que les atomes avec des nombres pairs de protons et de neutrons sont notablement plus stables. En effet, ceux-ci représentent 60% des isotopes stables.¹ La portion restante est divisée de manière égale entre les isotopes à nombre de protons impairs et de neutrons pairs et les isotopes à nombre de protons impairs et nombre de neutrons pairs. Seulement cinq isotopes stables ont un nombre de protons et de neutrons impairs confirmant l'importance du pairage des protons et des neutrons dans l'évaluation de la stabilité nucléaire. De plus, il est notoire que les éléments avec des nombres pairs de protons ont beaucoup plus d'isotopes stables alors que les éléments avec un nombre de protons impair ont généralement un seul isotope stable.¹

Le rapport entre les protons et les neutrons est aussi très important puisqu'il permet de distancer les protons à l'intérieur du noyau afin de minimiser leurs répulsions provoquées par les charges. Pour les éléments de faible Z , le rapport du nombre de protons et de neutrons est environ de 1 alors que celui des éléments avec des Z plus élevés, comme c'est le cas pour les lanthanides et les actinides, est plus près de 1,5. Cependant, des rapports distants de ces valeurs ont été démontrés comme étant stables grâce à la présence de nombres magiques. Ces nombres magiques sont explicables par la formation d'un noyau parfaitement sphérique à ces valeurs permettant une meilleure stabilisation du rapport de nucléons qui autrement seraient instables. Un des exemples les plus notables de cette stabilisation est le ^{48}Ca qui est très distancé de la courbe de tendance décrivant le rapport proton/neutron. (Figure 1) Ainsi, cet isotope est considéré comme stable, car un temps de demi-vie plus grand que l'âge de l'univers, soit $1,9 \times 10^{19}$ a, lui est associé. Toutefois, à cause de sa grande proportion de neutrons celui-ci devrait être instable, mais une stabilisation supplémentaire est apportée

par le nombre magique 48. Plusieurs autres isotopes obtiennent une plus grande stabilité grâce à ce processus de stabilisation.

En plus du rapport proton/neutron, un autre paramètre diminue grandement la stabilité des éléments, soit le nombre total de nucléons. En effet, le nombre de nucléons influence la stabilité puisque les éléments très lourds ($Z=84$), même s'ils ont une proportion acceptable de neutrons et de protons, vont néanmoins tendre vers la formation d'isotopes d'éléments plus légers. Toutefois, certains de ces éléments sont suffisamment stables (à l'échelle géologique) pour ne pas avoir totalement été désintégrés depuis la formation de l'univers. C'est le cas de plusieurs isotopes de l'uranium (^{238}U , ^{235}U , ^{234}U) et du thorium (^{232}Th) qui sont tous instables, mais qui possèdent toutefois des temps de demi-vie suffisamment longs pour que ceux-ci soient encore présents dans l'environnement en quantité notable. La présence d'un isotope de plutonium, ^{244}Pu , avec un temps de demi-vie de $8,26 \times 10^7$ a, a aussi été prouvée grâce à des techniques de mesure de haute précision. De surcroît, le fait que cet isotope particulier de plutonium n'est pas produit lors d'essais nucléaires, limite la contribution possible de l'humain à cet isotope et confirme, par conséquent, la formation de celui-ci par des processus stellaires.

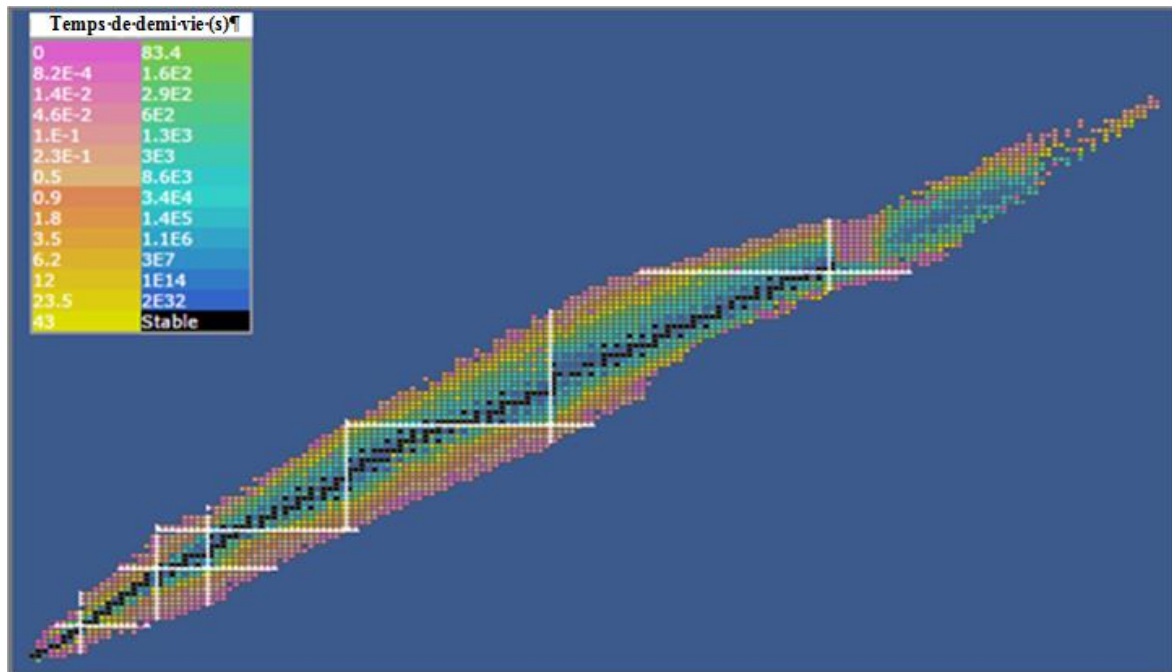


Figure 1 : Diagramme de stabilité nucléaire selon le rapport entre les protons et les neutrons⁶

2.2. Processus de désintégrations

Afin d'augmenter la stabilité des noyaux, différents processus de désintégrations sont possibles pour tendre vers des noyaux plus stables. Ces processus permettent de modifier le rapport protons/neutrons afin de diminuer l'excès d'un par rapport à l'autre ou encore de diminuer tout simplement le nombre de nucléons présents dans le noyau. Dans beaucoup de cas, plusieurs processus de désintégration sont associés à un même isotope. Toutefois, ces processus ont un rapport défini qui permet de confirmer la nature d'un élément par différentes techniques ou en observant différentes régions du spectre (voir Figure 2). Le nombre de désintégrations est quantifié selon le système international par l'unité Becquerel (Bq) qui correspond à un réarrangement nucléaire par seconde. Toutefois, ailleurs dans le monde certaines valeurs peuvent être reportées en Curies, Ci ou plus généralement en μCi , puisque l'unité représente une quantité élevée de rayonnement ($1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$). Cette unité correspond à l'activité d'un gramme de ^{226}Ra selon le temps de demi-vie estimé par Marie et Pierre Curie.¹

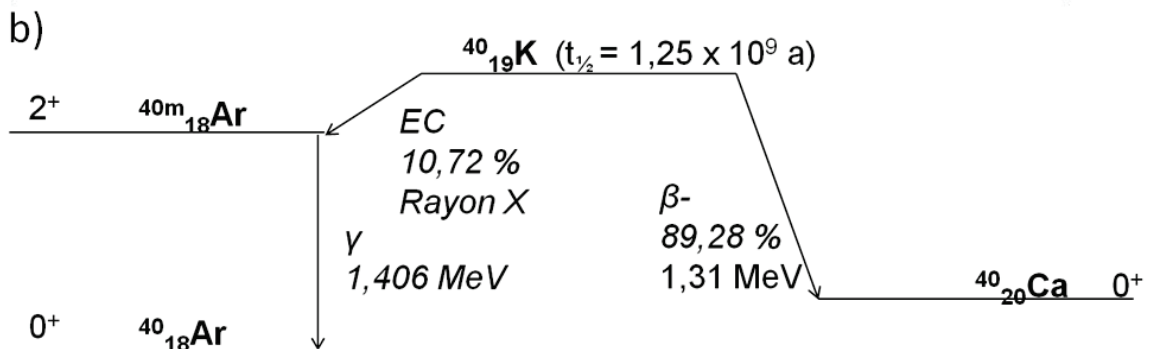
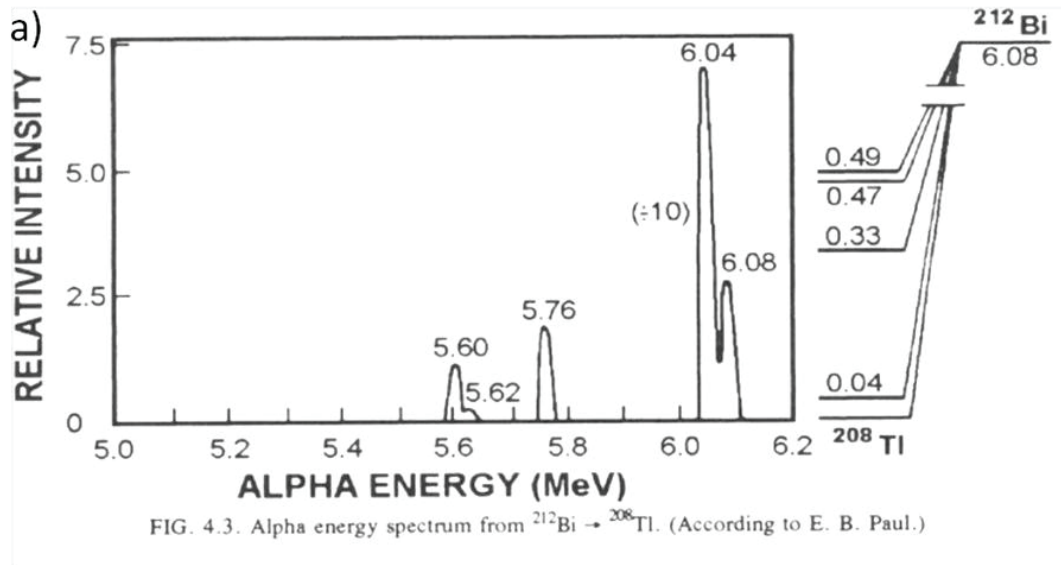


Figure 2 a) Schéma de désintégration du ^{212}Bi vers le ^{208}Tl , montrant les différents niveaux énergétiques du ^{208}Tl . (tiré de Choppin *et al.*)¹ b) Schéma de désintégration du ^{40}K selon la désintégration par capture électronique (EC) et β^- .⁶

Ainsi, ces unités permettent de mesurer le nombre de désintégrations selon les différents modes soient : l'émission d'une particule alpha, l'émission d'une ou plusieurs particules bêta, l'émission d'un rayonnement γ , l'émission d'un élément plus léger (*cluster decay*) et la capture d'électron. Il existe plusieurs types de désintégrations, toutefois pour les besoins de cette thèse, uniquement les modes de désintégrations pertinents seront détaillés.

2.2.1. Émission d'une particule alpha

L'émission d'une particule alpha est très commune dans le cas des actinides et des isotopes à haut nombre de nucléons puisque cette émission permet de

rapidement faire diminuer le nombre de nucléons dans un noyau. Ainsi, l'émission d'une particule alpha, composée d'un noyau d'hélium doublement chargé [${}^4_2\text{He}^{2+}$], permet de réduire la masse du radionucléide de 4 réduisant de manière considérable la masse du noyau. Les particules- α se caractérisent par une énergie cinétique élevée qui leur confèrent un potentiel ionisant élevé (typiquement de l'ordre de 3 à 6 MeV). Toutefois, cette particule a une masse élevée, ce qui se traduit par une augmentation des interactions avec transfert d'énergie avec la matière avoisinante diminuant grandement la distance de pénétration. En effet, à des fins de radioprotection, il est supposé que les particules alpha sont en majorité bloquées par une feuille de papier ou par la couche de peau morte (voir Figure 3). Ainsi, le plus grand risque encouru par un individu se retrouve lorsque ces émetteurs sont inhalés ou ingérés étant donné que les tissus des systèmes respiratoires et gastro-intestinaux se retrouvent à des distances inférieures à la distance de pénétration de la radiation ionisante, favorisant les interactions entre le milieu cellulaire et le noyau radioactif.⁷ Par exemple, des particules aéroportées d'actinides ont causé une exposition chez des travailleurs contaminés à la centrale Bruce Power.⁸ Cette contamination a forcé la mise en œuvre de moyens de prévention supplémentaires pour la radioprotection des employés de cette centrale nucléaire. Ainsi, plusieurs méthodes de mesure dans les fluides corporels sont amenées à être développées dans les prochaines années afin d'assurer une évolution adéquate des doses reçues par les travailleurs. De plus, une autre voie d'exposition possible pour les travailleurs est le contact direct avec la peau pouvant également induire des risques pour la santé.⁹ Une absorption aussi peut être faite par le travailleur si celui-ci a une lésion corporelle éliminant ainsi la barrière cutanée. Dans ces cas, aussi, le développement de méthodes efficaces permettant l'analyse des radionucléides dans le corps humain permettrait de procéder efficacement à la détermination des doses encourues par les travailleurs.

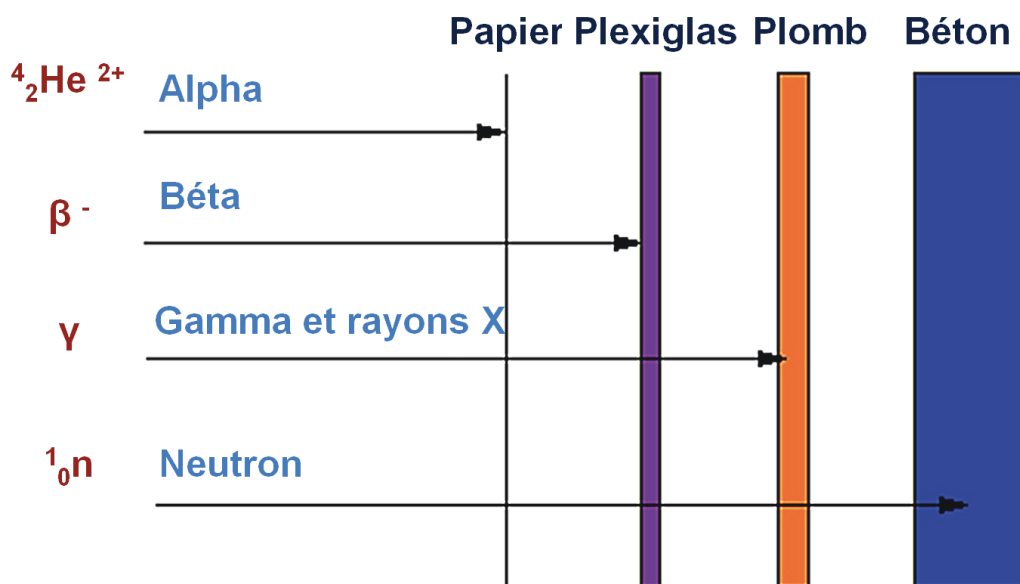


Figure 3 Pouvoir pénétrant de la radiation.¹⁰

2.2.2. Émission d'un rayonnement bêta

Le rayonnement bêta correspond à l'émission d'un électron dans le cas d'une désintégration de type β^- et d'un positron dans le celui d'une désintégration de type β^+ . Les particules β^- sont émises à des énergies de l'ordre du keV (e.g. 18 keV dans le cas du tritium) jusqu'au MeV pour ceux plus énergétiques. Les particules- β^- sont émises lors de la conversion de neutrons en protons. Ce réarrangement nucléaire réduit le rapport neutrons/protons permettant ainsi de se rapprocher de la zone de stabilité nucléaire. Notons que dans ce type de réarrangement, le nombre de nucléons demeure inchangé. Dans le cas de la radiation β^+ , un positron est émis lors de la conversion d'un proton en un neutron afin d'augmenter le rapport neutrons/protons et de se rapprocher de la zone de stabilité. Ce réarrangement s'accompagne également de l'émission d'antineutrinos qui permet de conserver le moment angulaire (spin). Ce type de radiation est émis par le ${}^{18}\text{F}$ pour former de l' ${}^{18}\text{O}$ stable et est utilisé en imagerie biomédicale pour imager les tumeurs (PET (*positron emission tomography*) scan).¹¹ Toutefois, ce type de radiation n'est pas très nocive par elle-même puisque les positrons émis ont une très faible distance

de parcours dans l'environnement étant donné qu'ils réagissent promptement avec les électrons pour procéder à l'annihilation du positron à cause de la réaction matière-antimatière.¹¹ Cette annihilation est suivie de l'émission de deux rayons de même énergie à 180° l'un de l'autre. Ainsi, c'est plutôt cette radiation qui est possiblement dommageable pour les êtres vivants et c'est cette radiation qui est utilisée pour l'imagerie dans le PET scan. Dans le cas de l'émission d'un positron, une autre méthode de désintégration est toujours possible soit la capture d'un électron puisque ces deux modes de désintégration permettent de diminuer le rapport proton/neutron. Cette désintégration correspond à la réaction par laquelle un proton se transforme en neutron par l'interception d'un électron.¹

L'émission du rayonnement β^- , contrairement à celle d'une particule alpha, n'est pas négligeable même si celle-ci se produit à l'extérieur de l'être humain. En effet, ce type de rayonnement a une capacité de pénétration beaucoup plus importante qu'une particule- α . En fait, une particule bêta de haute énergie peut traverser la peau et affecter les organes internes en ionisant principalement des molécules d'eau sur son chemin.¹²

Pour retrouver quel élément est le plus stable pour une masse précise, il existe des graphiques décrivant les états énergétiques de base de divers isotopes d'éléments ayant la même masse en fonction de leur nombre de protons Z (Figure 4). Ces graphiques sont les résultats de relations semi-empiriques. En effet, il est possible d'expliquer l'absence d'isotopes stables pour le Pm. Dans le cas de l'isobare 146, le ^{146}Nd et ^{146}Sm sont tous deux plus stables que le ^{146}Pm . Subséquemment, afin de générer ces deux isotopes plus stables, le ^{146}Pm va subir une capture de l'électron ou émettre une particule β^- . Ce même type de graphique peut aussi être utilisé pour décrire l'absence d'isotopes stables du Tc. Toutefois, dans le cas présent, le cas du Pm est d'intérêt puisque celui-ci est présent dans les produits de fission d' ^{235}U et ^{239}Pu .¹³ Par conséquent, la découverte de Pm dans des échantillons environnementaux montre d'une manière irréfutable la présence de produits de fission. Toutefois, il est ardu de faire la détermination de ceux-ci étant donné qu'il y a plusieurs interférences majeures dans les autres méthodes

d'analyse qui seront détaillées plus tard dans la partie méthode d'analyse (section 3). Par suite, des méthodes seront mises à l'épreuve afin de prouver l'existence de matériaux de fission comme le Pm dans des échantillons environnementaux. Ce type de graphique permet aussi de déterminer l'isotope le plus stable qui sera formé après la fission d'un élément. En effet, les tableaux donnant les produits de fission montrent l'isotope formé même si celui-ci est instable. Donc, pour savoir quel est l'élément qui sera formé ultimement, il est nécessaire de se référer à ces graphiques.

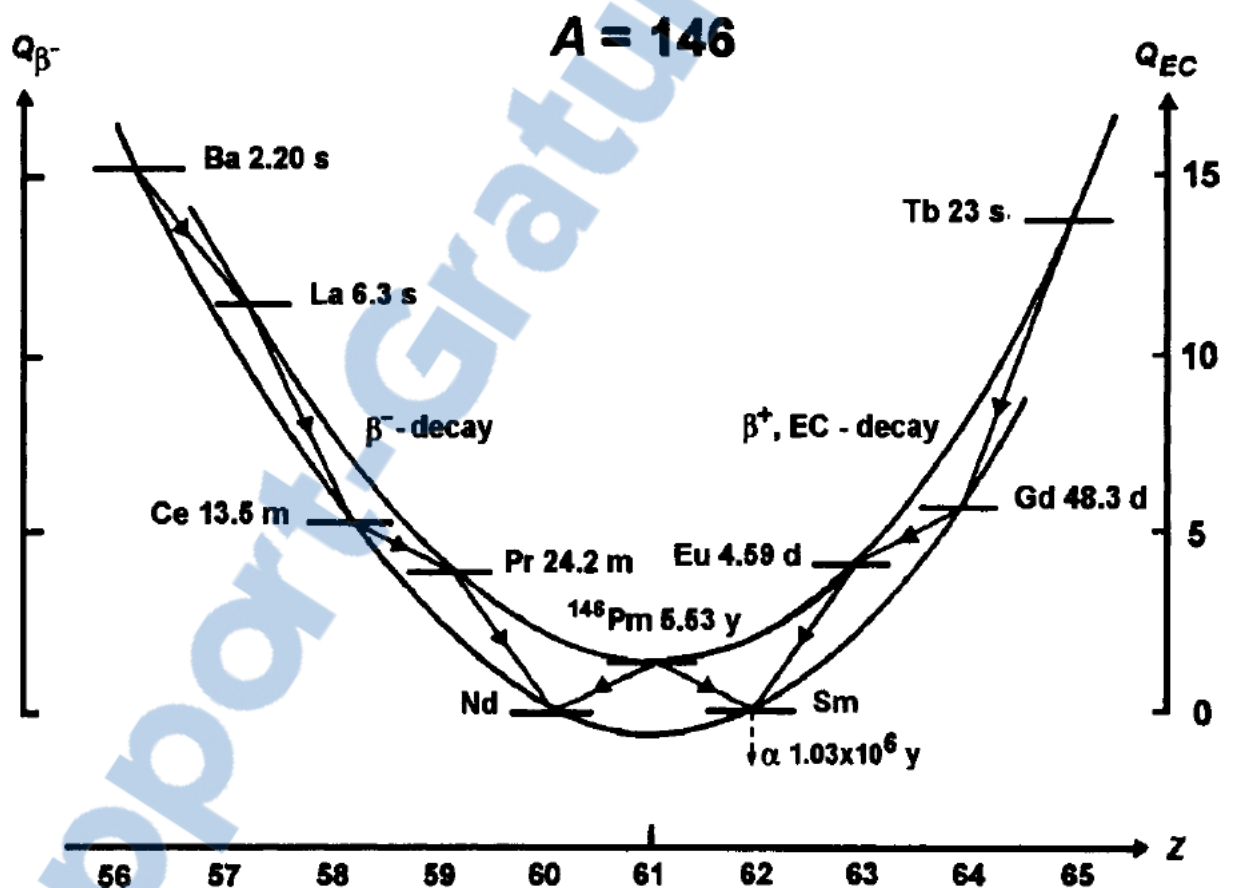


Figure 4 Stabilité énergétique de l'isobare 146. ¹

2.2.3. Émission d'un rayonnement gamma.

Le rayonnement gamma (γ) diffère des autres rayonnements vus précédemment sur deux aspects. Premièrement, son émission ne perturbe pas le rapport neutrons/protons, donc il ne rapproche pas l'isotope de la zone de stabilité des éléments en termes de rapport protons/neutrons. Deuxièmement, il diffère des

deux autres types de radiation par le fait qu'il n'est pas composé de matière. En effet, il est composé de photons de hautes énergies (Figure 5). Ces photons permettent à l'isotope de libérer le surplus énergétique laissé après un réarrangement nucléaire de type α ou β .

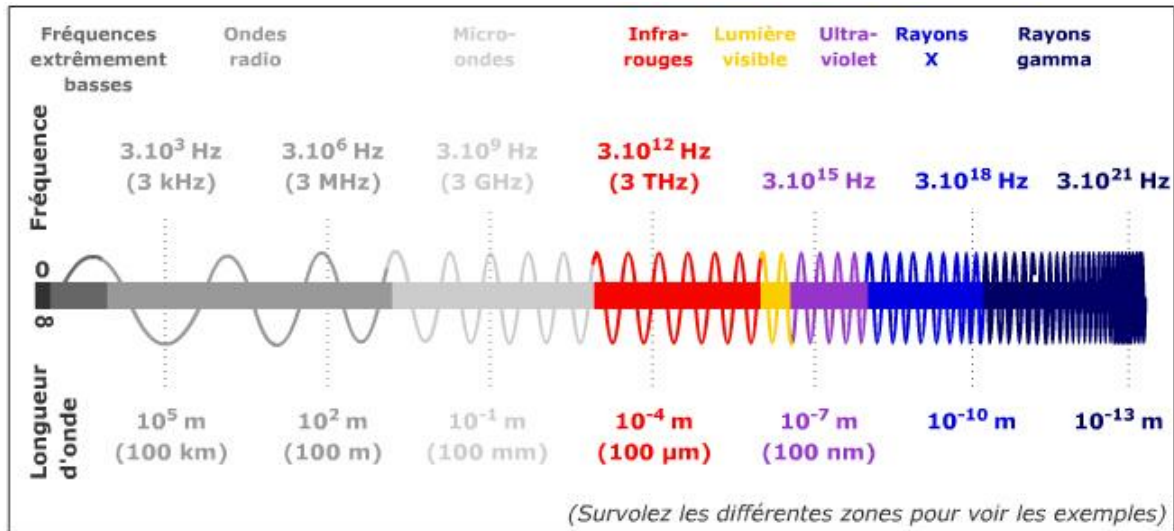


Figure 5 Spectre de la radiation électromagnétique ¹⁴

Ce rayonnement composé de photons de hautes énergies, donc à courte longueur d'onde, est caractéristique d'un changement à l'intérieur du noyau d'un élément. Ainsi, l'émission d'un rayon γ peut être associée à l'émission d'un rayonnement alpha ou bêta lorsqu'un surplus d'énergie doit être libéré (c.-à-d. lors de la relaxation d'un isotope métastable vers un isotope stable (voir Figure 2). Lors de ces événements, des rayons γ sont émis à des intensités relatives et à des énergies précises. Il est ensuite possible, connaissant les rapports d'émission précis des transitions, de déterminer l'isotope ayant émis ce rayonnement. De plus, les raies émises par ce type de transitions sont fines ce qui limite les interférences lors de leur détermination et permet ainsi une détermination précise et fiable des radioéléments en présence. Toutefois, étant donné qu'il y a plusieurs transitions par radioéléments, il est parfois difficile de procéder à l'assignation des bandes dans des matériaux avec de fortes teneurs en radionucléides (c.-à-d. dans le cas de déchets à haute teneur (HLW ou *high level waste*)). De plus, dans le cas des

actinides bien qu'il y ait des rayons γ qui soit émis lors de leurs désintégration de certains de ceux-ci, le rayonnement est généralement de faible intensité et situé à de très faibles énergies ce qui rend les actinides susceptibles à des interférences instrumentales, lors de l'analyse des rayons γ .

2.2.4. Émission de neutrons

L'émission de neutrons peut survenir dans quelques cas principalement lors de la fission spontanée des isotopes fissibles ou lors de réaction de fission en chaîne. Elle peut aussi survenir dans le cas de particules α interagissant avec un matériel permettant des réactions de type (α, n) .¹⁵ Ce type de radiation n'est pas ionisant en soi, toutefois les neutrons émis peuvent être absorbés par des éléments avec de hautes sections efficaces. Ainsi, il y aura donc formation de produits d'activation, dont plusieurs instables du point de vue nucléaire et résultant éventuellement en l'émission de rayonnements ionisants.

Ce type de réaction est utilisé pour l'analyse par activation neutronique (NAA ou *neutron activation analysis*). Ce type d'instrument d'analyse est fréquemment utilisé dans l'analyse des lanthanides puisque ceux-ci ont une grande section efficace d'absorption des neutrons. Ce type de réaction est fréquent dans un réacteur nucléaire parce que les désintégrations de type fission produisent un flux de neutrons important, engendrant une grande quantité de produits d'activation ou de fission selon le type de réarrangement accompagnant l'absorption du neutron dans le noyau.¹⁶ C'est d'ailleurs par activation neutronique séquentielle que des isotopes d'éléments transuraniens tels que le Pu, Np, et Am sont formés à l'intérieur des réacteurs nucléaires (Figure 6).¹⁷ Il est à noter que les isotopes produits par la fission et l'activation sont responsables de la majorité du rayonnement à la sortie du combustible du réacteur.



séparation, rendre la purification d'un élément difficile. De plus, il est aussi possible d'être confronté à certains états d'oxydation instables dans certains milieux. Par exemple, des réactions de dismutations peuvent avoir lieu dans certaines conditions. Ainsi, le Pu^{5+} en solution acide va se dismuter pour former du Pu^{4+} et PuO_2^{2+} . Cette dismutation du Pu^{5+} est problématique d'un point de vue radiochimique puisque la majorité des voies de réduction du Pu^{4+} en PuO_2^{2+} nécessite la formation de l'état d'oxydation intermédiaire Pu^{5+} . Dans le cas du Pu, l'utilisation de nitrite de sodium permet de minimiser cette voie réactionnelle.¹⁹ Il est facile d'expliquer la chimie des actinides en milieu aqueux à l'aide d'un diagramme de Pourbaix. Ces diagrammes mettent en lien les conditions d'oxydoréduction du milieu avec le pH et permettent d'illustrer clairement la spéciation des actinides (Figure 7).²⁰

Dans le cas des lanthanides (Ln), ils montrent un caractère d'oxydoréduction très homogène en solution aqueuse. En effet, ceux-ci sont majoritairement sous l'état d'oxydation +3. Il existe néanmoins quelques exceptions sont possibles à cette règle. Le cérium peut former Ce^{4+} en milieu fortement acide et oxydant. Toutefois, cet état d'oxydation est stable sur une plage de pH et une plage de potentiel très limitées et n'est pas stable thermodynamiquement. Cependant, il est stabilisé cinétiquement et par son insolubilité.²⁰ À l'opposé, dans des conditions fortement réductrices, il est possible de former des lanthanides ayant comme état d'oxydation Ln^{+2} . Ces degrés d'oxydation sont également instables en milieu aqueux puisqu'ils sont d'excellents réducteurs qui réagiront avec les molécules d'eau avoisinantes. Toutefois, ils sont cinétiquement observables comme dans le cas du Sm^{+2} , Eu^{2+} et de Yb^{2+} .²⁰ Ces états sont instables en milieu aqueux, mais peuvent être utilisés en chimie organique dans des perspectives de catalyse.²¹ Dans le but de mieux expliquer la chimie des lanthanides en phase aqueuse, les diagrammes de Pourbaix de plusieurs de ces éléments sont présentés (Figure 8). Cette chimie est importante étant donné que ces éléments forment une fraction non négligeable des produits de fission.

La chimie de lanthanides n'est cependant pas uniquement dépendante de leurs comportements tels qu'illustrés dans les digrammes de Pourbaix (Figure 8). Le comportement des éléments est également dépendant de leurs affinités pour certains ligands ou ions permettant la formation des complexes et de sels. La formation de complexes avec les actinides et les lanthanides sera abordée dans une section suivante (section 5). La formation de sels insolubles (précipité) par des ions autres que les hydroxydes ne sera pas couverte dans cette thèse puisqu'elle n'est pas utilisée à des fins extractives. Seulement la co-précipitation, formation d'un sel insoluble pour l'analyse, sera utilisée. Les diagrammes de Pourbaix sont nécessaires à la compréhension de la chimie des éléments visés parce que ces diagrammes montrent l'espèce en présence en solution. Ainsi, il est possible de déterminer quel est le potentiel de celle-ci à se complexer. De plus, selon l'espèce en solution, le pH et le potentiel en solution, il est possible de déterminer si un ligand aura une affinité particulière avec l'ion visé. Par exemple, certains ligands ont une affinité particulière envers les actinides trivalent. Donc, en se retrouvant en milieu extrêmement réducteur, il est possible de former des espèces dont l'état d'oxydation est III et de favoriser la complexation de cette espèce par le ligand. Cette stratégie a été utilisée précédemment pour l'extraction du Np^{3+} en milieu HCl avec un réducteur fort (Cr métallique) permettant l'obtention de l'état d'oxydation instable dans l'eau ce qui a permis l'extraction du Np avec un ligand DGA (diglycolamide).²² Ce ligand a une grande affinité avec les lanthanides et actinides +3 ce qui a permis de contourner certains problèmes de séparation dans un protocole de séparation environnementale.²³ De ce fait, cette connaissance des états d'oxydation en milieu d'extraction est importante afin de connaître les espèces en solution et d'utiliser les agents d'extraction appropriés afin d'obtenir de meilleures capacités d'extraction. Plus tard, cette analyse sera effectuée pour déterminer les degrés d'oxydation du plutonium dans les conditions de l'extraction au point trouble. Ainsi, en utilisant un système connu pour son affinité envers le Pu^{4+} , il sera possible de déterminer l'état d'oxydation du Pu formé dans le système d'extraction. Cette méthode peut être utilisée lorsqu'il est impossible d'appliquer les

techniques spectrométriques et électrochimiques pour déterminer l'état d'oxydation d'un ion.

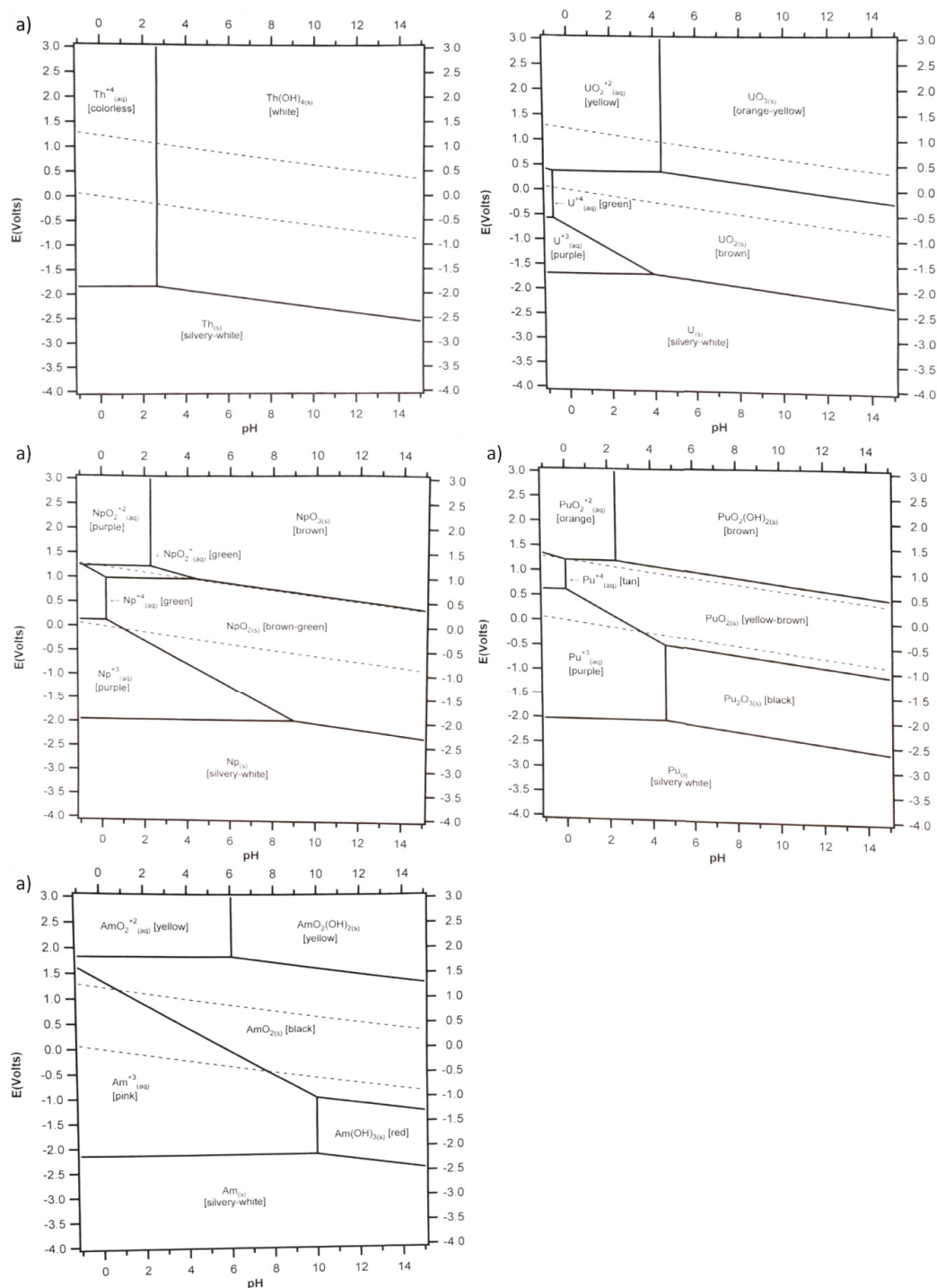


Figure 7 Diagrammes ²⁰ de Pourbaix de différents éléments de la famille des actinides a) Th, b) U, c) Np, d) Pu et e) Am

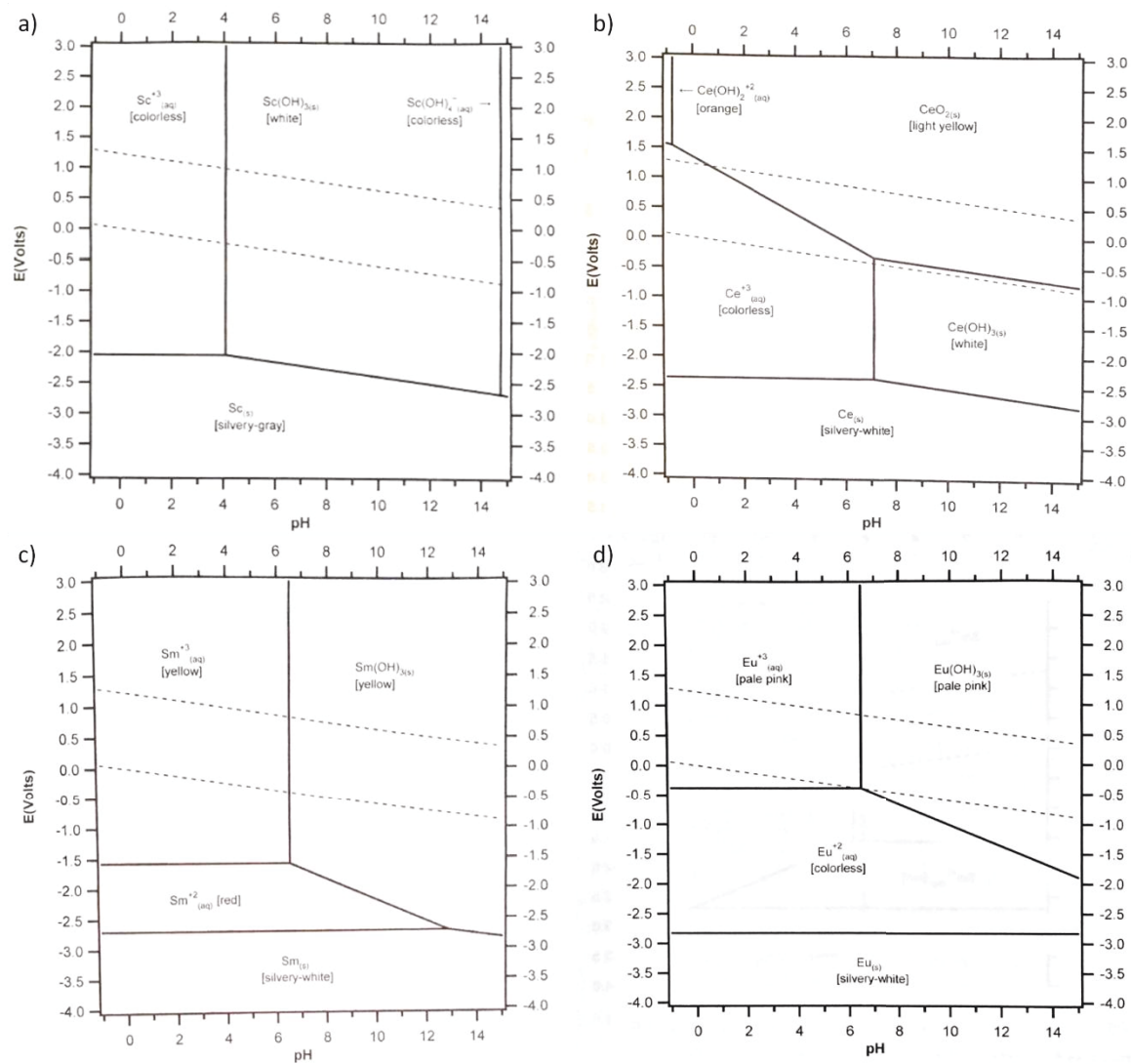


Figure 8 Diagrammes²⁰ de Pourbaix de différents éléments de la famille des terres rares a) Sc, b) Ce, c) Sm et d) Eu

2.2.6. Propriétés isotopiques des actinides et des matériaux de fission

Dans l'environnement, les actinides et les produits de fission sont retrouvés en faible quantité. Dans le cas des actinides primordiaux, seulement de faibles quantités d'uranium et de thorium sont présentes dans l'environnement tout comme leurs produits de désintégration (voir Tableau 1 et Figure 9). Ces actinides sont trouvés à des rapports prédéfinis, certains rapports isotopiques sont modifiés par le fractionnement isotopique dans l'environnement. Par exemple, l'uranium dans le grès peut subir une lixiviation lente, cette réaction sera plus rapide pour ^{234}U que pour ^{238}U . Toutefois, dans la majorité des cas, les rapports isotopiques sont déterminés par les rapports de formation des procédés cosmiques. Ce qui se retrouve sur terre est une décroissance des éléments formés lors de la genèse des éléments.

Les rapports isotopiques des matériaux de fission ont aussi pu être affectés par l'activité nucléaire de l'humanité (Figure 10). Dans la majorité des cas, les matériaux de fissions représentent des éléments présents dans l'environnement plus léger que l'uranium. Même dans le cas où les éléments produits par la fission de l'uranium ne sont pas présent dans l'environnement (Tc ou Pm), ceux-ci vont décroître pour former des éléments stables. Ces isotopes stables ne seront pas formés avec exactement les mêmes rapports que ceux normalement présents dans l'environnement. Donc, ils vont laisser une signature isotopique différente, c'est cette dernière qui permet de déterminer la présence de produits de fission dans l'environnement. Par exemple, la signature isotopique du Nd a été utilisée par le passé pour déterminer la présence de fission pour le réacteur naturel d'Oklo où la fission avait eu lieu des millions d'années auparavant.²⁴ Ces rapports isotopiques étaient très différents de ceux normalement présents dans l'environnement et la seule explication possible restante était qu'il y avait eu la présence d'un réacteur naturel en raison de la haute concentration du minerai en uranium et que le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ présent à l'époque du réacteur permettait de soutenir la fission avec comme modérateur de l'eau légère. Ces rapports sont différents puisque le processus de fission et le processus de nucléosynthèse sont uniques et entraînent certaines disparités étant donné que les mécanismes

diffèrent, engendrant ainsi la formation de certains éléments et isotopes par rapport à certains autres.

Tableau 1 Émission des actinides et origine de leur présence dans l'environnement¹

Élément	Isotope	Temps de demi-vie	Origine	Abondance relative
Th	230	$7,54 \times 10^4 \text{a}$	Environnementale	trace
	232	$1,405 \times 10^{11} \text{a}$	Environnementale	1
U	234	$2,46 \times 10^5 \text{a}$	Environnementale	0,000054(5)
	235	$7,04 \times 10^8$	Environnementale	0,007204(6)
	236	$2,34 \times 10^7 \text{a}$	Anthropique	-
	238	$4,468 \times 10^9 \text{a}$	Environnementale	0,992742(10)
Np	237	$2,14 \times 10^6 \text{a}$	Anthropique	-
Pu	238	87,74 a	Anthropique	-
	239	$2,41 \times 10^4 \text{a}$	Anthropique	-
	240	$6,56 \times 10^3 \text{a}$	Anthropique	-
	241	14,4 a	Anthropique	-
	242	$3,73 \times 10^5 \text{a}$	Anthropique	-
	244	$8 \times 10^7 \text{a}$	Environnementale	Trace ⁵
Am	241	432 a	Anthropique	-

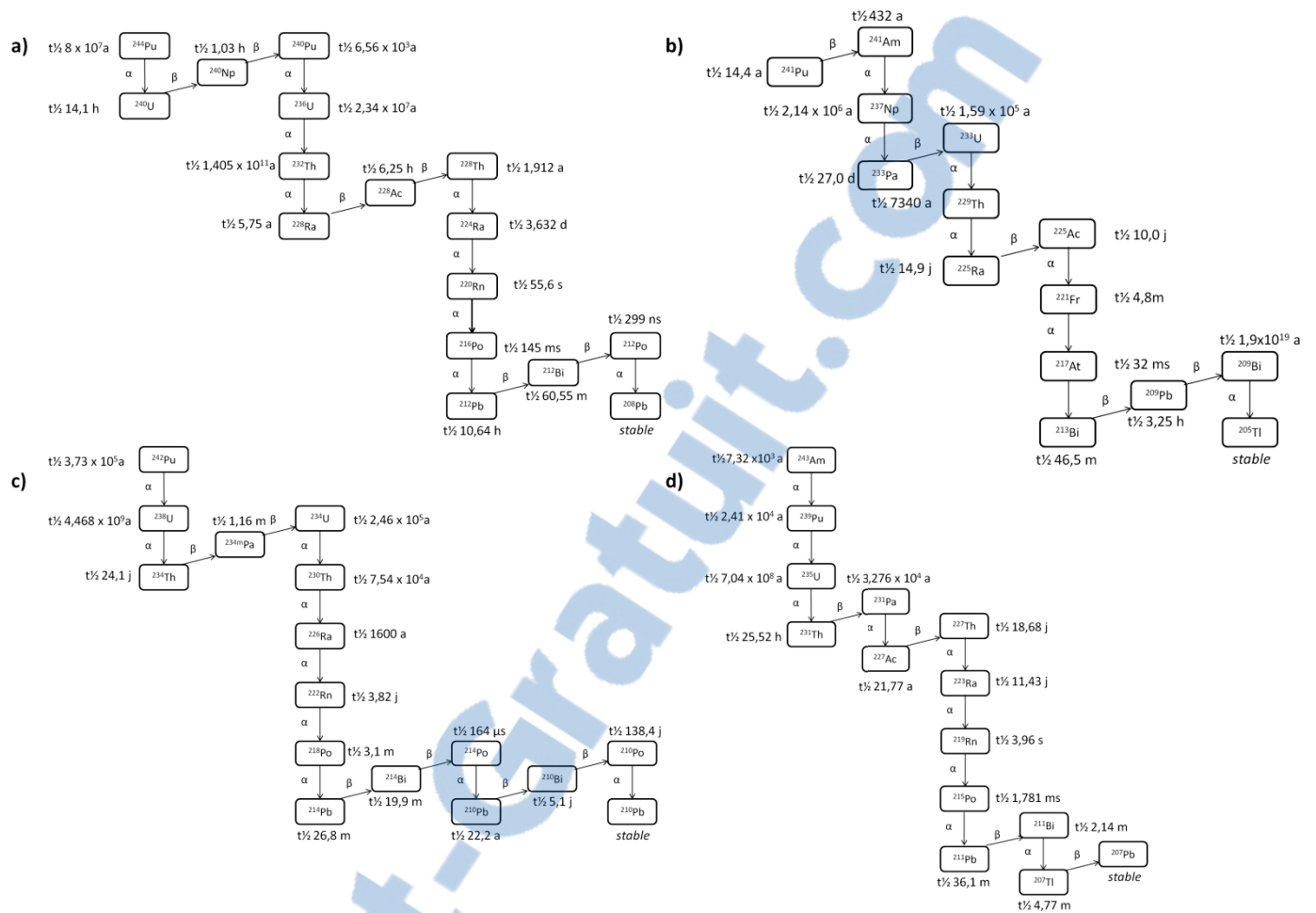


Figure 9 Séries de désintégrations associées à différents radionucléides : a) $4n$, b) $4n + 1$ c) $4n + 2$ d) $4n + 3$

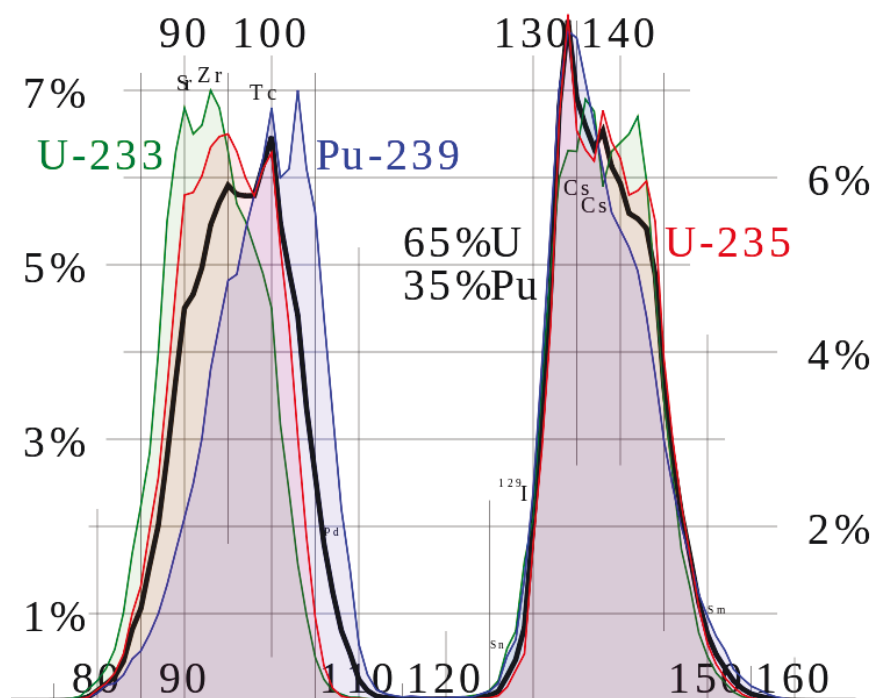


Figure 10 Tableau du rapport de formation des produits de fission selon l'isotope fissile utilisé. ¹⁶

3. Les instruments d'analyse

Dans le but d'effectuer l'analyse des actinides et de leurs produits de fission, il est nécessaire d'avoir des techniques hautement sensible permettant l'analyse à des niveaux ultratrace. Il existe plusieurs stratégies permettant d'obtenir des résultats d'analyse ultrasensible : l'obtention de hauts facteurs de préconcentration, l'analyse en ligne, l'utilisation d'un appareillage sensible ou l'élimination d'interférences par la séparation. Les différentes techniques d'analyse permettant d'obtenir une assez grande sensibilité pour l'analyse des actinides dans l'environnement seront détaillées.

3.1. La spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS)

L'ICP-MS a été développé dans les années 1980. Cette technique d'utilise le plasma à couplage inductif (ICP) comme source d'ionisation. Cette source d'ionisation a été appliquée en premier lieu pour l'analyse de métaux grâce à l'émission de photons résultants de l'ionisation de ceux-ci (ICP-OES pour *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry* ou ICP-AES pour *Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*). La température du plasma, agissant comme source d'ionisation, est d'environ 6000 - 9000 K²⁵ dans le cas d'un plasma à l'argon ce qui permet d'ioniser la majorité des éléments. Donc, la diminution du nombre d'ions polyatomiques a été perçue comme un avantage non négligeable pour la spectrométrie de masse. Des recherches se sont poursuivies afin de coupler cette source d'ionisation avec la technique de spectrométrie de masse. Un autre avantage du plasma ICP est sa compatibilité avec les médias en solution lorsque nébulisés ce qui permet une analyse rapide de solutions par rapport à l'ionisation thermique des TIMS (*Thermal Ionisation Mass Spectrometer*). Ainsi, l'introduction des échantillons est facilitée. Toutefois, malgré une introduction d'échantillon aisée, celui-ci est toujours le tendon d'Achille de l'ICP-MS.²⁶ En effet, seulement 1-2 % de l'échantillon se rend vers l'instrument puisqu'une partie importante de celui-ci est condensée dans la chambre de condensation afin de limiter l'entrée d'une trop grande quantité d'eau ce qui

refroidirait trop le plasma et causerait son extinction. Subséquemment, différents nébuliseurs ont été proposés pour contourner ce problème : nébuliseur ultrasonique, nébuliseur équipé d'un déssolvateur ou d'un nébuliseur pneumatique au design différent.²⁶ Toutefois, pour les échantillons solides ou gazeux d'autres types d'injection d'échantillons sont possibles afin de limiter les manipulations à exécuter avant l'injection de l'échantillon.²⁷ Toutefois, surtout dans le cas d'un extrait sec, l'injection directe de ce dernier dans le plasma à la suite d'une ablation causée par une impulsion laser, par exemple, ne permet pas d'avoir la vue d'ensemble puisque les inhomogénéités de la matrice deviennent alors une source d'incertitude.²⁸ Malgré cela, dans ce document, l'approche par la modification de la source de nébulisation ne sera pas abordée puisque la technique utilisée pour avoir de meilleures limites de détection, grâce à l'ICP-MS, sera de modifier la préparation de l'échantillon. En effet, il est soit nécessaire de modifier la source de nébulisation ou d'améliorer la méthode de préparation de l'échantillon pour analyser des échantillons à haute teneur en solide dissous. Sans ces efforts, des risques de blocage du nébuliseur et de tartrage du système sont inhérents et diminuent grandement la productivité étant donné que cela augmente les périodes de maintenance nécessaires pour conserver une qualité analytique des résultats.²⁹ Aux fins de cette thèse, des efforts seront faits pour améliorer les méthodes de préparation de l'échantillon.

Ensuite, peu importe le type de méthode d'introduction, l'échantillon va entrer dans la torche avec le plasma généré par l'induction de l'argon par la bobine entourant la torche. L'échantillon va être atomisé et ionisé à cause de la haute température du plasma afin de pouvoir être séparé selon sa masse par l'analyseur.

Pour pouvoir coupler la section à pression atmosphérique, qui est à une pression élevée en comparaison au ultra haut vide du spectromètre de masse, à la section à basse pression, nécessaire pour l'opération du spectromètre de masse, des cônes sont ajoutés. Ces cônes prélèvent les éléments se trouvant dans le plasma. Aller chercher les ions au centre de celui-ci est important puisque c'est à cet endroit que le plasma est le plus chaud. Donc, c'est à cet endroit que les

avantages recherchés de l'ICP-MS sont retrouvés, car il y a minimisation des interférences.

Avant la séparation des ions par l'analyseur, une série de lentilles ayant pour but d'aligner le faisceau d'ions entre en jeu. Ces lentilles permettent de focaliser les ions en vue de leur séparation, mais également de les séparer de ce qui n'est pas chargé (la lumière, les molécules polyatomiques non ionisées et les atomes non ionisés). Plusieurs méthodes sont disponibles afin d'éliminer les particules non chargées en jouant principalement sur leur charge inexistante. Aussi, dans certains ICP-MS, des lentilles désaxées seront utilisées vu que les particules non chargées, qui ne réagiront pas au champ des lentilles, ne seront pas déviées alors que les ions le seront. Autrement, un réflecteur d'ions peut être utilisé pour réfléchir les ions alors que les particules non chargées ne seront pas déviées ce qui les élimine et les empêche d'interférer.³⁰ Il est important de les supprimer puisque le détecteur va répondre aussi à ces particules non chargées, car leur énergie cinétique est importante, ce qui induirait du bruit de fond non nécessaire.

Après les lentilles, plusieurs types d'analyseurs sont disponibles. Ils possèdent toute la même fonction soit de séparer les ions selon leur masse. Pour débiter, l'analyseur le plus commun sera discuté, soit le quadripôle. Le spectromètre de masse à quadripôle utilise le balayage des voltages, de la fréquence et du courant en continu pour isoler les masses les plus stables. Ainsi, il est possible d'isoler rapidement des masses (de 1 à 300 amu). Cette plage de masse est largement suffisante dans l'optique d'analyse élémentaire et isotopique. Malheureusement, la résolution ($m/\Delta m$) de ce type de spectromètre de masse est limitée à environ 400.³¹ Cette limite en ce qui concerne la résolution se traduit par une incapacité à résoudre spectralement certaines interférences (isobariques, polyatomiques ou abondance). Il y a les interférences isobariques qui se traduisent par la présence de deux éléments ayant une masse similaire. Par exemple, il est impossible de séparer le ^{238}Pu et le ^{238}U ou le ^{138}Ba du ^{138}La à de basses résolutions (voir Tableau 2). Ainsi, pour une détermination efficace de ces éléments, il est nécessaire d'utiliser une autre méthode de détermination ou encore d'utiliser des

outils spécifiques pour obtenir une séparation de ces interférents. Généralement, il est possible de faire la séparation de ces interférences en utilisant les caractéristiques chimiques qui sont différentes pour ces éléments. Il est donc possible de procéder à une séparation instrumentale en utilisant les capacités de l'instrument à faire des réactions ou en faisant une séparation chimique préalable à l'analyse.^{31,32}

Les interférences polyatomiques se produisent dans le plasma lorsque les éléments forment des composés. Ces composés ont la même masse que l'élément à analyser, il devient donc impossible, avec un appareil à quadripôle, de discriminer les deux analytes puisque la résolution nécessaire à la séparation des masses est trop élevée. Pour pallier à cette situation, il est aussi possible d'utiliser des appareils ayant une résolution plus élevée que celle d'un quadripôle. Cependant, les résolutions nécessaires dans certains cas sont très élevées et difficilement atteignables avec des appareils commerciaux.

Les interférences provenant d'un problème de sensibilité d'abondance se caractérisent par l'apport d'un signal apparent à une masse donnée résultant d'un très haut signal à une masse adjacente. Cette interférence résulte d'une distribution de l'énergie d'un élément suffisamment large pour qu'une partie des ions à un rapport m/z spécifique se confonde avec celui d'une masse à proximité.³³ Dans le cas des actinides, ce phénomène est une interférence prononcée dans l'analyse de ^{237}Np . Cette interférence est due par la grande quantité d' ^{238}U présent dans l'environnement.³⁴ Typiquement, un quadripôle a une capacité de réduire le phénomène de sensibilité d'abondance d'un facteur de 10^{-5} par unité atomique. Il est possible de réduire encore plus ce nombre en utilisant une chambre de collision³³ ou un deuxième quadripôle comme dans le cas des ICP-QQQ-MS.

Tableau 2 : Interférences en ICP-MS

Types d'interférence	Exemples	Résolution nécessaire
Isobarique	^{238}U et ^{238}Pu	193 804
	^{138}Ba et ^{138}La	73 952
Polyatomique	$^{238}\text{U}^1\text{H}$ et ^{239}Pu	37 063
	$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}$ et ^{155}Eu	10 393
Sensibilité d'abondance	^{238}U et ^{237}Np	N.A.

N.A. – non applicable

3.1.1. La cellule à collision

La cellule à collision est un outil ajouté aux plus récents ICP-QMS (un ICP-MS à quadripôle). Cette cellule permet de procéder à des réactions ou des collisions sur le faisceau d'ions généré par le plasma. Ainsi, il est possible, entre autres, de diminuer l'importance des interférences en ajoutant des gaz procédant à des réactions spécifiques sur certains éléments.^{35,36} Il est donc possible d'analyser soit avec un déplacement de la masse ou soit à la même masse après la réaction dans la cellule de collision. En conséquence, plusieurs applications ont été établies avec les gaz de réaction pour des applications différentes.

Dans certains cas, de l'hydrogène peut être utilisé pour diminuer les interférences polyatomiques. De ce fait, Feldmann *et al.*³⁵ ont démontré l'utilisation de ce gaz pour l'analyse du calcium. L'analyse du calcium est complexe en ICP-MS puisque les isotopes les plus abondants de celui-ci ont des masses très proches de celle de l'argon, gaz utilisé afin de générer le plasma. Ainsi, l'utilisation de la cellule de collision a permis à ce groupe d'obtenir de bons résultats pour le calcium alors que c'était impossible en conditions normales vu que ce seul isotope du calcium (^{40}Ca), avec une abondance de plus de 95 %, interfère avec celui de l'argon (^{40}Ar). Cette réaction avec l'hydrogène est beaucoup plus une réaction de collision qu'une réaction entre l'ion et l'hydrogène. En effet, dans très peu de cas, l'hydrogène va

former des adduits avec le faisceau d'ions puisqu'il a une énergie de liaison de 20 eV plus élevée que la majorité de ses énergies de liaisons avec les métaux.³⁷ D'autres travaux ont aussi été faits pour déterminer ^{129}I dans des sols à l'aide d'un ICP-QQQ-MS.³⁸ Il est nécessaire dans ce cas d'utiliser ce type d'instrument, car cet isotope est présent en faible quantité dans l'environnement et que sa détermination est rendue difficile par le fait qu'il y a présence de ^{129}Xe dans l'argon utilisé pour générer le plasma. La présence de Xe dans l'argon est le résultat du procédé utilisé pour produire l'argon, le procédé air-liquide, qui ne discrimine pas entre l'argon et le xénon. Il a été démontré que l'utilisation d'un gaz de collision, O_2 , permettait de limiter cette interférence.³⁹ En utilisant ce gaz de réaction, il est possible de diminuer grandement le signal du ^{129}Xe . En effet, un transfert de charge se produit entre le Xe^+ et l' O_2 entraînant la formation de Xe et de O^+ sans affecter le signal de $^{129}\text{I}^+$.

D'autres gaz, tels que l'oxygène, ont aussi été utilisés pour l'élimination d'interférences, par exemple, pour la détermination de rapports isotopiques d'Eu⁴⁰ dans des matrices contenant aussi du Gd et du Sm. Puisque l'Eu n'a pas la même affinité avec l'oxygène que le reste des lanthanides, il n'y aura pas de formation d'adduits à des masses supérieures ($m/z + 16$). Il y aura de ce fait une diminution importante du bruit de fond ce qui améliorera grandement le rapport signal / bruit, permettant la quantification de l'euporium à des niveaux ultratracés et même la détermination de rapports isotopiques. Il est également possible d'utiliser de l'ammoniac pour la discrimination d'isotopes de lanthanides puisque seulement les ions d'euporium ont une interaction favorable avec ce gaz. Il devient donc possible de réduire considérablement les interférences massiques pour cet élément. En effet, les interférences des terres rares de masses similaires ainsi que celles provenant de certains composés de masses inférieures peuvent être diminuées à l'aide de l'ammoniac, ce qui n'aurait pas été le cas avec l'utilisation de l'oxygène.⁴¹ En effet, l'ajout d'oxygène dans la cellule de réaction en présence d'ions de baryum aurait engendré la formation d'adduits aux masses d'intérêts pour l'euporium. L'hélium est également un gaz commun pour l'élimination d'interférences en ICP-MS. Celui-ci est très utilisé bien qu'il ne réagisse avec

aucun élément puisqu'il est un gaz inerte.⁴² Toutefois, sa présence dans le courant d'ion est désirable, car il permet de procéder à la dissociation d'espèces polyatomiques. Ainsi, il est possible, grâce à celui-ci, de défaire les liens entre les ions et l'oxygène, le chlorure, l'argon ou autres pouvant interférer avec la mesure.^{37,43} Il permet également la « *thermalisation* », uniformisation de l'énergie des ions, du faisceau d'ion.

Ces évolutions instrumentales ont permis de limiter grandement les interférences et de permettre l'analyse d'éléments autrefois impossible à analyser par ICP-MS à simple quadripôle sans cellule de collision. Toutefois, les architectures traditionnelles comportent encore des facettes à améliorer. En effet, l'architecture avec un quadripôle et une cellule de collision permet d'éliminer certaines interférences. Une autre architecture ⁴⁴ existe pour exécuter cette tâche soit un « *Dynamic Bandpass Tuning* » qui permet d'éliminer les masses inférieures et supérieures pour diminuer les interférences après la cellule de collision. Toutefois, elle en crée d'autres en formant des adduits qui peuvent avoir la même masse que l'ion visé. Pour ce faire, il serait important de développer un outil permettant d'isoler l'analyte à faire réagir et de l'isoler de nouveau après réaction dans le but de s'assurer que celui-ci est complètement isolé.

3.1.2. La spectrométrie de masse en tandem à plasma inductif (ICP-QQQ-MS)

L'ICP-QQQ-MS est un appareil qui permet d'isoler un ou des éléments à réagir grâce au pouvoir de trois quadripôles éliminant ainsi au maximum les interférences. Le premier quadripôle permet d'analyser une masse en éliminant les autres. Ensuite, le deuxième quadripôle permet de garder le faisceau d'ions cohérent pendant que celui-ci est en contact avec le gaz de réaction ou de collision. À cette étape, selon le choix des conditions, il est possible de différencier les différents ions ayant la même masse. Pour ce faire, il faut utiliser les gaz de réactions décrites plus hauts et les propriétés chimiques des isotopes des éléments à analyser. Ensuite, le troisième quadripôle permet la séparation de l'ion à analyser du restant du faisceau d'ions. Il est possible d'analyser avec une

différence de masse entre le premier et le deuxième quadripôle selon le type de réaction qui a été utilisé dans la cellule de réaction (voir Figure 11 pour le schéma de l'appareillage).^{45,46} Ainsi, il a été possible de procéder à la détermination du Ti dans une matrice de sérum. Cette matrice concentrée en solide dissous est difficile à analyser surtout parce qu'elle contient une grande quantité de calcium qui interfère dans la détermination du ^{48}Ti .

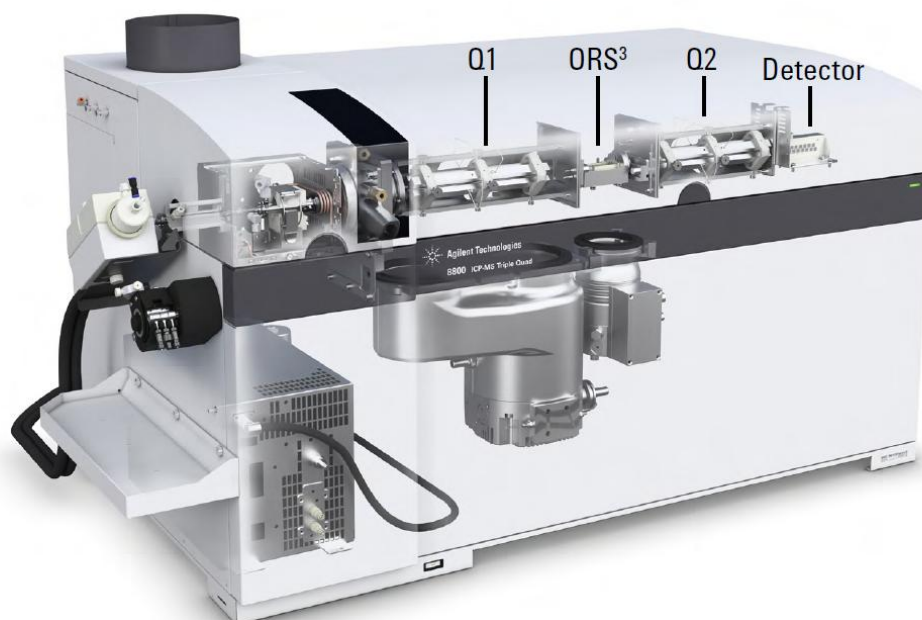


Figure 11 Diagramme montrant l'enchaînement des quadripôles dans un ICP-QQQ-MS⁴⁵

Le $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ et $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ interfèrent aussi dans la détermination du Ti. Pour ce faire, le ^{48}Ti a été extrait par le Q1 avec les autres interférences. Ensuite, la cellule de collision a procédé à la réaction du ^{48}Ti en un complexe de Ti ($\text{Ti}(\text{NH}_3)_6$). Ce complexe permet d'éliminer les principales interférences en procédant à un déplacement du Ti vers de plus hautes masses (c.-à-d. 150), masse pour laquelle il y a moins d'interférences (Figure 12). De plus, les interférences présentes à cette masse ont été préalablement éliminées par le premier quadripôle. Donc, en utilisant cette technique de très bonnes limites de détection sont possibles grâce à

un bruit de fond très faible malgré que le type d'échantillon contienne une grande quantité de solide dissous.⁴⁷

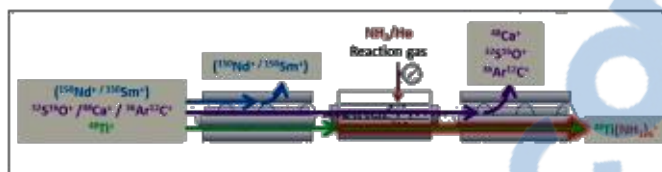


Figure 12 Diagramme montrant l'élimination d'interférences avec un ICP-QQQ-MS ⁴⁷

3.1.3. Spectrométrie de masse à secteurs à plasma induit (ICP-sfMS)

L'ICP-sfMS est un ICP-MS dont la méthode de séparation des masses est un secteur magnétique suivi par un analyseur électrostatique ou *sector field* plutôt qu'un quadripôle. Ce type d'analyseur a comme principal avantage de permettre une meilleure résolution que le quadripôle grâce à une séparation spatiale qui permet l'utilisation de fentes pour moduler la résolution.²⁵ En effet, grâce à un secteur magnétique, il est possible d'atteindre des résolutions de près de 10 000.²⁵ Toutefois, certaines interférences nécessitent de plus hautes résolutions. Ainsi, même dans les appareils à haute résolution l'utilisation d'une cellule à réaction est nécessaire pour minimiser les interférences.²⁵ Ce type d'analyseur utilise l'inertie d'un isotope dans un champ électrique et/ou magnétique qui sera différent selon son rapport m/z . Par conséquent, un isotope lourd sera moins dévié qu'un isotope plus léger. En ajustant le champ magnétique, il est possible de modifier la trajectoire des ions dans le but de couvrir le spectre de masses possibles dans la spectrométrie de masse inorganique soit de 6 à 260 u (voir Figure 13 pour une représentation schématique de la trajectoire des ions dans un ICP-sfMS). Différents types d'instruments ont été développés avec plusieurs géométries. La principale différence entre ces géométries se retrouve dans l'angle de déviation du secteur magnétique. La géométrie la plus commune, Nier-Johnson, utilise un angle de 70° pour l'analyseur électrostatique et un angle de 35° pour le secteur magnétique.²⁵

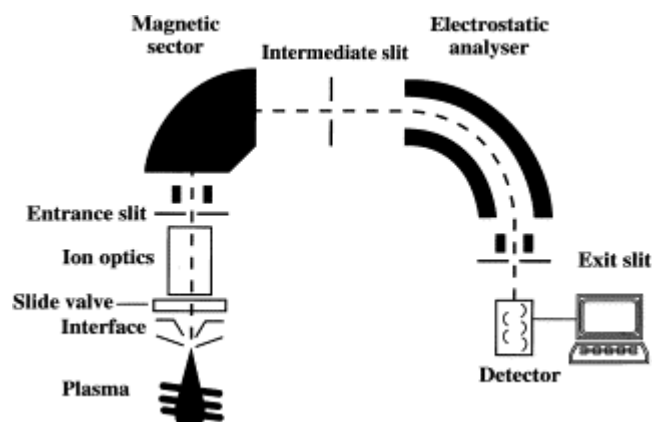


Figure 13 Schéma de la trajectoire des ions dans un ICP-sfMS ⁴⁸

Les instruments de type ICP-sfMS permettant d'atteindre des résolutions élevées de l'ordre de 10 000, ils sont des instruments de choix pour la détermination de rapports isotopiques, et ce, particulièrement lorsque couplés à un système de multicollecion (ICP-MC-MS). Un système de multicollecion réfère à la présence de plusieurs détecteurs adjacents permettant une analyse simultanée de plusieurs m/z différents. Cette détection simultanée permet de minimiser les variations induites par le changement d'efficacité d'ionisation du plasma ou du changement de débit dans le nébuliseur. Ce type d'analyse est seulement possible avec un secteur magnétique puisque celui-ci sépare spatialement les différents isotopes.⁴⁹ Malheureusement, les coûts d'acquisition d'un ICP-MC-MS étant plus élevés que celui d'un ICP-MS à quadripôle, sa présence dans les laboratoires d'analyses environnementales est moins commune.²⁹

3.2. La spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS)

Le TIMS (*Thermal Ionisation Mass Spectrometer*) est un spectromètre de masse basé sur l'utilisation de l'énergie thermique comme source d'ionisation. Cette technique permet d'obtenir des analyses de grandes précisions (RSD de moins de 0,01%). Cette technique utilise la déposition d'un faible volume (jusqu'à aussi petit que 1 μL) sur un filament. Ainsi, des quantités dans l'ordre du ng jusqu'au μg sont déposées sur un filament de Re, ou d'autres métaux réfractaires, qui sera chauffé pour forcer l'ionisation des analytes.⁵⁰ Ensuite, les ions formés seront acheminés

par une série de lentilles vers un spectromètre de masse (typiquement de type sf) pour ultérieurement interagir avec le détecteur. Lorsque couplé à un système de multidétection, ce type d'instrument permet d'obtenir des rapports isotopiques plus précis que par ICP-MS, de l'ordre de 0.001%. Ce type d'instrumentation est utilisé dans le cadre d'étude et de développement radioanalytiques. En effet, il est fréquemment utilisé pour le suivi biologique de la contamination de radionucléides et de l'analyse de radionucléides dans l'environnement.^{19,51,52,53,54}

Toutefois, malgré les avantages inhérents à cette technique, elle est en voie de se faire remplacer par l'ICP-MS dans diverses applications pour certaines raisons.⁵⁰ Le TIMS nécessite des échantillons suffisamment purs de manière à éliminer tous les types d'interférences possibles (interférences isobariques, moléculaires et spectrales) pour obtenir des résultats précis.¹⁹ De plus, il est nécessaire de quantifier les pertes durant le processus d'ionisation par TIMS résultant de la présence d'éléments inopportuns sur le filament.^{55,56} Par exemple, ce type d'instrumentation est beaucoup plus sensible que l'ICP-MS à la présence de carbone.^{57,58} Ainsi, afin de procéder à l'analyse, il est nécessaire d'éliminer toute matière organique résiduelle de la préparation d'échantillon (extractant ou phase extractive en solution par exemple).¹⁹ Autrement, il faut utiliser des méthodes qui ne libèrent pas de matière organique (*c.-à-d.* des méthodes précipitatives). Donc, le TIMS n'étant pas très robuste aux matrices et nécessitant beaucoup de temps de préparation a été remplacé par l'ICP-MS pour la majorité des applications ne nécessitant pas la haute précision procurée par cet instrument. Toutefois, ce niveau de précision demeure nécessaire lors de la détermination de radiochronomètres géologiques.⁵⁹

3.3. Spectrométrie de masse par accélération (AMS)

Un autre type d'instrument utilisé pour la détection de radionucléides est la spectrométrie de masse par accélérateur (*accelerator mass spectrometry* ou AMS). Cette technique est très puissante pour la détermination de radionucléides puisqu'elle offre une très grande sensibilité. Elle utilise une source de Cs^+ qui est

accélérée vers l'échantillon (Figure 14).⁶⁰ Les atomes projetés sur l'échantillon vont libérer des ions négatifs, ceux-ci vont par la suite être extraits par un filtreur de masses à deux étapes. Ensuite, les ions seront accélérés par un accélérateur tandem à des énergies de l'ordre du MeV. Ces ions accélérés traverseront soit une cible de gaz, soit une feuille métallique où ils perdront des électrons. Ainsi, il y aura production d'ions métalliques fortement positifs. L'étape menant à la perte d'électrons permet d'éliminer les ions polyatomiques ce qui limite grandement les interférences. De plus, la transition vers une espèce chargée négativement élimine certaines interférences puisque certains éléments ne forment pas d'ions négatifs.⁶¹ Par exemple, l'azote ne formant pas d'ion négatif, il n'y a donc aucune interférence dans la détermination du ^{14}C par AMS.⁶²

D'autres avantages de l'AMS sont la grande quantité d'énergie et la faible distribution de cette dernière parmi les ions expulsés avant qu'ils ne soient séparés par le spectromètre de masse.⁶³ Cette énergie permet une séparation supplémentaire des ions désirés par rapport à ceux non désirés.⁶¹ Ainsi, tous les avantages susmentionnés permettent de produire des résultats très précis dans la détermination de rapports isotopiques par AMS. En effet, il est possible de déterminer des rapports isotopiques de l'ordre de 10^{-14} ,⁶⁴ ce type de rapport est celui attendu dans le cas de rapport isotopique d'un élément anthropique par rapport à un naturel dans l'environnement. Ainsi, il a été possible de déterminer le rapport isotopique, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$, résultant des retombées radioactives globales au Japon (avant l'incident de Fukushima). Ce rapport variait entre 10^{-7} et 10^{-8} pour le rapport d'atomes⁶⁵ est caractéristique pour ce type de scénario. Un rapport de cet ordre de grandeur aurait été difficilement mesurable sans ce type d'instrument vu la grande différence d'abondance entre les deux isotopes. De ce fait, grâce à cette détermination, il a été stipulé que le ^{236}U pourrait être utilisé à des fins d'études géodynamiques.

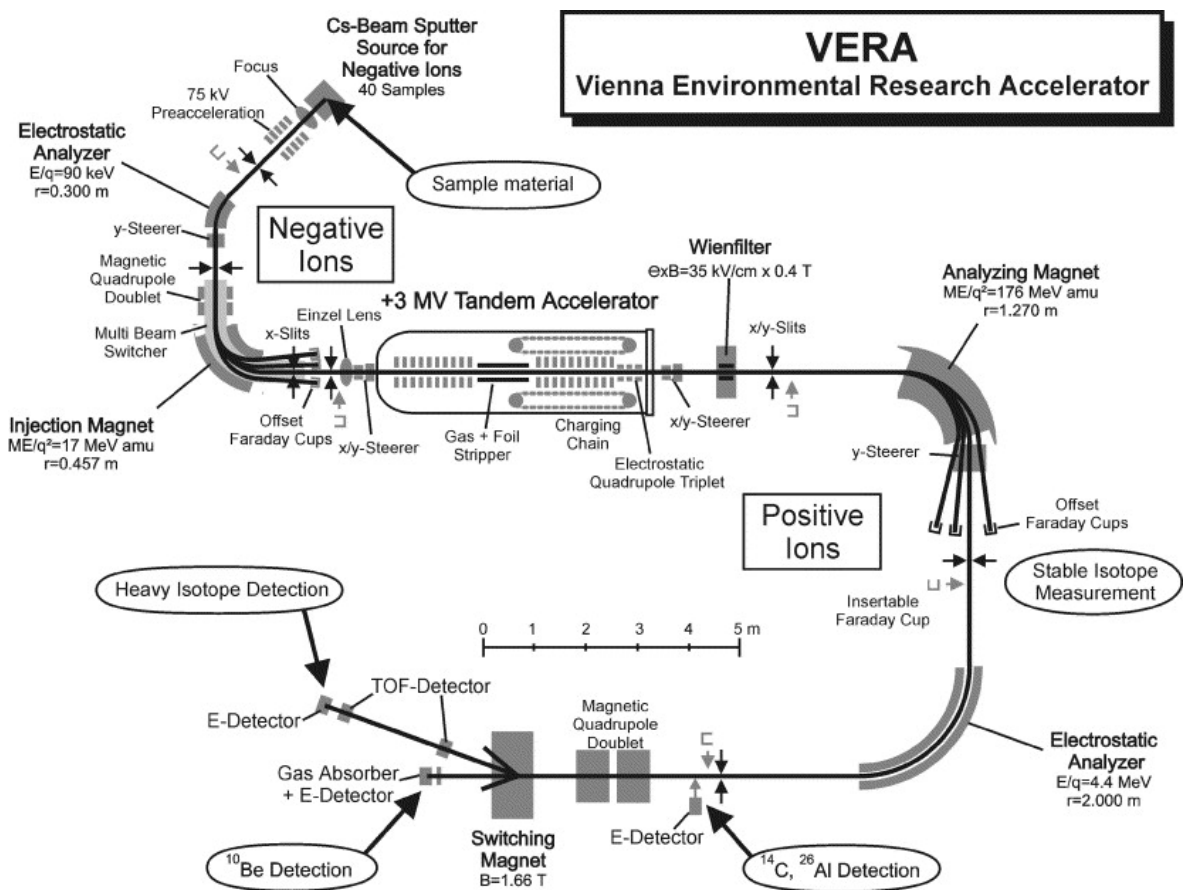


Figure 14 Schéma d'un AMS ⁶⁶

Toutefois, malgré les performances analytiques exceptionnelles de ce type d'instrument, son utilisation reste limitée puisqu'il demeure dispendieux de faire l'achat d'un tel équipement. En effet, en date de 2008, moins de 100 AMS étaient présents dans le monde.⁶¹ De plus, lors du changement d'un élément vers un autre nécessitant le réajustement spécifique des conditions d'ionisation et de la configuration des détecteurs, ce type d'instrumentation nécessite des efforts considérables de main-d'œuvre spécialisée.⁶¹

3.4. La spectrométrie alpha

La spectrométrie alpha, une autre des techniques utilisées pour la mesure des radionucléides, est un instrument de mesure radiométrique. Cet instrument mesure la propriété intrinsèque, l'énergie, des particules α et leurs nombres. Cette

technique est souvent limitée aux émetteurs- α et les performances sont dépendantes de plusieurs facteurs, dont la préparation des échantillons et la conception des détecteurs.

Il existe plusieurs configurations possibles pour les détecteurs alpha, soit la chambre d'ionisation à grille de Fritch, les compteurs proportionnels, les scintillateurs (plastiques ou liquides) et les détecteurs à semi-conducteurs.⁶¹ Les détecteurs à semi-conducteurs sont les plus communs puisqu'ils procurent une bonne efficacité de comptage et, surtout, une bonne résolution des énergies. Cette résolution est importante dans le cas d'isotopes ayant des énergies similaires. Ce type de détecteur est similaire au détecteur à ionisation de gaz comme la chambre d'ionisation à grille de Fritch et le compteur proportionnel. Toutefois, le silicium présent dans le détecteur à semi-conducteur étant présent à l'état solide, l'interaction avec la particule nécessite un détecteur plus petit, moins épais. En effet, ces détecteurs possèdent une efficacité intrinsèque de 100% pour des épaisseurs de 100 μm .⁶⁷ Plusieurs techniques sont utilisées pour produire des détecteurs alpha. Le détecteur le plus commun est le PIPS soit le *passivated ion-implanted planar Si detector*. Ce détecteur utilise un cristal de silicium de type N sur lequel une couche de passivation SiO_2 s'est naturellement formée.⁶⁸ Ensuite, sélectivement, une partie de la couche de passivation est attaquée pour découvrir le silicium pur et former une fenêtre. Grâce à un accélérateur, une couche dopée au bore est déposée d'un côté du cristal pour former la jonction p tandis que de l'autre côté une couche dopée à l'arsenic est ajoutée pour former la jonction n. Ensuite, un traitement à la chaleur avec un refroidissement rapide est fait dans le but de procéder à l'élimination de la couche non adhérente. Finalement, la fenêtre sur laquelle la couche de bore a été ajoutée, c'est-à-dire la jonction de type p, est recouverte d'une couche d'aluminium comme la jonction de type n. Cette couche est formée par l'évaporation de l'aluminium sur le substrat. Les détecteurs de type PIPS ont l'avantage de pouvoir être facilement nettoyés grâce à la couche d'aluminium qui protège les jonctions du milieu.

Les particules alpha étant plutôt grosses et n'ayant pas une très grande pénétration, il est important de bien procéder à la préparation de l'échantillon. Cette préparation d'échantillon doit se faire sur un échantillon suffisamment pur pour que les constituants de la matrice ne bloquent les particules alpha avant qu'elles n'atteignent le détecteur.

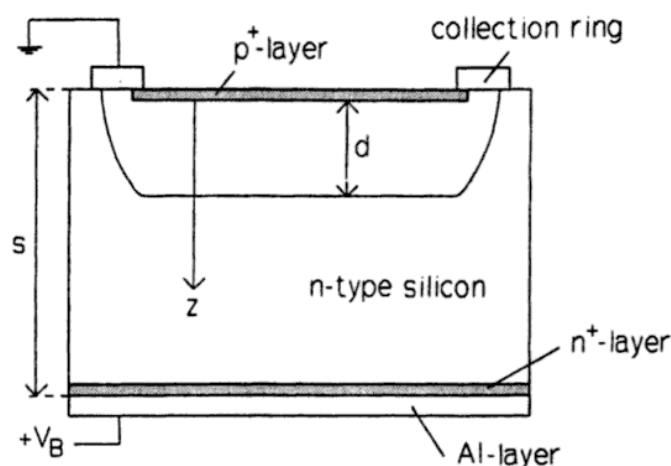


Figure 15 Diagramme montrant le montage dans un spectromètre alpha de type PIPS.⁶⁸

Plusieurs techniques de préparation d'échantillons existent en spectrométrie alpha. Ces techniques ont pour but de préparer une source à partir d'une solution. Cette étape est importante puisqu'il est impossible d'analyser une solution aqueuse directement par spectrométrie alpha puisque ce type d'analyse nécessite un haut vide. Ce vide est nécessaire pour éviter que les particules alpha soient déviées et que leur énergie soit altérée. L'altération de l'énergie de la particule aura pour résultat d'augmenter le FWHM (largeur à mi-hauteur ou *full width at half maximum*). Ce paramètre est très important puisqu'il dicte si la résolution nécessaire à la séparation de deux pics d'énergie différente sera atteinte. Pour obtenir une valeur de FWHM faible, il est nécessaire d'avoir une méthode de préparation des sources qui permet d'obtenir des sources ayant des caractéristiques essentielles à ce type d'analyse soit une haute pureté en analyte, un dépôt mince et uniforme.^{67,68,69} La première caractéristique est nécessaire afin

de minimiser les interférences possibles résultant de la présence d'autres éléments ayant des énergies semblables. La seconde caractéristique est primordiale de manière à minimiser la réabsorption des particules alpha émises dans le but d'obtenir une bonne résolution et une sensibilité acceptable. Finalement, la préparation de dépôts uniformes est essentielle dans un contexte où la géométrie de la source influencera la quantification des émetteurs. En effet, il est nécessaire d'avoir une géométrie de comptage constante étant donné que l'efficacité de comptage est fortement dépendante de la géométrie.^{70,71} Plusieurs techniques ont été développées pour la préparation de source alpha : la sublimation par vide, des techniques évaporatoires, la coprécipitation et l'électrodéposition. Ces techniques ont toutes un niveau de complexité et de rapidité différents.

La sublimation par vide est une technique complexe, mais qui mène à des sources de haute qualité puisqu'elle mène à une déposition uniforme diminuant les interférences matricielles. Cette technique consiste à chauffer un échantillon à une température élevée dans un vide pour vaporiser celui-ci. Ainsi, il devient possible de le sublimer en diminuant la température sur un substrat. L'uniformité de la déposition est fonction de l'éloignement entre le filament et du substrat. Toutefois, cette technique possède des rendements de déposition plutôt faibles. Elle est donc préférablement utilisée dans les cas de mesures de paramètres des noyaux (temps de demi-vie, énergie des différentes transitions de particules alpha, etc.).

Une autre technique utilisée est l'électrodéposition. L'électrodéposition utilise le courant électrique pour réduire l'analyte d'intérêt à la surface d'une électrode métallique. Cette technique a l'avantage de mener à de forts taux de déposition et à la production de dépôts minces améliorant significativement la résolution spectrale rendant l'utilisation de cette technique forte avantageuse. Toutefois, la production de sources par électrodéposition est très sensible aux impuretés en solution telles que le carbone. Ainsi, il est très difficile d'effectuer l'électrodéposition d'une solution contenant des teneurs élevées en oxalate puisque cet anion sera réduit en carbone lors du processus, créant ainsi un film à la surface de

l'électrode.⁷² Ce film viendra interagir avec l'énergie des particules alpha ce qui engendra des problèmes de reproductibilité du signal.

Une technique qui est aussi fréquemment utilisée pour la préparation de source alpha est la coprécipitation aux fluorures de lanthanides. Cette technique utilise un agent précipitant pour favoriser la coprécipitation d'actinides. Il est possible d'utiliser une variété de lanthanides pour cette procédure. Toutefois, le La, Nd et Ce sont généralement les plus utilisés.^{22,73,74} La précipitation aux fluorures de lanthanides a la particularité d'être plus sélective que celle au phosphate qui précipite la totalité des métaux de transition en plus des actinides. Toutefois, il est critique d'avoir une bonne séparation avant la coprécipitation puisque les alcalino-terreux précipiteront également en présence de fluorures ou de phosphates.¹⁹ Ainsi, une dégradation du spectre en découlera parce que le dépôt formé sera d'une épaisseur supérieure à celle recommandée (10 μm).⁷⁵ Dans les cas où l'épaisseur des films est supérieure à 10 μm , des résolutions excédant 100 keV peuvent être observées limitant de façon importante l'assignation des pics d'énergie. Par coprécipitation, des résolutions spectrales de l'ordre de 50 keV sont atteignables et permettent une assignation appropriées.⁷³ Notez finalement que cette technique a comme avantage principal d'être rapide et simple d'utilisation.

La dernière technique consiste à l'évaporation totale de l'échantillon. Cette technique assure une très bonne récupération de l'échantillon puisqu'aucune réaction n'est impliquée. Toutefois, cette technique possède une récupération quantitative des impuretés et ne contribue pas à l'élimination des impuretés pouvant dégrader le spectre. Donc, cette technique peut seulement être appliquée à des solutions avec un faible contenu en solides dissous.⁷¹ De plus, lors de l'évaporation il peut y avoir des points de nucléation préférentiels. Donc, pour uniformiser la déposition, des agents mouillants peuvent être ajoutés à la solution à évaporer comme l'insuline⁷⁶ et le tétraéthylène glycol.⁷⁷ Une autre alternative utilisée est d'extraire les actinides désirés.^{78,79} Ainsi, seulement les actinides extraits sont analysés de sorte que la sélectivité de la méthode dépend de la sélectivité de cette étape. Ensuite, en utilisant un solvant d'extraction facilement

évaporable, il est possible de se retrouver avec une source ayant l'actinide recherché.

3.5. Le comptage à scintillation liquide

Le comptage à scintillation liquide (LSC pour *liquid scintillation counting*) est une technique couramment utilisée pour la détermination de particules et de rayonnement ionisant. Cette technique est particulièrement utilisée pour la détection de particules β^- puisqu'elle nécessite normalement peu de préparation d'échantillons.⁸⁰ Elle est également utilisée pour la détermination des rayons alpha, mais ces derniers produisent environ un dixième de l'intensité lumineuse de ce qui est produit par les particules β par unité d'énergie de radiation.⁸¹ Le mélange de la solution contenant les radionucléides avec le solvant contenant un scintillant permet de procéder à la détermination des radioisotopes par la production de photons. Cette technique est généralement utilisée pour la mesure des isotopes de basse énergie comme le ^3H et le ^{14}C et dans le domaine biomédical.¹ Il est toutefois très important de procéder avec précaution dans l'analyse de solutions réelles avec le LSC attendu que des effets d'extinction du signal sont fréquents à cause de paramètres chimiques et colorimétriques. L'extinction chimique résulte de la présence de molécules qui engendrent de la relaxation non radiative des scintillants utilisés.⁸² L'extinction colorimétrique découle de l'absorption de photons par des constituants colorés de la matrice.

La Figure 16 montre les processus impliqués dans la production et la détection de photons par un cocktail scintillant. La particule β générée par le réarrangement survenant à l'intérieur d'un noyau instable va exciter les molécules de solvant avoisinantes (di-isopropyl naphthalène, DIN, dans la Figure 16). Ensuite, l'énergie produite par les molécules du solvant sera transférée au scintillant (1,5-diphényl oxazole, PPO).⁸¹ Celui-ci va émettre de la lumière qui sera absorbée par un autre fluorophore (1,4-di-(2-(5-phényl oxazolyl)) benzène, le POPOP) qui, lui, va émettre des photons qui seront détectés par un tube photomultiplicateur (PMT). Ce

transfert d'énergie entre le PPO et le POPOP permet de recentrer l'énergie des photons vers la plage d'énergie efficace du PMT.

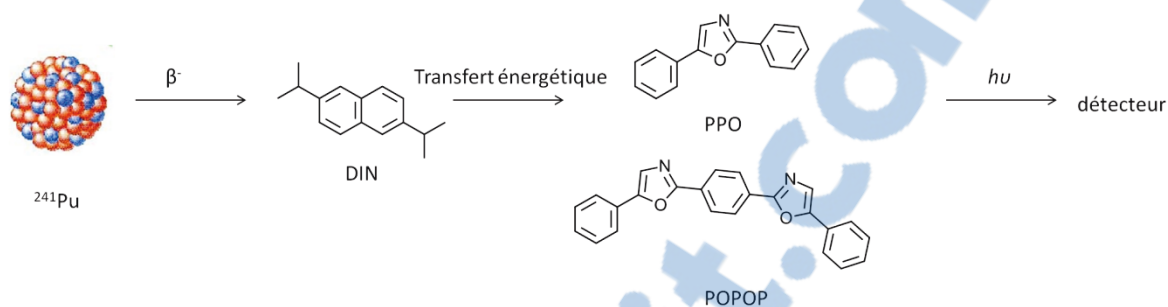


Figure 16 Diagramme montrant le fonctionnement d'un scintillateur liquide.⁸¹

Le LSC étant d'une efficacité limitée pour la détermination de particules α , des développements récents ont permis d'adapter la technique de LSC à ces derniers. Cette technique le PERALS (*Photo electron-rejecting alpha liquid scintillation*) a été développée par des scientifiques du laboratoire de *Oak Ridge National Lab*.⁸³ Le fait que le temps de vie des fluorophores ayant été excités par une particule α est plus élevé que ceux excités par un rayonnement β ou γ est utilisé pour discriminer les divers types de rayonnements.⁸⁴ Avec cette technique, les avantages du LSC sont donc combinés avec l'analyse de particules α .

4. Les méthodes d'extraction

Comme démontré précédemment, la discrimination d'interférences et la préparation de sources radioactives pour des fins de quantification ne sont pas toujours possibles par des approches instrumentales. De plus, la sensibilité des divers instruments de mesure des composantes radioactives est variable et peut entraîner l'absence de quantification. Dans cette optique, diverses méthodes d'extractions et de préconcentrations ont été développées et sont couramment utilisées en radiochimie pour permettre d'isoler un analyte d'une matrice dans un but de séparation. Cette section abordera certaines de ces méthodes.

4.1. Les méthodes précipitatives

Il existe plusieurs techniques pour préparer les échantillons avant la séparation. La coprécipitation est l'une des techniques les plus rapides et économiques pour permettre la séparation des actinides du reste des constituants de la matrice. Cette technique est basée sur le même principe de coprécipitation utilisée pour préparer une source en spectrométrie alpha. Toutefois, dans le cas de la coprécipitation préparative, celle-ci débute avec un échantillon impur dont le but est d'en augmenter la pureté avant de le soumettre aux méthodes de séparation subséquente.¹⁹ Néanmoins, les mêmes techniques de précipitation sont utilisées soit : la coprécipitation aux fluorures de lanthanides, la précipitation à l'hydroxyde ferreux ou ferrique et la précipitation aux phosphates.

Tableau 3 Méthode précipitative de préparation des échantillons.^{19,20}

	Précipitation au F ⁻	Précipitation au OH ⁻	Précipitation au PO ₄ ³⁻
Actinides	↓	↓	↓
Lanthanides	↓	↓	↓
Al	[]	↓/ []	↓
Métaux de transition	[] Certains ↓	↓ Certains []	↓
Alcalino-terreux	↓	Reste en solution	↓

[]: Éléments Complexés; ↓ Éléments qui précipitent

Ainsi, à elle seule, cette technique ne permet pas d'obtenir à elle seule une solution pure qu'il est possible d'analyser avec les appareils courants.

4.2. L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est un système à deux phases qui permet l'isolation de l'analyte. La première est la phase aqueuse dans laquelle se retrouve l'analyte à extraire. Ensuite, il y a la phase organique qui comprend le solvant, l'extractant et, quelquefois, un modificateur de phase. Le solvant se décrit comme étant le milieu où le complexe formé entre l'analyte et l'extractant se retrouvera à l'équilibre.⁸⁵ Le solvant, par définition, ne permet pas d'obtenir une récupération satisfaisante de l'extraction sans extractant. Ce dernier, quant à lui, est un agent qui permet de former un complexe avec l'analyte dans le but de l'isoler de la phase aqueuse. La majeure partie des travaux repose sur la modification de l'agent extractant, du solvant et du potentiel électrochimique.⁸⁶

L'extraction liquide-liquide a été développée énormément au début de l'ère nucléaire surtout à des fins d'isolation de grandes quantités de matériel. En effet, dans les premières recherches, dont le but était d'isoler du plutonium à des fins

militaires⁸⁷, l'extraction liquide-liquide s'est avérée une solution de choix grâce au procédé PUREX (*Plutonium Uranium Redox Extraction*).⁸⁸ Cette méthode apportait de grands avantages par rapport aux techniques précipitatives usuelles, telles que la coprécipitation aux phosphates ou aux fluorures de lanthanides, et permettait de remplacer ces dernières. Ce procédé remplaçait également d'autres extractions liquide-liquide telles que le procédé REDOX (utilisant l'hexanone), TRIGLY (utilisant le dichlorure de triglycol), et BUTEX (utilisant le dibutyl de carbitol).⁸⁹ Ces techniques avaient comme défaut d'utiliser des procédés non sélectifs résultants de l'ajustement de la valence des actinides. De plus, ces méthodes utilisaient des solvants inflammables qui rendaient la mise à l'échelle de telles méthodes ardues. Depuis, ces procédés ont été remplacés par le procédé PUREX. Cette technique utilise le kérosène comme solvant et la TBP (tributyl phosphate) comme agent extractant. Cette réaction permet de séparer efficacement l'uranium et le plutonium des autres impuretés. Ces impuretés résultent de l'activation neutronique subséquente de l'uranium, qui permet la formation du plutonium incluant le neptunium (^{237}Np principalement), l'américium (^{241}Am et ^{243}Am) et, en proportion plus faible, d'autres actinides lourds. De plus, certains produits de fission composés en partie de lanthanides se retrouvent dans le combustible nucléaire utilisé. Il est important de séparer ces derniers des actinides puisque ceux-ci empoisonnent le combustible étant donné que nombre d'entre eux ont des sections efficaces de capture neutronique élevées. Dans ces conditions, ils inhibent les réactions en chaîne de fission. Le procédé PUREX est d'une grande efficacité du point de vue de l'extraction parce qu'il permet de récupérer près de 99% de l'uranium et du plutonium.⁹⁰ Toutefois, cette approche génère des quantités importantes de déchets radioactifs. En conséquence, la gestion verte des effluents pourrait être facilitée par la modification de ce procédé dans le but d'améliorer la partition efficace des autres constituants radioactifs.⁹⁰ Par exemple, il est possible de concentrer l'activité du neptunium, normalement retrouvée dans plusieurs fractions distinctes du procédé PUREX à cause de ses nombreux états d'oxydation coexistant simultanément, en stabilisant l'état d'oxydation IV durant le processus d'extraction.⁹⁰ Cette stratégie permet de le séparer en le réduisant et en le

séparant ainsi de l'U.⁹⁰ Subséquemment, sa récupération, sous forme d'oxyde, après la calcination de l'oxalate, est possible. Présentement, plusieurs stratégies sont envisagées pour l'adaptation de cette technique à la séparation de l'Am/Cm du reste des effluents afin de faciliter l'entreposage à long terme des déchets.

D'autres stratégies d'extraction ont également été développées à l'aide d'un nouvel agent extractant, l'octyl (phényl)-N,N-diisobutyl-carbamoylmethyl phosphine oxide (CMPO).^{91,92} Cet agent est présent en faible quantité dans le système avec la TBP. Ce ligand a permis de créer la stratégie TRUEX (*transuranium extraction*). Cette stratégie utilise le même solvant que la génération précédente d'extraction liquide-liquide en plus d'utiliser également la TBP vu que celle-ci permet de limiter la formation d'une troisième phase, une phase d'émulsion entre la phase aqueuse et la phase organique, indésirable en extraction liquide-liquide.⁹³ TRUEX utilise aussi de la TBP comme celle-ci permet de limiter la dégradation radiolytique du CMPO. Cette technique est intéressante puisqu'elle permet d'obtenir une constante de distribution invariable entre 1 - 6 M HNO₃, ce qui est particulièrement important. Ainsi, les résultats obtenus sont constants sans égard aux différences survenues lors de la préparation d'échantillons ou résultant de l'hétérogénéité de la matrice étudiée.⁹³ Cette technique permet donc de séparer efficacement l'américium des composés tétravalents et hexavalents. Toutefois, ce procédé ne permet pas de séparer l'Am du Cm et des lanthanides.⁹⁴ Néanmoins, cette séparation augmente de façon significative la récupération du Np.⁹⁴

Pour améliorer les performances, deux autres procédés importants ont été développés. Le premier, le procédé TALSPEAK, qui signifie *Trivalent actinide lanthanide separation by phosphorous reagent extraction from aqueous complexes*, utilise un dérivé phosphoré, l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP), pour la séparation de Am/Cm à partir d'une solution contenant une quantité importante de lanthanides. Cette séparation est difficile puisque l'Am/Cm et les lanthanides ont le même degré d'oxydation ce qui limite le choix d'agents pouvant être utilisés pour cette séparation. Cette dernière se fait donc en extrayant l'Am, le Cu et les Lns ensemble vers la phase organique. pour ensuite effectuer

une lixiviation sélective de l'Am/Cm à l'aide d'un agent de complexation fort soit l'acide lactique ou l'acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA). Cette séparation est possible à cause de la grande force de complexation de l'agent de lixiviation utilisé.⁹⁵ Cette technique est toutefois sujette aux interférences possibles étant donné la présence de Fe⁹⁵ et a donc été remplacée par d'autres techniques utilisant les résines d'échange ionique.⁹⁶

Une seconde alternative existe soit le procédé diamex. Ce procédé est utilisé ici encore dans le but de séparer l'Am, le Cm et les lanthanides. Toutefois, ce procédé n'a pas encore été appliqué à des fins analytiques, ce qui limite son intérêt dans le contexte du présent projet. Cette stratégie utilise les malonamides qui sont très semblables d'un point de vue structurel aux diglycolamides utilisés à des fins analytiques dans d'autres contextes.⁹⁴

4.3. La chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique utilisant des résines de polymère à masse moléculaire élevée.⁹⁴ Les résines sont fonctionnalisées avec différents groupements permettant une affinité spécifique avec les anions ou les cations (voir Tableau 4).

Tableau 4 Groupes fonctionnels utilisés en chromatographie ionique.⁹⁷

Résines Cationiques		Résines Anioniques	
Type	Groupe Fonctionnel	Type	Groupe Fonctionnel
Acide Sulfonique	$\text{R-SO}_3^- \text{H}^+$	Amine Quaternaire	$\text{N(CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$
Acide Carboxylique	$\text{R-COO}^- \text{H}^+$	Amine Quaternaire	$\text{N(CH}_3)_2(\text{EtOH})^+ \text{OH}^-$
Acide Phosphonique	$\text{R-PO}_3\text{H}^- \text{H}^+$	Amine Tertiaire	$\text{NH(CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$
Acide Phosphinique	$\text{R-PO}_2\text{H}^- \text{H}^+$	Amine Secondaire	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$
Phénolate	$\text{R-O}^- \text{H}^+$	Amine Primaire	$\text{NH}_3^+ \text{OH}^-$
Acide Arsénique	$\text{R-AsO}_3\text{H}^- \text{H}^+$		
Acide Sélénique	$\text{R-SeO}_3\text{H}^- \text{H}^+$		

Ces résines ont plusieurs propriétés qui peuvent être modulées pour optimiser la séparation des analytes d'intérêt. Par exemple, il est possible de changer la capacité de la résine à se gonfler en présence de solvant. En choisissant des résines avec des pourcentages de réticulation élevés, il est possible d'avoir une résine qui se gonflera moins. Ce gonflement est le résultat de l'humidification de la résine par des molécules d'eau. Ainsi, les groupes fonctionnels vont s'hydrater puisqu'ils sont hydrophiles. Ils vont donc être entourés d'une sphère d'hydratation qui va modifier la morphologie de la résine vu que la partie non fonctionnalisée, soit la partie hydrophobe, va se replier pour éloigner le plus possible l'eau.

La fonctionnalisation du polymère jouera un rôle critique sur le type de résine obtenu. Elle sera soit fortement basique (amine quaternaire), faiblement basique (amine secondaire), faiblement acide (carboxylate) ou fortement acide (sulfonâtes). Ces propriétés vont dicter le type interactions ioniques préférentiel. D'autres propriétés telles que le rapport taille hydrodynamique/charge, la polarisabilité, le degré de réticulation de la résine, la capacité de la résine, le groupe fonctionnel de la résine et le degré d'interaction entre la résine et l'éluant peuvent également être modulés.⁹⁸ Ces propriétés vont également dicter l'affinité d'un ion avec les

groupements fonctionnels de la résine. Ces paramètres vont déterminer le profil d'élution des différents analytes.

La chromatographie ionique est d'intérêt parce que, dans un premier temps, elle permet d'offrir de nouvelles voies de séparation pour certains éléments en particulier pour la séparation de l'Am et de ses produits de fission, les lanthanides. Ces derniers sont très difficiles à séparer de l'américium étant donné que ceux-ci partagent le même degré d'oxydation. L'intérêt de cette séparation relève plus du domaine de la ségrégation des déchets nucléaires où cette séparation est primordiale que de la séparation analytique puisqu'aucune interférence n'existe entre ces éléments. Cette séparation est effectuée avec une résine cationique avec un agent de complexation fort comme c'est le cas en extraction liquide-liquide. Plusieurs agents de complexation ont été testés comme le citrate d'ammonium, le lactate d'ammonium et l'acide α -hydroxy-*i*-butyrique (α -HIBA) qui s'est avéré être l'agent le plus efficace.⁹⁹ La séparation avec des résines échangeuses d'ions est aussi utile en permettant la séparation de l'Am et du Cm. Cette séparation est importante puisque ces deux éléments possèdent des isotopes ayant des masses similaires (^{243}Am et ^{243}Cm) et des énergies de désintégrations semblables (^{241}Am (5,49 MeV) et ^{246}Cm (5,475 MeV)) rendant leurs analyses par spectrométries de masse et alpha complexe. Ainsi, pour être en mesure d'en faire la détermination, il est nécessaire d'effectuer leur séparation. Toutefois, ces éléments ont des propriétés très semblables vu que ceux-ci sont utilisés comme traceur pour l'un et l'autre dans plusieurs schémas de séparation.¹⁰⁰ Donc, l'obtention d'une certaine sélectivité de séparation est une amélioration notable par rapport aux méthodes qui éluent l'américium et le curium simultanément.⁹³

La chromatographie ionique a aussi été utilisée pour la séparation d'actinides. Par exemple, en milieu concentré en acide chlorhydrique, il est possible de séparer l'uranium et le plutonium sur une résine anionique étant donné que le Pu forme une espèce négativement chargée en milieu concentré en chlorures.¹⁰¹ Cette technique est régulièrement utilisée lors de l'étape finale de la préparation des

sources en TIMS afin d'en assurer la pureté.⁵¹ Il est aussi possible d'utiliser ce procédé pour la séparation du Pu et du Np. Des conditions d'élution différentes sont possibles et permettent, en procédant à un ajustement de la valence, de séparer les deux sélectivement.¹⁰²

Ces résines montrent de bonnes rétentions et de bonnes sélectivités. Toutefois, elles ne permettent pas de procéder à des séparations avec de grands facteurs de préconcentration. En effet, le volume de rupture de ces résines limite grandement leur facteur de préconcentration. De plus, les mécanismes de séparation basés exclusivement sur les variations du rapport charge/taille sont peu sélectifs parce que plusieurs interférents en solution seront élués simultanément.¹⁰³ En ce qui concerne les séparations utilisant des complexes anioniques, ceux-ci ont une plus grande sélectivité. Cependant, il n'est malheureusement pas possible de former des complexes anioniques pour l'ensemble des éléments forçant ainsi le développement de d'autres alternatives de séparation.⁹³

4.4. Les résines de complexation

Dans la foulée des résines échangeuses d'ions, un autre type de résine a été inventé. Ce type de résine repose sur une interaction chimique de coordination plutôt qu'une interaction électrostatique comme dans le cas des résines échangeuses d'ions d'où le nom résine de complexation. Cette résine utilise les mêmes types de polymères pour créer la structure sur laquelle les fonctionnalités se retrouvent. Dans le cas de l'analyse des actinides, la principale résine de complexation ayant été développée est la résine Diphonix (voir Figure 17).

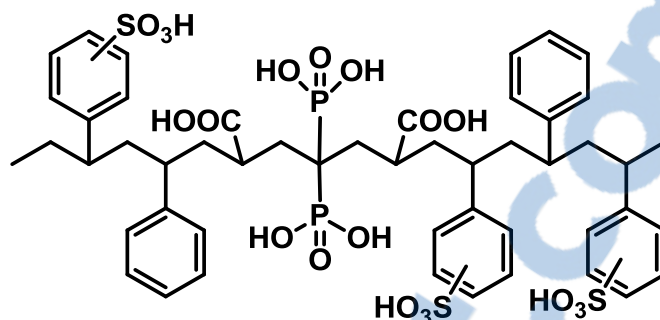


Figure 17 Structure de la résine de complexation Diphonix. ¹⁰⁴

Cette résine utilise des phosphonates substitués de manière géminal pour permettre une bonne coordination des ions en solution. Cette résine a montré d'excellentes capacités grâce à son affinité pour les actinides. Ainsi, il a été possible d'extraire l'américium et le plutonium dans de large volume de sol. Une haute préconcentration comme celle-là n'aurait pas été réalisable dans le cas d'une résine échangeuse d'ions traditionnelle. Malgré cela, l'affinité prononcée de cette résine envers l'Am et le Pu rends ardue l'élution complète de ces éléments (environ 75 % pour l'Am et entre 30 et 93% pour Pu).¹⁰⁵

4.5. La chromatographie d'extraction

Ce type de chromatographie peut être résumé comme étant de l'extraction liquide-liquide sur support solide. En effet, un liquide visqueux est immobilisé sur un support solide et dans celui-ci est dispersé un extractant. De ce fait, la chimie de base de cette technique est très semblable à celle de l'extraction liquide-liquide. Néanmoins, cette hybridation entre l'extraction liquide-liquide et la chromatographie sur support solide confère à cette approche une facilité d'utilisation qui permet d'automatiser certaines des étapes de séparation.¹⁰⁶

Surface d'une bille poreuse

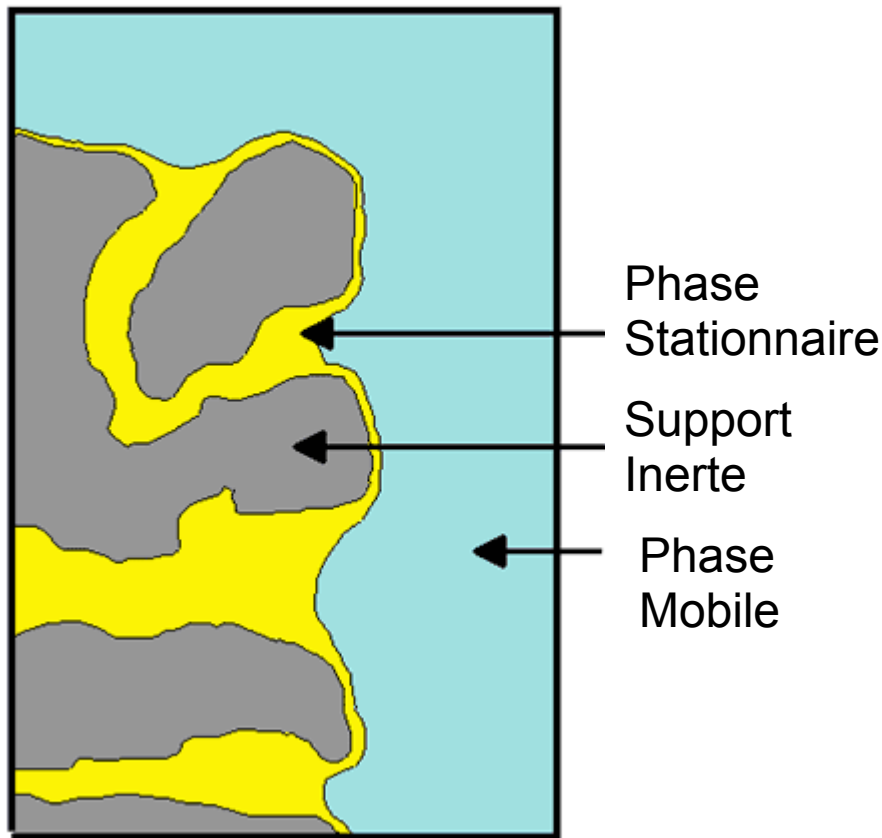


Figure 18 Structure type d'une résine en chromatographie d'extraction.¹⁰⁶

Ce type d'extraction présente un avantage important par rapport à l'extraction liquide-liquide soit la surface de contact. La surface de contact en extraction liquide-liquide est limitée par la taille de l'interface eau/phase hydrophobe. Il est difficile d'obtenir une interface plus grande. En effet, une des manières de se retrouver avec une interface eau/phase hydrophobe plus grande est de former une émulsion (troisième phase dans le domaine de l'extraction). Néanmoins la présence d'une troisième phase est peu souhaitable puisque celle-ci empêche la discrimination claire entre la phase organique et aqueuse. Ainsi, des pertes d'extraction ou de pureté sont observées. Cependant, dans le cas de la chromatographie d'extraction, la phase hydrophobe est tellement visqueuse qu'elle

est stabilisée cinétiquement permettant l'obtention rapide d'un équilibre entre la phase aqueuse et la phase organique. En fait, il est possible de performer ce type de séparation à grands débits, ce qui est très intéressant sur le point de vue de l'automatisation et de la mesure en situation d'urgence.¹⁰⁷ Plusieurs résines ont été développées particulièrement dans le domaine du nucléaire par la compagnie Eichrom® en Amérique du Nord. Ces résines utilisent divers agents extractants, basés sur des procédés développés précédemment en extraction liquide-liquide, pour extraire sélectivement divers éléments (voir Tableau 5).

Tableau 5 Différentes résines d'extraction utilisées pour l'analyse de matériaux de fission et d'actinides (An).¹⁰⁶ (L'extraction de ces matériaux dépend du milieu et de la concentration en acide ce qui change la sélectivité.)

Nom de la résine	Agent extractant	Phase stationnaire	Sélectivité
TRU	CMPO	TBP	An (III,IV, VI) et Ln
UTEVA	DP[PP]	-	U(VI) et An (IV)
TEVA	Aliquat Tm 336	-	An (IV)
Sr	DTBCH	Dodécanol	Sr, Pb
Ln	HDEHPA	N.D.	Ln, Ra
Actinide	H ₂ DEH[MDP]	N.D.	An
DGA	TODGA ou TEHDGA	-	Ln(III), An(III)
Aqualix [120]	Calix	1-Heptanol	U(IV), Pu(IV), Am (III)

CMPO: octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide; DP[PP]: Dipentyl pentylphosphonate; TBP: Tributyl phosphate; DTBCH : 4,4'(5')-bis(t-butyl-cyclohexano)-18-crown-6 ; TODGA : N,N,N'N' tetraoctyldiglycolamide ; TEHDGA : N,N,N'N' tetrakis-2-ethylhexyldiglycolamide; Calix : 1,3,5-OCH₃-2,4,6-OCH₂H-p-tert-butylcalix[6]arene; N.D. : Information non disponible.

Des études ont été réalisées afin de comparer les capacités de systèmes d'extraction chromatographique par rapport à l'extraction liquide-liquide. Plusieurs paramètres ont été évalués pour déterminer si l'extraction chromatographique est seulement l'application chromatographique de ce principe : la cinétique d'extraction, la dépendance envers la concentration d'acide nitrique, la sélectivité

et la capacité de la résine.¹⁰⁸ Pour la majorité des paramètres, comme la sélectivité, les performances sont équivalentes entre les deux approches puisque peu de différences sont observables du point de vue conformationnel pour l'extractant. Toutefois, certaines variations ont été observées, par exemple, la dépendance avec les teneurs en d'acide nitrique. Ces différences sont attribuées à la présence de pores de moins de 10 nm sur le support solide. Ces pores ne sont pas accessibles pour échanger avec la phase mobile. Le principal avantage de l'extraction chromatographique demeure donc la cinétique rapide grâce à l'agencement de molécules d'extractant à l'interface entre la phase mobile et stationnaire.

Ces avantages font de cette technique d'extraction une approche favorisée à des fins d'analyse des actinides ou des matériaux de fission. Cette dernière a également été utilisée pour la détermination de rapports isotopiques pour le système géochronologique Lu-Hf.¹⁰⁹ La séparation entre ces deux éléments sur la résine DGA permet d'obtenir un bon facteur de décontamination rendant la détermination de l'âge de structures minérales (zircon) possible.¹¹⁰ Une autre méthode a été développée pour la séparation de l'⁹⁰Y et du ⁹⁰Sr pour en faire la détermination.¹¹¹ Cette méthode utilise l'acide perchlorique dans la phase mobile. Cette approche est intéressante puisqu'elle montre l'impact du contre ion non coordonnant sur la séparation. Une autre méthode utilisant la résine Ln a permis de séparer des produits de fission pour la détermination du ¹⁴⁷Pm par scintillation liquide.¹¹² Ces méthodes montrent la possibilité d'utiliser la chromatographie d'extraction pour la détermination de produits de fission. Malgré cela, l'extraction chromatographique nécessite généralement une préparation d'échantillon pour limiter les interférences vu que la capacité de cette technique est limitée par la quantité de ligands se retrouvant dans les pores.

Les résines d'extraction chromatographiques sont fréquemment utilisées pour la détermination des actinides. En effet, plusieurs études ont démontré l'application de cette approche pour la détermination d'un seul élément ou de plusieurs actinides des matrices environnementales. Par exemple, l'analyse de sédiments

du golf du Tehuantepec a été faite dans le but de déterminer les teneurs en actinides et en lanthanides.¹¹³ Cette méthode utilisait une colonne maison basée sur l'extraction avec le HDEHPA pour séparer ces éléments et pour déterminer des rapports isotopiques de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. D'autres techniques ont été démontrées en utilisant des résines commerciales pour l'analyse de sol en présence d'acide nitrique.^{114,115,116,117} Cette technique a démontré son efficacité pour la détermination de certains éléments. Néanmoins, ces techniques nécessitent une préparation d'échantillons complexe sur des résines non réutilisables en plus de favoriser la contamination croisée des fractions séparées.

Dans le cas de fluide biologique, plusieurs méthodes ont été développées. Par exemple, une méthode a été faite pour obtenir une pureté élevée pour l'analyse du plutonium dans l'urine par TIMS⁵¹ ou par ICP-MS.¹¹⁸ Pour l'analyse des actinides une méthode d'urgence a aussi été développée.⁵¹ Une autre méthode utilisant la résine Aqualix a été développée, quant à elle, pour trois éléments des actinides (U, Pu et Am). Certaines méthodes groupent aussi des éléments ayant un faible potentiel d'interférences comme dans le cas de la méthode de Maxwell et Jones qui groupe le Pu et le Np.¹¹⁸ De plus, des méthodes ont aussi été développées pour la détermination des actinides et de produits de fission (dans ce cas Tc et Sr) dans des matrices biologiques.⁹⁰

Ces techniques sont efficaces dans la détermination des actinides, toutefois, celles-ci ont une faible capacité. Ainsi, il est nécessaire d'isoler les éléments d'intérêt avant de les utiliser ce qui rend leur application fastidieuse et nécessite du personnel qualifié en situation d'urgence.

4.6. La micro-extraction liquide-liquide dispersive (DLLME)

Afin de régler les problèmes reliés aux techniques d'extraction précédentes, la micro-extraction liquide-liquide dispersive (DLLME pour en anglais *dispersive liquid-liquid micro-extraction*) a été développée. Cette technique utilise un agent extractant dispersé dans un solvant organique peu soluble dans l'eau ayant une

haute densité (chlorobenzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène et le disulfure de carbone).^{119,120} Ces solvants forment de fines gouttelettes dans un milieu aqueux permettant d'obtenir une bonne surface de contact avec ce dernier. Donc, l'agent extractant peut entrer en contact avec les ions ciblés pour les extraire. Quand le système atteint à l'équilibre, ou plus tôt si l'on veut moduler les paramètres cinétiques, il y a séparation des deux phases de l'émulsion (pour le mécanisme d'extraction voir Figure 19). Cette étape de séparation peut être initiée par centrifugation¹¹⁹ ou encore par l'ajout d'un solvant dé-émulsifiant, tel que le THF.¹²¹ Vu que la séparation de phase peut être induite par la simple addition d'un solvant, il est plus facile d'automatiser ces méthodes. Par exemple, une simple pompe à HPLC a été utilisée pour l'automatisation d'une méthode pour le ^{226}Ra .¹²⁰

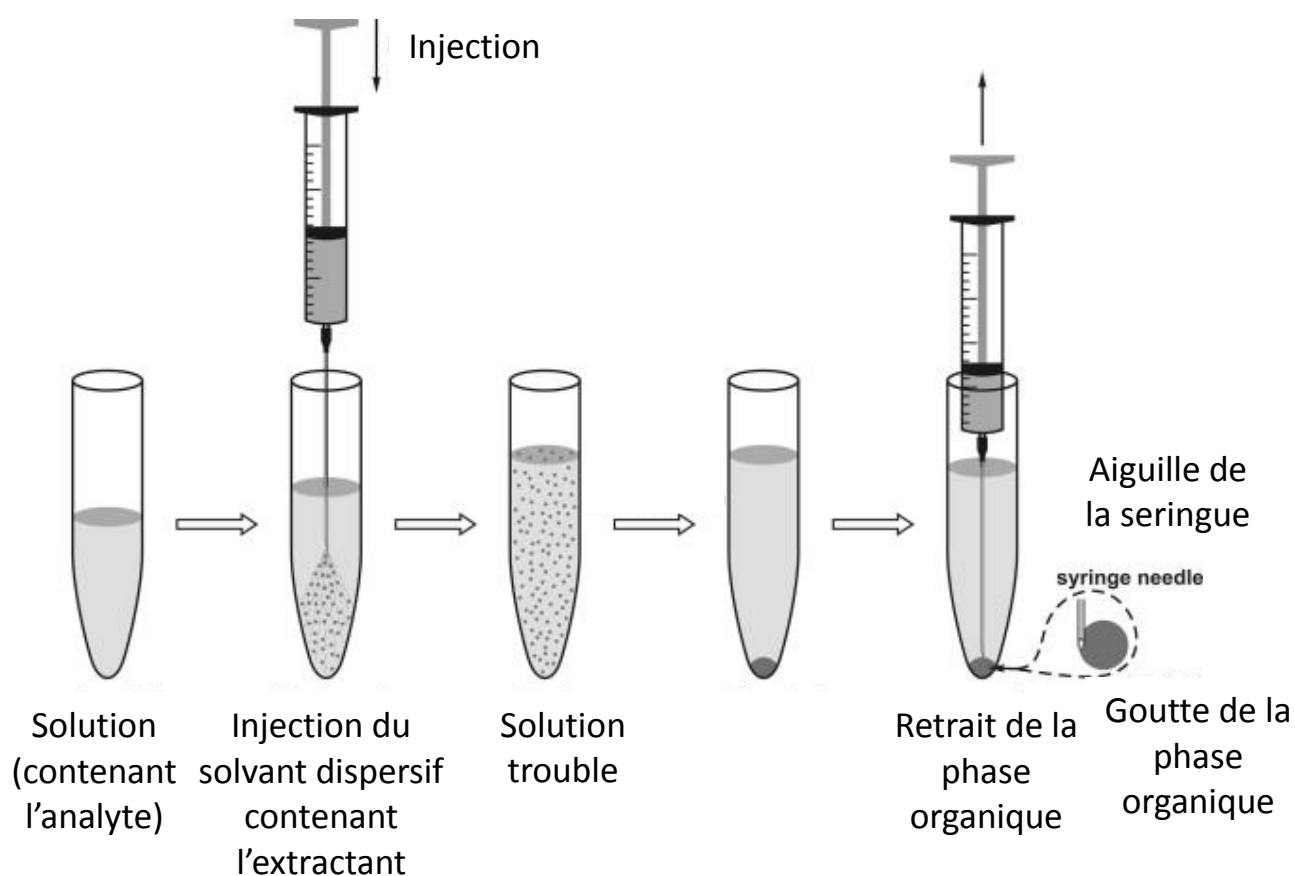


Figure 19 Procédé d'extraction par DLLME.¹¹⁹

Bien que ce procédé possède des avantages indéniables par rapport à certaines autres méthodes, peu de développements analytiques ont été apportés pour la détermination des actinides ou des potentiels produits de fission à l'aide de cette approche.¹²¹ Récemment, Mallah *et al.* ont développé une approche analytique basée sur le principe de DLLME pour la détermination de l'Eu, Gd et Dy.¹²² Cependant, pour le moment la majorité des efforts se sont concentrés sur la détermination de contaminants organiques dans l'eau (par exemple les pesticides, les HAPs, des produits pharmaceutiques, etc.). De plus, la majorité des méthodes publiées ont démontré les performances de ces approches que pour des matrices aqueuses.

4.7. L'extraction au point trouble (CPE)

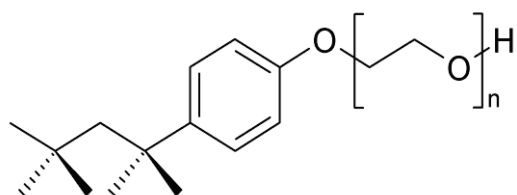
L'extraction au point trouble (CPE pour *cloud point extraction*) est une technique d'extraction analogue à la DLLME. Cette technique utilise aussi une phase organique microdispersée pour l'extraction. Malgré cela, la phase organique est composée de micelles de faibles tailles faites de surfactant non ionique, au lieu d'un solvant chloré par exemple.¹²³ Cette technique se base sur une propriété des surfactants non ioniques, la solubilité. Cette solubilité est diminuée lors de l'augmentation de la température.¹²⁴ Ainsi, à basse température les micelles sont formées et créent une émulsion en solution. Puis, avec l'augmentation de la température, il y aura formation d'agrégats de micelles qui deviendront insolubles. La température à laquelle il y a formation de deux phases se nomme température de point trouble (CPT pour *cloud point temperature*). Malheureusement, l'ensemble des processus et des réactions impliqués dans cette transition sont encore mal compris. Néanmoins, deux mécanismes ont été proposés pour expliquer ce phénomène.¹²⁵ Le premier est qu'il y a accroissement de la taille des micelles suite à l'agrégation de celles-ci par collision, résultant de l'augmentation de la température.¹²⁶ Le second mécanisme possible est que, suite à l'augmentation de la température, il se produit une déshydratation des micelles puisqu'il devient entropiquement défavorable de stabiliser la forme hydratée de ces

dernières.^{125,127,128,129} Ces deux théories tentent d'expliquer le phénomène observé à l'échelle macroscopique qui se traduit par une diminution subite de la solubilité des surfactants non ioniques après l'atteinte d'une température précise.

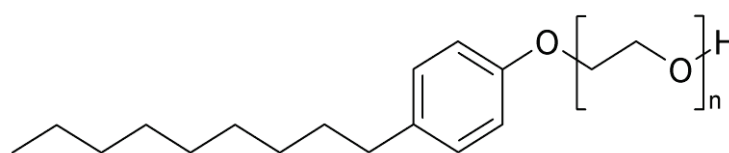
Il est à noter que plusieurs facteurs pourront affecter cette température.¹³⁰ Il est donc possible d'ajuster la température à laquelle cette séparation de phase se produira en modifiant la nature chimique du surfactant non ionique. De manière générale, plus la chaîne de polyéthylène glycol sera courte plus la température de point trouble sera élevée. Par exemple, pour les deux surfactants non ioniques les plus utilisés (Figure 20), l'évolution de la température du point trouble selon la taille de la chaîne de polyéthylène glycol est présentée dans le Tableau 6.

Tableau 6 Évolution de la température de point trouble selon la longueur de la chaîne de polyéthylène glycol (OE : nombre d'unité oxyde d'éthylène présent).

Triton X ¹³¹				Tergitol ¹³²			
Nom	Moles d'OE (n)	CPT (°C)	CMC (ppm)	Nom	Moles d'OE (n)	CPT (°C)	CMC (ppm)
X-15	1,5	Insoluble	Insoluble	Np-4	4	Insoluble	Insoluble
X-35	3	Insoluble	Insoluble	Np-6	6	Insoluble	Insoluble
X-45	4,5	Soluble	136	Np-7	7	20	39
X-114	7,5	25	120	Np-8	8	43	61
X-100	9,5	60	159	Np-9	9	54	60
X-102	12	88	267	Np-10	10	63	55



Série du Triton X



Série du Tergitol

Figure 20 Structure générale des deux familles principales de surfactants non ioniques et variation de deux de leurs propriétés, la concentration micellaire critique (CMC) et la température de point trouble (CPT).

Ces structures montrent l'importance relative des deux parties du surfactant non ionique. En effet, il est possible de remarquer que la nature de la chaîne hydrophobe semble avoir un impact moindre que la longueur de la chaîne hydrophile sur la température de point trouble. Toutefois, la nature de la chaîne hydrophobe semble avoir un impact important sur la CMC (concentration micellaire critique). Cette concentration dicte la concentration à partir de laquelle les micelles vont se former en solution. À cette concentration, le processus concerté va se produire et ensuite l'ajout de molécules de surfactant non ionique va servir à former ces macros structures, micelles, composées de l'arrangement ordonné de plusieurs molécules de surfactants. Ces molécules de surfactant sont organisées dans ces structures afin de minimiser l'interaction des parties hydrophobes avec l'eau et, à l'inverse, de maximiser l'interaction des parties hydrophiles avec l'eau.¹²⁵

Sans changer la nature chimique du surfactant utilisé, il est aussi possible de moduler la CPT en faisant varier d'autres facteurs qui vont modifier l'environnement chimique des micelles. Parmi les facteurs qui vont influencer la CPT, la concentration de surfactant non ionique, l'ajout de surfactant ionique, de sels ou encore de molécules organiques sont les plus communs. Ces paramètres font varier de manière importante la température de la transition puisqu'ils modifient le potentiel chimique de solution et altèrent ainsi les propriétés de celle-ci. De plus, ces modifications peuvent être utilisées pour forcer la coacervation des micelles. En effet, l'ajout d'une grande quantité de certains sels peut provoquer la séparation de phase.¹³³ Pourtant, malgré qu'il soit possible de changer la solubilité des surfactants non ioniques en changeant l'environnement des micelles, la méthode la plus utilisée pour induire la transition reste le changement de température et la centrifugation pour isoler de manière efficace la phase riche en surfactant. Cette phase est composée des micelles ayant coacervées. De ce fait, si au préalable un extractant est incorporé dans les micelles, il est possible d'extraire le produit d'intérêt de la même façon qu'en extraction liquide-liquide. Pour ce faire, des agents extractants sont utilisés pour former des complexes neutres avec les éléments d'intérêt. Cette technique peut aussi être utilisée sans agent extractant dans le cas de composés organiques. Ainsi, il est possible de procéder à la

détermination de pesticides, des HAPs, de composés bioactifs, des BPCs, etc.¹³⁴

Dans le cas de l'extraction des actinides et des produits de fission, surtout les lanthanides, plusieurs travaux ont déjà été effectués à ce sujet dans différentes matrices. Ces travaux seront résumés dans les chapitres dédiés à l'étude de ces éléments. Le schéma général de l'extraction peut être résumé par la Figure 21. Ces méthodes d'extraction peuvent utiliser l'agitation à froid pour atteindre l'équilibre ou, dans d'autres cas, il y a agitation avec réchauffement ce qui induit progressivement la transition de point trouble.

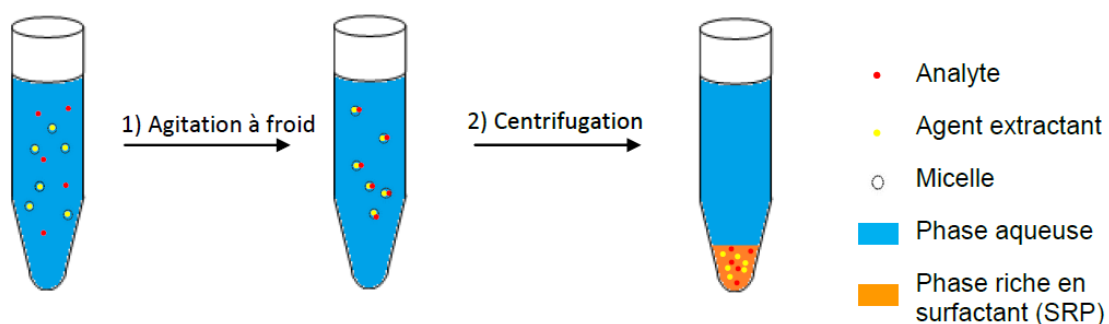


Figure 21 Procédure générale de l'extraction au point trouble.

L'intérêt pour l'extraction au point trouble réside dans le fait qu'elle permet d'obtenir des hauts facteurs de préconcentration (plus de 200) puisque de faibles volumes de surfactant sont utilisés. De plus, la phase riche en surfactant est aisément redispersable dans la phase aqueuse pour permettre l'analyse par la méthode analytique désirée.¹³⁵

5. Les agents extractants

À travers les méthodes d'extractions présentées précédemment, plusieurs agents extractants ont été utilisés afin de complexer de façon plus ou moins spécifique des classes ou des éléments donnés. Plusieurs familles d'agents ont été utilisées en CPE afin de procéder à l'extraction de certains métaux. Toutefois, plusieurs des extractants utilisés en CPE possèdent des groupements fonctionnels permettant la détection en spectroscopie du visible et de l'ultraviolet. Ces groupements fonctionnels sont utilisés pour démontrer la possibilité d'utiliser les capacités du CPE pour obtenir d'excellentes sensibilités sans l'utilisation de techniques de mesure complexes et dispendieuses. Cependant, dans le cas de la détermination des actinides et des produits de fission, des informations précieuses, telles que l'isotopie, seraient perdues par l'utilisation de telles techniques de mesure. Donc, il peut être inutile d'utiliser de tel ligand dans des optiques d'analyse isotopique.

5.1. Les dérivés de pyridylazo

Ainsi, dans le cas de l'extraction au point trouble, des ligands photoactifs comme des dérivés de pyridylazo ont été utilisés. Les deux plus grands représentants de cette catégorie de ligand sont le 5-Br-PADAP et le PAN(1-(2-Pyridylazo)2-naphtol. Ces ligands sont polydentés et permettent aux cations métalliques de se coordonner avec le lien azo de ces molécules, qui ont une très grande densité électronique pour le phénolate, par le phénolate et par le pyridyl (voir Figure 22). Toutes ces fonctions sont conjuguées avec le cycle et permettent ainsi la modification de la densité électronique des cycles aromatiques. De ce fait, il sera possible d'observer une modification des longueurs d'onde d'excitation et d'émission permettant l'analyse par spectroscopie.

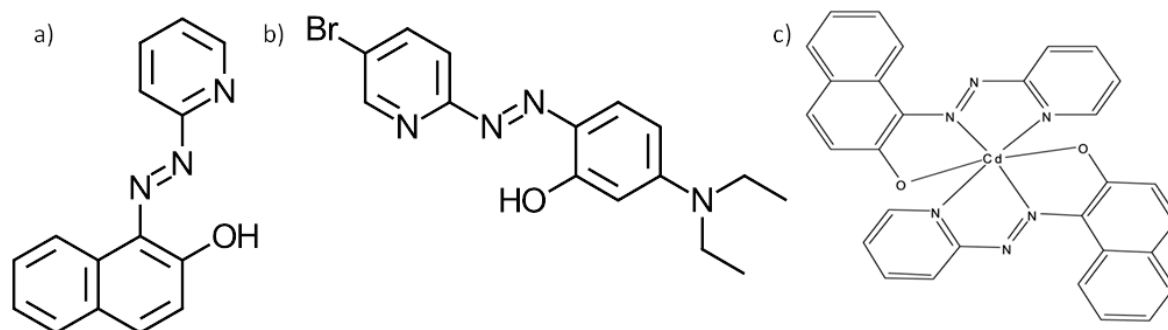


Figure 22 a) Structure du PAN, b) du 5-Br-PADAP et c) d'un complexe de cadmium avec le PAN.¹³⁶

Malheureusement, ces ligands ont montré une affinité importante pour nombres d'éléments.¹³⁵ Il est donc difficilement envisageable d'obtenir des conditions permettant la détection unique d'un élément dans des matrices environnementales complexes sans une séparation préalable. Les éléments dont l'affinité du PAN est démontrée regroupent plusieurs familles d'éléments. On retrouve le Cu, le Cd, le Zn, l'Al, le V, le Hg, le Ni, le Pb, le Ga, le Dy et l'U pour ne nommer que ceux-là.¹³⁷ Subséquemment, il est difficile d'obtenir une grande sélectivité pour ce type de ligand d'autant plus que certains de ces éléments sont très abondants dans la nature.

5.2. L'hydroxyquinone et ses dérivées

L'hydroxyquinone (8-Hq) et ses dérivées ont aussi été étudiées pour sa capacité à extraire les métaux (Figure 23) dans des systèmes de CPE.

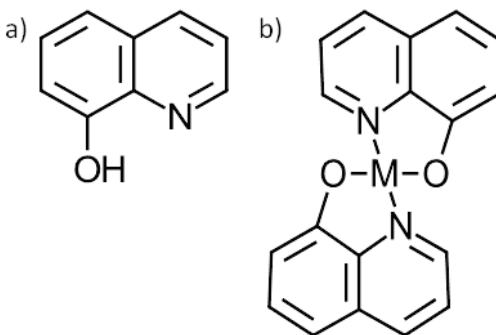


Figure 23 Structure de la a) 8-hydroxyquinoline et b) d'un complexe type de celle-ci.¹³⁸

Ces unités comportent les mêmes avantages que PAN. Ainsi, il est possible d'effectuer la détection en spectroscopie des cations d'intérêt. Ces complexes sont stables puisqu'ils forment des cycles à cinq liens comme dans le cas des dérivés de pyridylazo. La coordination est possible grâce au groupement phénolique et à la paire d'électrons présente sur l'azote de la pyridine. Toutefois, ces interactions ne sont pas spécifiques à des géométries orbitales ce qui diminue grandement la sélectivité de ce type de ligand. En effet, il a été remarqué que plus de 43 métaux formaient, en solution, des complexes en assez bonne proportion pour être utilisés en extraction.¹³⁵ Certains de ceux-ci sont très abondants comme le Fe, l'Al, les terres rares, le Zn, Pb, Cr et Sn. Puisqu'un des aspects importants de l'extraction est l'isolation des éléments d'intérêts du reste de la matrice, l'utilisation d'autres types de ligands est fortement conseillée.

5.3. Les dérivées de dithiocarbamate

De plus, des ligands dithiocarbamate et dithiophosphate ont aussi été utilisés pour la détermination des métaux en solution. Les complexes formés par ce type de ligand sont plutôt hydrophobes, une caractéristique intéressante pour l'extraction. Dans le cas des dithiocarbamates, ils ont été utilisés pour la détermination de la spéciation de plusieurs métaux à des états d'oxydation spécifique. Ces types de ligand utilisent des éléments considérés comme donneurs mous, comme le soufre, qui présentent une affinité chimique relativement élevée pour les métaux lourds.¹³⁵ Malgré cela, les métaux comme les actinides, les lanthanides et autres produits de

fission sont peu reconnus comme étant sulfurophiles. Cependant, un avantage considérable de ce type de ligand est la bonne activité chélatante qu'il possède en solution acide. De cette façon, cela diminue la nécessité d'ajuster le pH et la concentration d'ions hydroxydes en solution. Ces derniers sont indésirables, car ils peuvent compléter la coordination de certains complexes diminuant ainsi la sélectivité d'un agent complexant.

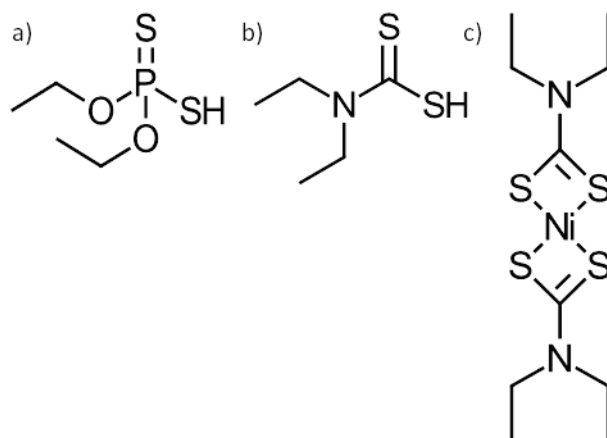


Figure 24 Structure du a) diéthylthiophosphate, b) diéthylthiocarbamate et c) d'un complexe de diéthylthio phosphate avec le nickel¹³⁹.

5.4. Les agents de l'acide phosphorique

Cette famille de ligands montre également que l'utilisation de dérivés phosphorés, déjà très utilisés aussi dans la détermination des actinides, par extraction liquide et extraction chromatographique, est compatible avec la CPE (voir Figure 25 pour les structures d'agent complexant et Figure 26 pour les structures de complexes).

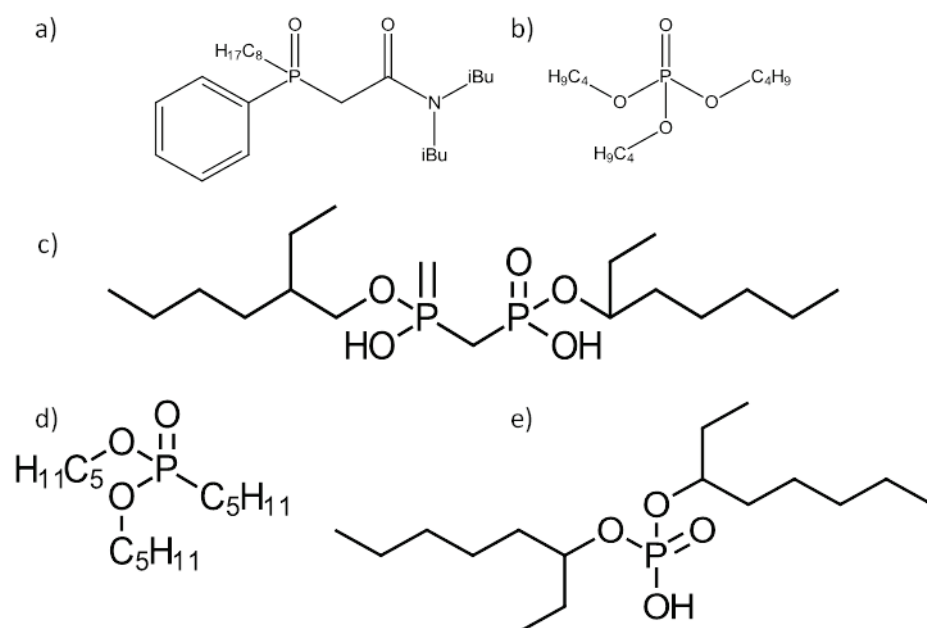


Figure 25 Structure du a) CMPO, b) de la tributyle phosphate, c) du H₂DEH[MDP], d) du DP[PP] et e) du HDEHP.¹⁴⁰

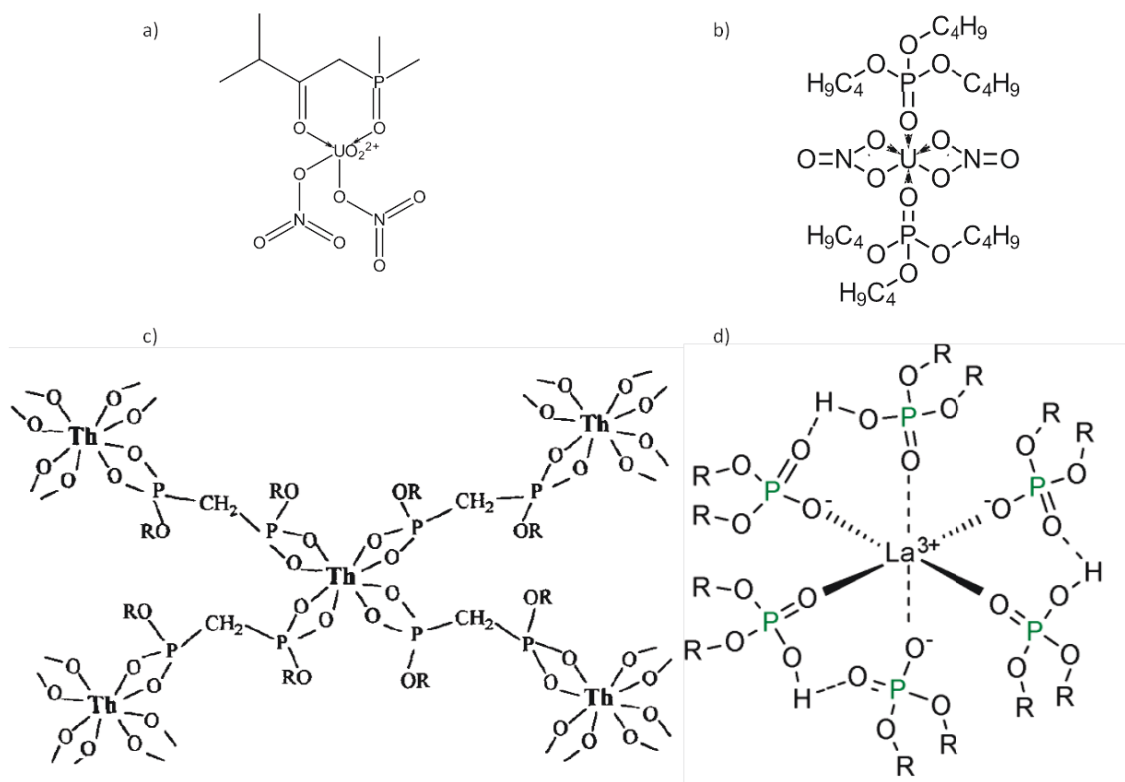


Figure 26 Structure d'un complexe formé avec a) du CMPO, ¹⁴¹ b) de la tributyle phosphate, ¹⁴² c) du $H_2DEH[MDP]$ ¹⁴³ et d) du HDEHP. ¹⁴⁰

Ces ligands sont très intéressants puisqu'il existe une relation claire entre leur sélectivité et leur degré de complexité chimique de l'extractant. En fait, la TBP, ligand plutôt simple, démontre une plus grande diversité de complexation avec les divers éléments du tableau périodique que des ligands tels que la CMPO et le $H_2DEH[MDP]$, qui par leurs angles de coordination entre leurs groupes complexant et le métal complexé limitent le choix des ions pouvant être extraits par ces derniers. ¹⁴⁴

5.5. Les dérivés de diglycolamide

D'autres classes d'extractant utilisent également cet angle de complexation entre deux groupements coordonnant dans le but d'améliorer la sélectivité de complexation.¹⁴⁵ La famille des diglycolamides utilise cette caractéristique pour favoriser la complexation d'éléments de terres rares et d'actinides trivalents. Ainsi, il est possible de moduler l'affinité pour certains éléments selon les fonctionnalités rattachées et par la modification du cœur de l'unité diglycolamide.¹⁴⁶ Ces modifications altèrent l'angle entre les deux carbonyles changeant l'activité de complexation de ses derniers ligands. Ces structures (voir Figure 27) ont aussi démontré une affinité moindre rendant possible l'extraction d'autres actinides que les An (III).¹⁴⁷

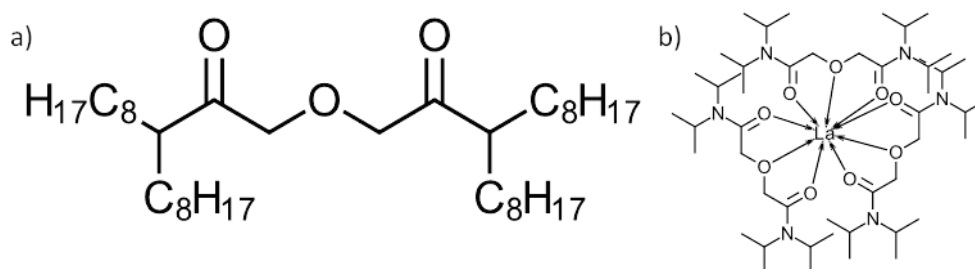
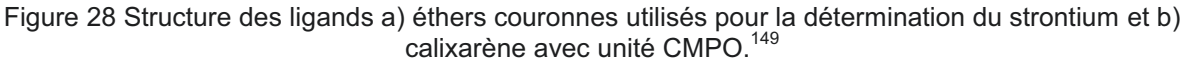


Figure 27 Structure a) des diglycolamides avec une chaîne octyle et b) structure d'un complexe de diglycolamide, avec une chaîne iso-propyl, avec le La.¹⁴⁸

5.6. Les calixarènes et les éthers couronnes

En utilisant des géométries fixes, des ligands ont récemment été développés pour l'extraction des actinides, soit les macrocycles. Les calixarènes et les éthers couronnes sont des macrocycles qui ont une taille de cavité spécifique. Cette taille de cavité spécifique leur permet d'incorporer seulement les éléments ayant un rayon ionique approprié et un arrangement orbitalaire particulier permettant un recouvrement avec les groupements fonctionnels coordonnants. Des ligands analogues utilisant des ligands, précédemment montrés sur une structure de calixarène, permettent de moduler la sélectivité de ces derniers tout en favorisant de meilleures performances de séparation. En effet, des essais ont été faits pour greffer des groupements analogues à la molécule CMPO sur une structure de

70



6. Cloud Point Extraction of Uranium using H₂DEH[MDP] in acidic conditions¹⁵¹

Extraction au point trouble de l'uranium utilisant le H₂DEH[MDP] en conditions acides

Charles Labrecque, Sabrina Potvin, Laurence Whitty-Léveillé and Dominic Larivière

6.1. Résumé

Une procédure a été développée pour l'extraction au point trouble (CPE) de l'uranium (VI) en utilisant le H₂DEH[MDP] (P,P-di (2-éthylhexyle) de l'acide méthanediphosphonique) avec la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS). La méthode est basée sur la modification de la température de point trouble en utilisant le bromure de cétyle triméthyle ammonium (CTAB) et KI. Les conditions optimales d'extraction ont été déterminées en utilisant la section efficace de tous les paramètres (les concentrations de surfactants ioniques et non-ioniques, d'agent extractant, le pH d'extraction, et la température de séparation de phase). En outre, les figures de mérite de la méthode ont été évaluées (la limite de détection, la limite de quantification, la récupération, la sensibilité, et la plage de linéarité) et sont rapportées. Une extraction quantitative ($99 \pm 0,5\%$) a été obtenue dans des échantillons d'eau potable dans une large plage de concentrations d'uranium. La méthode a également été validée à l'aide de matériaux de référence certifiés d'eaux potables (SCP EP-L-3 et SCP EP-H-3) et d'eaux usées (SCP EU-L-3). Les interférences dues aux anions et aux cations les plus critiques ont été évaluées pour déterminer la fiabilité de la méthode. La méthode proposée a démontré sa robustesse, car son efficacité d'extraction est maintenue dans une large plage de concentrations pour différents cations et de pH.

Abstract

A procedure has been developed for the cloud point extraction (CPE) of uranium (VI) using H₂DEH[MDP] (P,P - di(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid) with inductively coupled plasma coupled to mass spectrometry (ICP-MS). The method is based on the modification of the cloud point temperature using cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and KI. Optimal conditions of extraction were found using a cross-optimisation of every parameter (non-ionic and ionic surfactant concentrations, chelating agent concentration, pH and the extraction, and phase separation temperatures). Furthermore, the figures of merit of the methodology were assessed (limit of detection, limit of quantification, recovery, sensibility, and linear range) and are reported. Quantitative extraction ($99 \pm 0.5 \%$) was obtained in drinking water samples over a wide range of uranium concentrations. The approach was also validated using drinking (SCP EP-L-3 and SCP EP-H-3), and waste water (SCP EU-L-3) certified materials. Interferences from most critical anions and cations were evaluated to determine the reliability of the method. The proposed method showed robustness since its performance is maintained over a wide range of pH and metal ion concentrations.

Keywords

Cloud Point Extraction, Phosphonate, Uranium, Triton X-114

6.2. Introduction

Among the naturally-occurring actinides, thorium and uranium are the most abundant in the environment. Since uranium compounds are more soluble than their thorium counterparts, so they tend to be more widely distributed globally in the various compartments of the environment and the biota.¹⁵²

Uranium's chemical and radiological toxicity have already been clearly established.¹⁵³ The chemical toxicity of uranium originates essentially from soluble compounds, whereas radiotoxicity at regulatory levels arises from insoluble

compounds.¹⁵⁴ However, the presence of anthropogenic uranium isotopes (e.g. ²³², ²³³, ²³⁶U) originating from the use of uranium in the nuclear fuel cycle could modify the isotopic signature of uranium and therefore alter its radiological toxicity. In addition to toxicological assessments, the capacity to correctly and precisely measure isotopic composition provides valuable information on its biogeochemical cycle and enables “fingerprinting” capability regarding nuclear safeguards. For these reasons, analytical strategies oriented toward improving the detection of minor uranium isotopes and increasing precision regarding the isotopic ratios are welcomed.

Numerous analytical techniques are available to detect and quantify uranium. Because they are versatile, spectroscopic techniques such as UV-visible, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), and liquid scintillation counting (LSC) have been used extensively to evaluate uranium levels in the environment.¹⁵⁵ While they provide acceptable sensitivities and enable detection of U in the μg to mg L^{-1} range, these approaches lack the capacity to measure isotopic ratios. Mass and alpha spectrometry could provide such critical information. However, since natural abundances of ²³⁴U (0.0055 %) and ²³⁵U (0.7202 %) are low in comparison to ²³⁸U (99.28 %), and since anthropogenic isotopes are expected to be at the ultratrace levels, except in fuel, their detection is challenging. Thus, preconcentration is mandatory to improve the detection limits of less abundant isotopes. If alpha spectrometry is used for the quantification of the isotopic ratio, preconcentration and separation from the matrix is required to provide the analytical performance required to obtain acceptable isotopic ratios.

Numerous methods have already been studied for the preconcentration and separation of uranium. One of the common techniques for uranium is liquid-liquid extraction (LLE). However, this approach generates significant amounts of waste and often requires large volumes of solvent, so it is not considered to be eco-friendly. One variation of LLE is liquid-liquid separation supported on a solid phase, also known as extraction chromatography (EXC). Although this approach is fairly

selective towards actinides, the lower retention capacity (k') observed for uranium using commercially available resins (TEVA/UTEVA/DGA)^{115,156,157} makes it difficult to achieve a very high preconcentration factor (>200), as the breakthrough volume would be achieved before this level of preconcentration would be reached.¹⁵⁸ The limited reusability and potential cross-contamination of some EXC resins also translate into the production of a significant amount of contaminated waste.¹⁵⁹

One alternative to EXC is ion exchange chromatography (IEC). The main advantage of this technique over EXC is the stability of the stationary phase. Nevertheless, separation using IEC is less selective due to the type of interaction with the functional groups, which is essentially driven by the mass-to-charge ratio.⁸⁶ Over the last decade, hybrid phase extraction techniques such as dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and cloud point extraction (CPE) have emerged. CPE is essentially a liquid-liquid extraction where the dispersed organic phase is composed of micelles. Following the modification of some of the system parameters, phase separation and aggregation of micelles, referred to as coacervation, will occur. The most common system modification agent is temperature, however, addition of salt or solvents such as ethanol have been reported.^{160,127} The use of CPE has shown great promise for metal extraction for several reasons.^{161,162} Among them, one of the main advantages of CPE over traditional liquid-liquid extraction is that the extracting phase is dispersed throughout the aqueous phase in the form of micelles, enhancing interaction between the two phases with no need for an external force.¹⁶³ Furthermore, CPE was recently demonstrated by Favre-Reguillon¹⁶⁴ to have a higher K_{ex} which is deemed to be due to the higher concentration of ligand in the micellar phase which enhance the extraction efficiency. The demonstration of the higher extraction efficiency was done with an 8-hydroxyquinoline based extraction comparing CPE, using Triton X-114, and its equivalent in liquid-liquid extraction, using chloroform and water.

Organic solvents or inorganic salts can be added to enhance phase separation because they have higher surface excessed and thus change the environment of

the micelles.¹⁶⁵ Inorganic salts are regarded as more compatible with the usual atomic analytical techniques because they limit the formation of carbon-based interferences and deposits. Because this extraction method uses only millimolar amounts of surfactants, it is seen as a greener alternative to LLE.¹⁶⁵ Furthermore, coupling CPE with sensitive mass spectrometry can enhance the analysis because high preconcentration factors are achievable.¹⁶⁶ The selectivity of CPE system can be modulated by selecting a proper complexing agent and adequate extracting conditions to limit the extraction of interfering ions and to increase the elemental selectivity.¹⁶⁷

Several research groups have proposed CPE systems for the analysis of U (Tableau 7). Most of the systems are effective at neutral to basic pH values. However, at these conditions, the selectivity of the method is hindered by the precipitation of many transition metals as hydroxides from the aqueous solution (Tableau 8). Recently, Constatinou *et al.*¹⁶⁸ and Favre-Réguillon *et al.*¹⁶⁹, proposed new CPE methodologies enabling extraction to occur at pH=4 using tributylphosphonate (TBP) and 8-hydroxyquinoline (8-Hq) as extractants, respectively. In the TBP-based CPE system, while TBP's selectivity towards actinides is well-documented,¹⁷⁰ low efficiencies were achieved (Tableau 7) especially in comparison with 8-Hq CPE system, where excellent efficiencies were obtained. However, 8-Hq-based CPE systems have been used for metal extractions other than U, therefore, suggesting a lack of selectivity for this system.^{171,172}

Recently, Sanaa *et al.*¹⁷³ reported an extraction system with good recoveries around the D₂EHPA phosphonic-based extractant. The extraction pH was not disclosed, yet the addition of sodium acetate for the phase separation suggests a pH around 8–9. Although the D₂EHPA extraction of uranium offers good extraction efficiencies, the effect of possible interferences from the matrix was not assessed, nor any evaluation of the system on environmental samples. In addition, the extraction took 24 h to achieve phase separation, which strongly limits the sample

throughput. However, this study demonstrated that the efficiency of the new CPE phosphonic-based ligand system is promising. If coupled to a CPE system operating in acidic conditions to limit transition metal hydroxide precipitation (pH $\leq$ 3.5), this could improve on the deficiencies of previously designed systems for uranium.

Tableau 7 Comparison of reported CPE of uranium methodologies

Surfactant	pH	Efficiency (%)	Extractants	Instruments	Reference
TTX-114	9.2	98	PAN	UV-Vis	Laespada <i>et al.</i> ¹⁷⁴
TTX-114	9	Quantitative	DBM	UV-Vis	Shemirani <i>et al.</i> ¹⁷⁵
TTX-114	8	98	Br-PADAP	UV-Vis	Ferreira <i>et al.</i> ¹⁷⁶
TTX-114	6.5	Quantitative	PCV	UV-Vis	Madrakian <i>et al.</i> ¹⁷⁷
TTX-114	5.2	Quantitative	ARS	UV-Vis	Ghasemi <i>et al.</i> ¹³³
TTX-100	N.P.	Quantitative	D ₂ EHPA	UV-Vis	Sanaa <i>et al.</i> ¹⁷³
TTX-114	4	55	TBP	LSC	Constantinou <i>et al.</i> ¹⁶⁸
TTX-114	4	95	8-Hq	ICP-AES	Favre-Reguillon <i>et al.</i> ¹⁶⁹
TTX-114	6	Quantitative	DBM	ICP-AES	Shariati <i>et al.</i> ¹⁷⁸

TTX-114 = Triton X-114; TTX-100 = Triton X-100; PAN = 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol; DBM = Dibenzoylmethane; Br-PADAP = 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-(Diethylamino)Phenol; PCV = Pyrocatechol Violet; ARS = Red arsenazo S; D₂EHPA = 2-(2-ethylhexyl) phosphoric acid; TBP = Tributyl Phosphate; 8-Hq = 8-Hydroxyquinoline; N.P. = not provided.

Tableau 8 Precipitation pH of selected metals at various concentrations, based on data published in reference ²⁰.

Metals, M	[M]=10 ⁻⁵ M	[M] = 10 ⁻⁴ M	[M]=10 ⁻³ M	[M]=10 ⁻² M
Ti(IV)	1.9	1.4	0.9	0.4
V(II)	5	4.5	4	3.5
Cr(III)	5.2	4.9	4.5	4.2
Mn(II)	10.2	9.7	9.2	8.7
Fe(III)	6.5	5.5	4.5	3.5
Co(II)	11	10	9	8
Ni(II)	8.9	8.4	7.9	7.4
Cu(II)	6.9	6.4	5.9	5.4
Zn(II)	8.4	7.9	7.4	6.9
Pb(II)	9.4	8.9	8.4	7.9
U(VI)	6.4	5.9	5.4	4.9

In this article, we describe a new CPE system with an acidic extracting agent, H₂DEH[MDP] (Figure 29), that has a demonstrated selectivity towards actinides.¹⁷⁹ Cloud point conditions, extracting agent concentrations, and temperature are optimised. Finally, analytical figures of merit and interfering ions tolerance are presented.

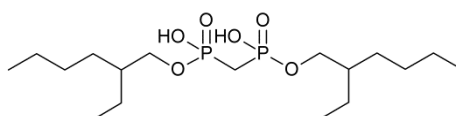


Figure 29 Structure of the H₂DEH[MDP] ligand.

6.3. Experimental

6.3.1. Instrumentation

Natural uranium and uranium-233 solutions were measured using an ICP-MS (Varian 800-MS, Mississauga, ON, Canada). Measurements for natural uranium were done in normal sensitivity whereas measurements for uranium-233 solution were done in high sensitivity (Tableau 9). A centrifuge (Beckman Allegra 64R, Mississauga, ON, Canada with the C1015 rotor) was used to accelerate the phase

separation process. The pH values were measured with a pH meter (Sartorius PT-15, Mississauga, ON, Canada). Extraction experiments were performed as a set of four replicates.

Tableau 9 ICP-MS conditions for the measurement of uranium.

High Sensitivity		Normal Sensitivity	
Parameters	Value	Parameters	Value
Flow Parameters (L/min)			
Plasma Flow	18.0	Plasma Flow	18.0
Auxiliary Flow	1.80	Auxiliary Flow	1.80
Sheath Gas	0.22	Sheath Gas	0.21
Nebulizer Flow	0.94	Nebulizer Flow	1.00
Torch Alignment (mm)			
Sampling Depth	5.0	Sampling Depth	5.0
Other			
RF Power (kW)	1.40	RF Power (kW)	1.40
Pump Rate (rpm)	17	Pump Rate (rpm)	2
Stabilization delay (s)	15	Stabilization delay (s)	15
Ion Optics (volts)			
First Extraction Lens	-518	First Extraction Lens	-5
Second Extraction Lens	-871	Second Extraction Lens	-171
Third Extraction Lens	-626	Third Extraction Lens	-205
Corner Lens	-731	Corner Lens	-218
Mirror Lens Left	52	Mirror Lens Left	35
Mirror Lens Right	53	Mirror Lens Right	20
Mirror Lens Bottom	11	Mirror Lens Bottom	25
Entrance Lens	-4	Entrance Lens	-4
Fringe Bias	-2.5	Fringe Bias	-2.5
Entrance Plate	-34	Entrance Plate	-31
Pole bias	-0.5	Pole bias	-0.5

6.3.2. Reagents

High purity water with a resistivity of $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ provided by a Milli-Q water purification system (Millipore, Etobicoke, ON, Canada) was used for the trace

metal analysis. A stock solution of natural uranium was purchased from SCP Science (Baie D'Urfé, QC, Canada). A solution of uranium-233 was obtained from the National Institute of Standards and Technologies (NIST, Gaithersburg, MD). Rhodium (SCP Science, Baie D'Urfé, QC, Canada) was used as an internal standard for the development of the method and for the analysis of natural samples. Certified reference materials (EP-L-3, low level drinking water, EP-H-3, high level drinking water, and EU-L-3, low level waste water) were also bought from SCP Science (Baie D'Urfé, QC, Canada). A stock solution of reagent-grade Triton X-114 (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada) was used as a surfactant in the CPE system for the measurements of natural uranium. Other reagents used in the development of the CPE system were: NaOH (Fisher Scientific, Ottawa, ON, Canada), HNO₃ (Anachemia Chemical, Montreal, QC, Canada), KI and KNO₃ (EMD chemicals, Mississauga, ON, Canada), and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) (Acros Chemicals, Ottawa, ON, Canada). These reagents were used without any purification. P,P di(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid (H₂DEH[MDP]) was synthesised using the procedure proposed by Stepinski *et al.*¹⁸⁰ using Sigma-Aldrich reagents (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada). Purity was assessed via NMR spectroscopy using a Bruker AC 300 MHz NMR ³¹P and ¹H. H₂DEH[MDP] was dissolved in a solution of Triton X-114 to enhance its solubility. Dasani (Coca Cola, Toronto, Ontario), Aquafina (Pepsico, Mississauga, Ontario), and Eska (Eska, Toronto, Ontario) water samples were purchase at a local grocery store.

6.3.3. CPE system

An aliquot sample of 6.5 mL was spiked with a known concentration of uranium, and the pH of the solution was adjusted to approximately 3.5 with dilute HNO₃ or NaOH solution in a falcon tube. Afterwards, 100 µL of a solution of 0.01 M of CTAB was added, followed by 400 µL of an aqueous solution composed of 0.25 mM of H₂DEH[MDP] dissolved in 0.2 mM of TTX-114. 1 mL of 0.1 M KNO₃ and 0.5 mL of 0.1 M KI were added to complete the CPE system. Following the addition of the

reagents, the volume of the solution was adjusted to 10 mL. The solution was then stirred for 1 h in an ice bath until equilibrium was reached. Subsequently the solution was left to settle for 30 minutes at room temperature. Finally, the solution was centrifuged at 4700 G for 10 minutes at a temperature of 20°C. The surfactant-rich phase was isolated by removing the supernatant. A summary of the optimal CPE system conditions is presented in Tableau 10. These conditions were obtained through a cross-optimisation process of all parameters. However, to provide a deeper understanding of the impact of each parameter, ranges of concentrations near the optimal value were assessed and are presented in the results and discussion section.

To enable the complexation of some of the interfering ions and to enhance the selectivity of the method, the aqueous phase containing the reagents and sample was spiked to 0.001 M of nitroacetic acid (NTA).

Tableau 10 Optimized CPE system conditions

Parameters	Conditions ¹	Units
Sample	6.5	mL
pH	3.5	-
[TTX-114]	0.8	mmol L ⁻¹
[H ₂ DEH[MDP]]	9	μmol L ⁻¹
[CTAB]	100	μmol L ⁻¹
[KI]	5	mmol L ⁻¹
[KNO ₃]	10	mmol L ⁻¹
T _{extraction}	4	°C
T _{phase separation}	20	°C
RCF _{average}	4 700	G

¹ Concentrations presented are for the total volume (aqueous phase prior to coacervation).

6.3.4. Figures of Merit

The following figures were assessed using optimal conditions for the following factors: linear range, preconcentration factor, detection limits, and quantification limits. Extraction efficiency (EE,%), chemical recovery (CR,%) and preconcentration factor (PF) were determined using the following equations, which are based on those presented elsewhere^{181,182} but modified to reflect the fact that analyte were measured in the surfactant rich and supernatant phases to ensure that mass balance is preserved:

$$EE = \frac{C_{SRP}}{C_{SRP} + C_{supernatant}} \times \frac{V_{supernatant}}{V_{SRP}} \times 100 \quad eq.1$$

$$CR = \frac{C_{SRP} \times V_{SRP}}{C_{spiked} \times V_{initial}} \times 100 \quad eq.2$$

$$PF = \frac{C_{initial}V_{initial} - C_{supernatant}V_{supernatant}}{C_{supernatant}V_{supernatant}} \quad eq.3$$

where C_{SRP} is defined as the concentration in the surfactant rich phase, $C_{supernatant}$ is defined as the concentration in the supernatant after the phase separation, and $V_{supernatant}$ and V_{SRP} are the volume of the supernatant phase after the phase separation and the redispersed surfactant rich phase, respectively. In the recovery equation, the C_{spiked} is the concentration of the analyte that has been added to the solution.¹⁸³ Finally, $C_{initial}$ and $V_{initial}$ represent the uranium concentration initially present in the sample/standard and the initial volume of the solution (10 mL), respectively. Extraction efficiency was calculated to determine the level of extraction from the aqueous phase toward the surfactant rich phase whereas the chemical recovery was used to determine if uranium mass balance was near quantitative.

6.4. Results and discussion

6.4.1. Complexing Agent

H₂DEH[MDP] is a widely used ligand for the extraction of various actinides in environmental samples that have a great affinity for uranium. Horwitz *et al.*¹⁷⁹ demonstrated that uranium extraction using H₂DEH[MDP] decreased by over 4000-fold when the HCl concentration increased from 0.03 M (pH = 1.52) to 4 M (pH = -0.60). This observation supports the fact that this extracting agent should be applicable at pH values typical for use in CPE systems (Tableau 7).

However, from a practical point of view, since H₂DEH[MDP] has low solubility in water near neutral pH, the complexing agent had to be dispersed in a hydrophobic media (Triton X-114, see section 3,2), similar to the approach used in extraction chromatography. By varying the H₂DEH[MDP] concentration from 0 to 10 µM/L, extraction efficiencies ranging from 10–99% were obtained (Figure 30). Considering the small excess of complexing agent in comparison to U concentration, this demonstrates the strong affinity of the ligand toward uranium. In our experiment, a ratio of 2.43:1 (ligand:uranium) is sufficient to get a quantitative extraction of uranium. As it has been demonstrated that the stoichiometric ratio for the formation of the H₂DEH[MDP]:U complex is 1.5:1,¹⁸⁴ the calculated ratio in our CPE system highlight that nearly all the molecules of ligand added are involved in the extraction process. Maximal extraction efficiency was achieved at a concentration of 9 µM/L of H₂DEH[MDP]. At this concentration, recoveries of uranium were found to be optimal throughout a wide range of concentrations (45 to 1 000 000 ng/L) (results not shown).

Compared to other CPE systems, the extraction efficiency of the proposed methodology is essentially driven by the extracting agent because in its absence, the extraction is minimal (approximately 10%). In comparison, the method developed by Favre-Reguillon *et al.*¹⁶⁹ has an extraction of approximately 50% without their extractant, 8-HQ. Hence, this approach for extraction has a selectivity mostly driven by our extractant, H₂DEH[MDP], and not by the other constituents of the CPE system (e.g. non-ionic and ionic surfactant).

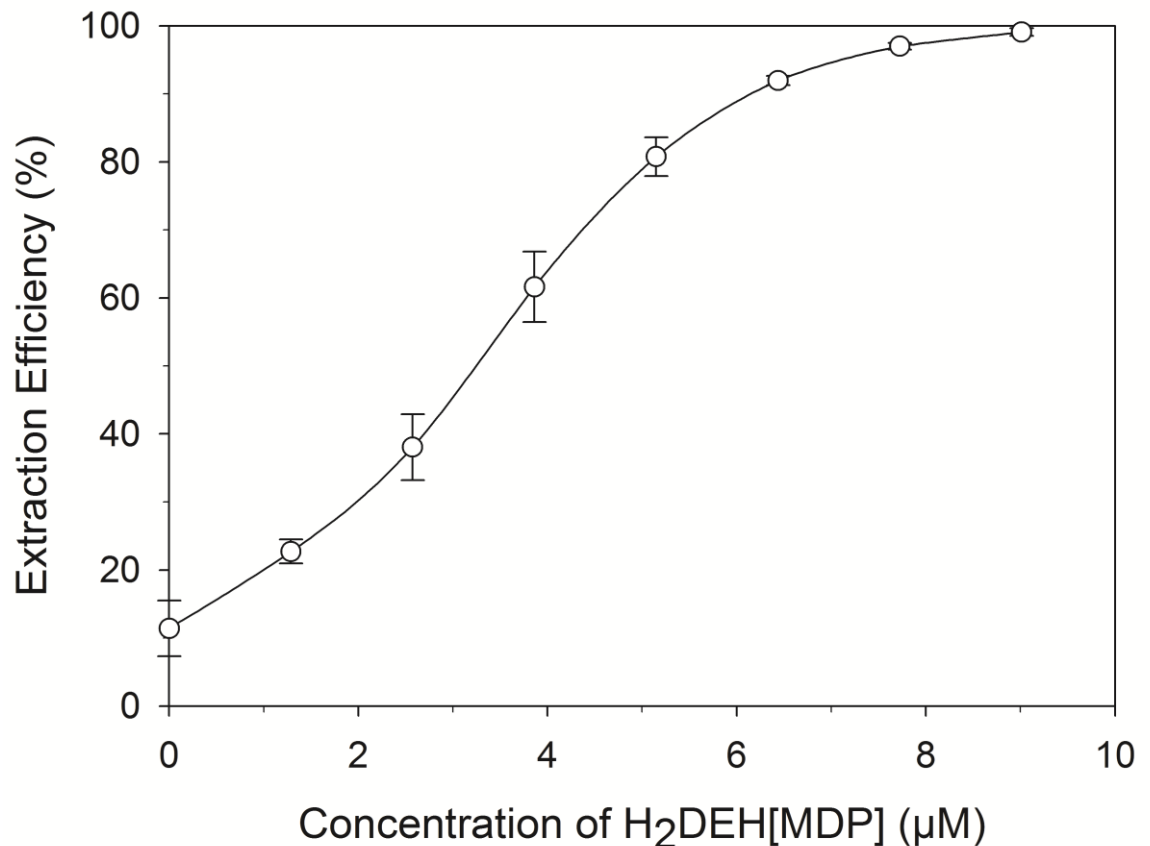


Figure 30 Effect of the complexing agent on the extraction efficiency of 800 μg / L of uranium. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Tableau 9.

6.4.2. Non-ionic surfactant

The choice of Triton X-114 (TTX-114) as a surfactant for this CPE system was driven by its theoretical cloud point temperature (CPT) near room temperature (25°C) and its low toxicological impact at concentrations such as those used in this experiment.¹⁸⁵ However, biodegradation products of TTX-114, such as alkylphenols, have been reported to have demonstrated oestrogenic effects.¹⁸⁶ Therefore, implementation of this methodology to large scale uranium treatment strategies should be evaluated thoroughly from an environmental point-of-view. The higher density of the TTX-114 surfactant-rich phase¹⁸⁵ (compared to water) facilitates the phase separation process. For these reasons, most CPE systems developed for uranium are designed around this non-ionic surfactant (Tableau 7).

TTX-114 concentrations ranging from 0.8–12 mM were tested to determine the most efficient concentration of this non-ionic surfactant under the various pH conditions (Figure 31). Cloud point extractions are generally performed at concentrations near the determined critical micelle concentration (cmc) as the cloud point temperature increases with the concentration of NIS.¹⁸⁷ However, in the case of a ternary micellar system, Triton X-114, CTAB, and water, the cmc value decreases due the presence of CTAB. A concentration of 0.8 mM was found to be sufficient to enable the most efficient and reproducible extraction. However, the extraction efficiency was found to be stable through a relatively wide range of non-ionic surfactant concentrations (0.8 to 4 mM). At higher concentration of Triton X-114, yields were found to decrease below 40% due to the increase of the CPT as a result of higher concentration of non-ionic surfactant, which would reduce extraction efficiency with the parameters used, as demonstrated by Gu *et al.*¹⁸⁷

The lowest concentration of TTX-114 possible was chosen in this experiment since it was believed that lower concentrations of organic surfactant would minimize the process of carbon deposition on the ICP-MS cones interface. However, it has been determined experimentally that at concentrations of TTX-114 as high as 10 mM, carbon deposit on the surface of the cones and nebulization issues were not noticed for an 8 hour run. Yet, one of the advantages to using the lowest concentration of TTX-114 possible is that it minimizes the volume of the SRP, which should positively impact the preconcentration factor.

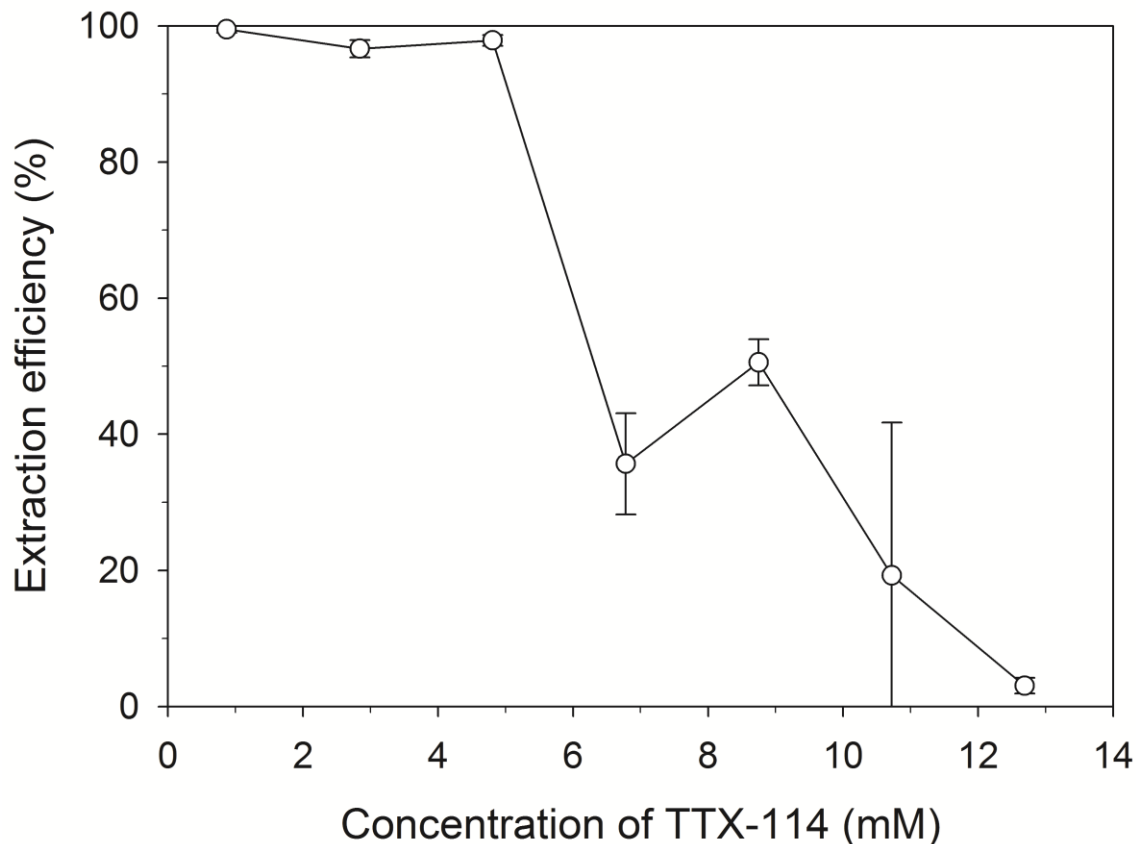


Figure 31 Effect of the complexing agent on the extraction efficiency of 800 μg / L of uranium. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Table 9.

6.4.3. Effect of the ionic surfactant

Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) was added to our system to tune the CPT of TTX-114, which is higher than room temperature (e.g. 28°C) and to decrease the cmc of TTX-114. In fact, Koshy *et al.*¹⁶⁰ have demonstrated that the addition of foreign substances, such as CTAB, can change the cloud point temperature of a solution of Triton X-114. Using this approach, the $\text{CPT}_{\text{TTX-114}}$ can be decreased from 28°C to below room temperature (20°C), then phase separation can be achieved simply by warming up the sample. This would minimize the possibility of resolubilisation of the SRP during the centrifugation process. Furthermore, the addition of a cationic surfactant is recognized to enhance the extraction efficiency of polar organic compounds¹⁷⁶ like the complex formed by

uranium and $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$. This was demonstrated by Madrakian *et al.*¹⁷⁷ where CTAB was used to enhance the uranium extraction efficiency. In the developed system, we effectively observed that the extraction efficiency increased from 20% to 99% with the addition of CTAB (Figure 32). It was determined that a concentration of 100 μM of CTAB was optimal for this CPE system.

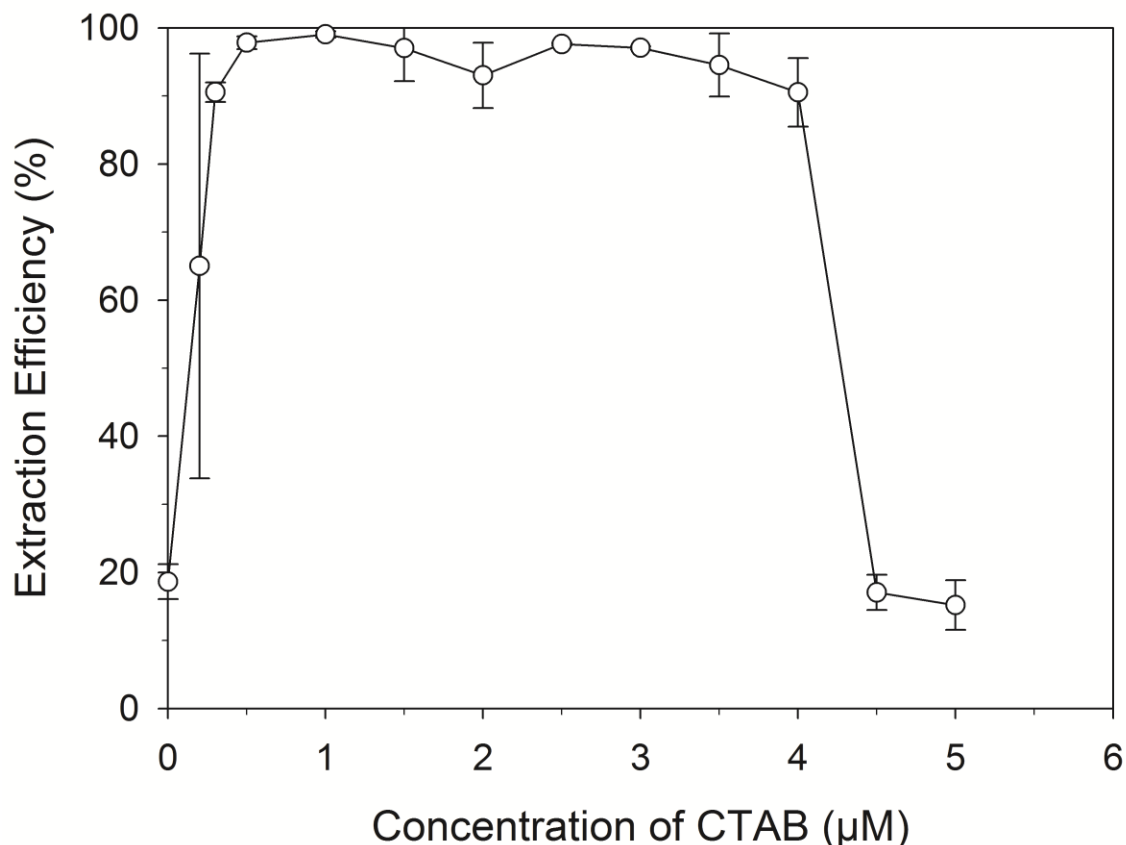


Figure 32 Impact of the CTAB concentration on the extraction efficiency. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Table 9.

6.4.4. Effect of addition of KI and KNO_3

Madrakian *et al.*¹⁷⁷ and Afkhami *et al.*¹⁸⁸ extensively studied the use of iodide as a phase separation agent in tandem with CTAB. Since iodide is polarisable, it enhances the interaction between the micelles and the ion in the aqueous phase. Thus, the interaction between iodide and micelles will decrease the cloud point temperature. KNO_3 was used in this system to maintain uranium as UO_2^{2+} and ensure that it is not reduced by any matrix constituent to its +4 oxidation

state for which complexation with $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ could be limited. Furthermore, KNO_3 was used as a salting out agent to force the uranium– $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ complex formed inside the micelles. Concentrations of 5 and 10 mM for KI and KNO_3 , respectively, were used in the optimal CPE system development.

6.4.5. Effect of pH

The pH is a very critical parameter for both the coacervation of the micelles and the complexation of the $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ with the uranium species. First of all, pH has an effect on the uranium species in solution and will therefore have a direct impact on the complexation of uranium with $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$. For example, the complexation of U with $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ occurs essentially at pH values greater than 6,¹⁸⁹ so the presence of carbonated species of U would hamper the complexation with $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$, and this would translate into lower extraction efficiency. Carbonated species will also indirectly impact the overall selectivity of the methodology as many metal carbonates are insoluble and will be precipitated in the SRP after centrifugation. The U- $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ complex formed must also be in its neutral form to transfer into the hydrophobic environment encountered inside the micellar structure. At more acidic pH values (i.e. $\text{pH} < 2.5$), the stability of iodine in its iodide form considerably decreases in favour of iodate and elemental iodine, species that will modify the hydration sphere of the micelles. This would, in return, affect the cloud point temperature and preclude phase separation from happening (Figure 33).

The effect of the pH on uranium extraction was assessed by varying the pH from 2 to 10 with HNO_3 and NaOH (Figure 33). The optimal extraction efficiency was observed for pH values ranging from 3.3 to 7, which is lower than the precipitation of the hydroxide of most transition metals (Tableau 8). The optimal extraction is probably due to the formation of a U- $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ neutral complex species at this pH range, although no spectrometric characterisation was performed to confirm this hypothesis. For the rest of the optimisation process, a pH of 3.5 was used to insure proper extraction and avoid rapid change in pH as it is a non-buffered environment.

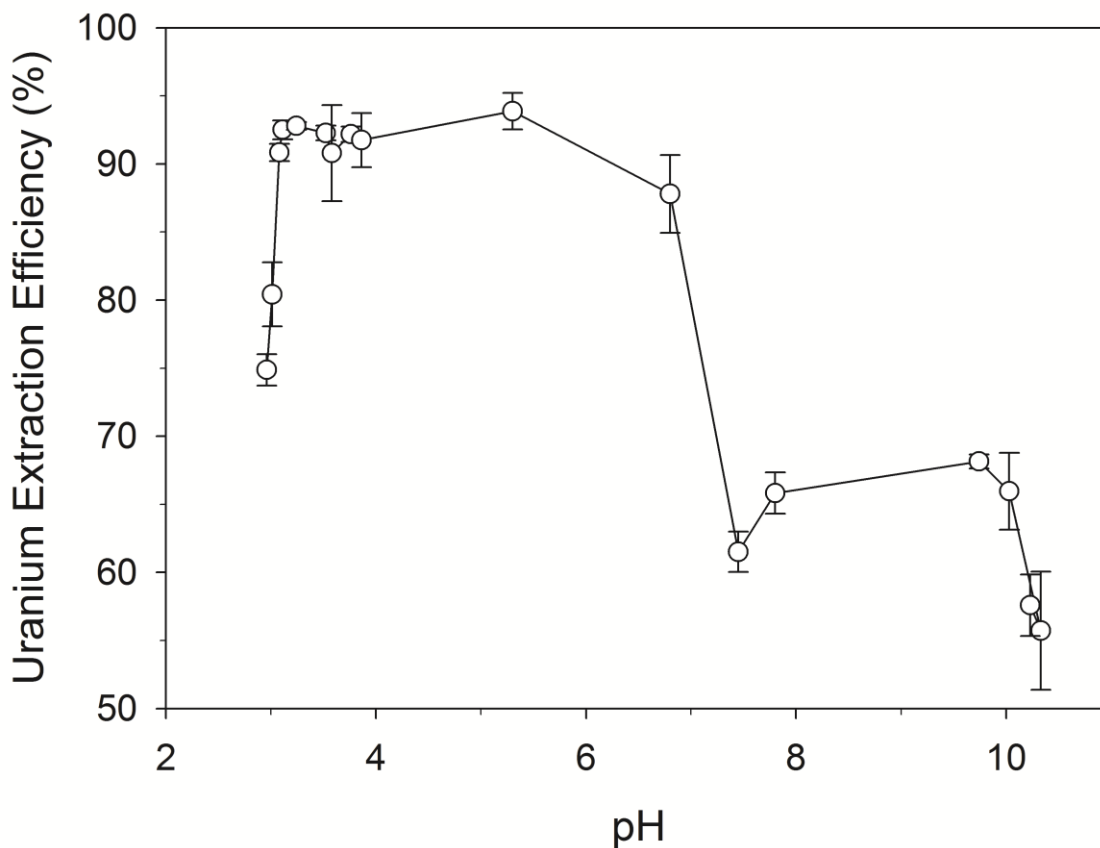


Figure 33 Impact of the pH on the extraction efficiency. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Tableau 9.

6.4.6. Effect of the extraction and phase separation temperature

Since the non-ionic surfactant (NIS) chosen for the extraction (TTX-114) has a cloud point temperature (CPT) of 25°C, a CPE system was expected to be observed near room temperature. However, since the theoretical CPT are determined for a binary system composed of demineralized water and NIS, the addition of various salts and organic substances can alter the CPT.¹²⁷ Based on other studies using TTX-114,¹⁹⁰ it was expected that the phase separation process would occur at a temperature near the theoretical CPT, even in high ionic strength solutions.¹²⁷ For the developed system, a CPT of 8°C was obtained, or 6°C for a solution containing 1000 ppm of Na⁺.

Two steps of the CPE process are proven to be critical with respect to temperature: 1) analyte extraction and 2) phase separation via centrifugation. Therefore, the optimal temperature was evaluated for both processes.

Figure 34 illustrates that the extraction efficiency is significantly higher at lower temperature. We believe that the incorporation of the neutral complex of uranium is improved because of the equilibrium between the free surfactant and the surfactant forming the micelles. Because of the dynamic nature of the formation of micelles, this would facilitate the incorporation of the U–H₂DEH[MDP] complex. Similar temperature-related behaviours were obtained by Okada¹⁶⁵ for complexation and extraction of metal thiocyanate. Furthermore, when extraction occurs in the presence of micelles, the surface area in contact between the solution and the micelles is greater than the formation of coacervates. Hence, temperature greatly affects the extraction efficiency and the performances of the CPE system. Similarly, the temperature was optimised for the phase separation by centrifugation. The optimal phase separation was achieved at a temperature of 20°C. It is assumed that at higher temperature, CTAB resolubilisation occurs. These findings are consistent with the temperature reported by Favre-Réguillon *et al.*¹⁶⁹ which also reported a more favourable phase separation when it occurs near room temperature. Multiple factors, including TTX-114 and CTAB concentrations, are known to change the cloud point temperature. Therefore, as temperature of extraction and phase separation used here were reached through cross-optimization, they are deemed optimal for the system presented and its cloud point temperature neighboring 6-8°C. Yet, for a system with a different ratio of CTAB and TTX-114 both temperature are expected to change.

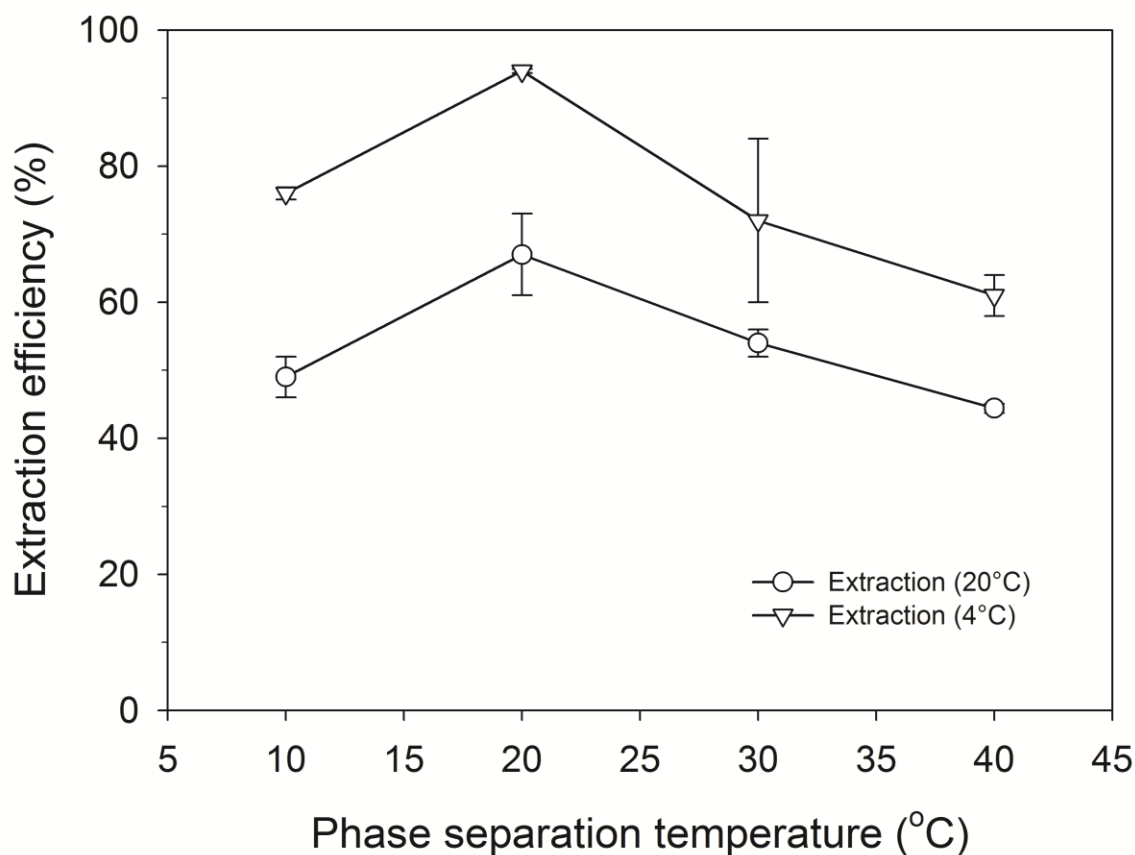


Figure 34 Impact of the stirring and centrifugation temperature on extraction efficiency. Other parameters were kept constant at concentrations presented in Tableau 9.

6.5. Analytical figures of merit

To determine the applicability of the CPE method we developed, figures of merit were evaluated (Tableau 11). Detection limit and linear range of the methodology were determined using U-238 whereas extraction efficiency and recovery were determined using U-233 instead of naturally occurring uranium isotopes (234, 235, 238), as it became clear that some of the reagents used in the CPE systems contained some level of uranium that would artificially alter the figure of merit of the methodology. Experimentally, it was determined that TTX-114 was the main contributor to uranium contamination. This contamination could be overcome by using trace metal reagents; however, reagents with a sufficient level of purity were not available during the developmental stages of this system.

Using our approach, a DL of 3 ng L^{-1} was determined. The proposed method also leads to exceptional extraction yield (99.0%) and recovery (99%). Because of the enhancement in the nebulisation resulting from the minimisation of the surface tension by the surfactant in the SRP, recovery rates of over 100% were initially calculated using Eq. 2. This was subsequently corrected using the internal standardisation approach. As nearly quantitative extraction efficiencies were measured in the SRP, minimal amounts of uranium are left in the supernatant after phase separation, demonstrating the efficiency of this approach for uranium decontamination of water source or uranium-mining waste water.

The proposed methodology shows significant improvement regarding the limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), and recoveries, compared to the methods already published (Tableau 11). This was expected, since other CPE methodologies used UV-visible or ICP-AES for detection, which are less sensitive than ICP-MS.

With respect to linear range and preconcentration factor (PF), our approach also provides values which are comparable to other studies. LOD and LOQ for the proposed method were determined using the standard deviation measured at $m/z=238$ of 10 method blanks. These values could however be enhanced using TTX-114 trace metal reagents. With the use of this reagent, LOD and LOQ at pg L^{-1} level could potentially be achieved.

Tableau 11 Analytical performance of the proposed method

	Linear range ($\mu\text{g/L}$)	PF	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	Recovery % (n=4)	Extraction Efficiency % (n=4)
Proposed method	1 000	92	3	10	99 $\pm$ 4	99.0 $\pm$ 0.5
Laespada <i>et al.</i> ¹⁷⁴	N.P.	100	1 100	4 000	98	Quantitative
Shemirani <i>et al.</i> ¹⁷⁵	300	62	11 000	15 000	98	Quantitative
Ferreira <i>et al.</i> ¹⁷⁶	N.P.	122	N.P.	N.P.	N.P.	98
Madrakian <i>et al.</i> ¹⁷⁷	10	14.3	60	180	N.P.	Quantitative
Ghasemi <i>et al.</i> ¹³³	10	N.P.	2000	6000	105 $\pm$ 9	Quantitative
Sanaa <i>et al.</i> ¹⁷³	100 000	N.P.	N.P.	N.P.	98	97
Constantinou <i>et al.</i> ¹⁶⁸	N.P.	100	1,42X10 ⁸	3 X10 ⁸	55	55
Favre-Reguillon <i>et al.</i> ¹⁶⁴	N.P.	122	N.P.	2 400	98	95
Shariati <i>et al.</i> ¹⁷⁸	1 240	50	1 000	2 500	N.P.	Quantitative

LOQ = limit of quantification; LOD = limit of detection; PF = pre-concentration factor; N.P. = not provided.

6.5.1. CPE system resilience to competitive ions

With a view to applying the developed methodology to environmentally relevant issues, the impact of other relevant ions on the extraction performances of the CPE system had to be assessed. Potential interfering ions (Tableau 12) were selected based on the work of Horwitz *et al.*¹⁹¹ which investigated the affinity and selectivity of ions on a H₂DEH[MDP]-related chelating agent, HDEHP, also referred as D₂EHPA. This chelating agent should be more prone to interference because it lacks methylene bridges, which force the geometry for the targeted ions and thus enhance the selectivity.

Chiarizia *et al.*¹⁹² also demonstrated that rare earth elements have a high affinity with the complexing agent and could compete with U extraction. However, as they are not abundant in the nature, the interference was studied for only one of the more abundant rare earth elements, lanthanum. It is to be expected that other rare earth elements should have a similar behaviour. Furthermore, because of their abundance in nature, alkaline elements (e.g. Na⁺, K⁺, Li⁺) were studied even though no impact on the complexing agent was expected. There was a chance that

they could affect the clouding behaviour or the micelle formation in solutions, thus impacting extraction efficiency.

Our results (Tableau 12) showed that even at high concentrations, alkaline elements had little impact during the extraction. In fact, the proposed system shows better resistance to high alkaline element concentrations than other cloud point extraction systems published. As well, alkaline metals can have a positive impact on the extraction through the salting out effect, as already demonstrated for extraction chromatography.¹⁹³ The tolerance of the CPE system was deemed acceptable when extraction efficiencies were above 90% of the original extraction efficiencies without the addition of the interfering ions. Maximal tolerable concentrations for various ions are presented in Tableau 12. The method was found to have a high resistance to alkaline metals and to halides. To enhance the tolerance to alkaline earth, nitrilotriacetic acid (NTA) was added to complex Mg, Ca, Sr, and Ba, to minimize their impact on our CPE system. An optimal NTA concentration of 1 mM was found to be best suited (results not shown) for the complexation of alkaline earth metals. The method was also found to be tolerant to the presence of ppm levels of BO_2^- . Although borate ions are not abundant in natural matrices, the tolerance of the system paves the way for the use of cloud point extraction with borate fusion of environmental samples, a strategy frequently used for the dissolution of refractory samples.¹⁹⁴

Tableau 12 Tolerance of the method to selected anions and cations.

Ion ^{2,3}	Concentration (mg/L)
Na ⁺ , K ⁺	2 000
Li ⁺	1 100
Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Mg ²⁺	100 ¹
Ca ²⁺	500 ¹
Zn ²⁺	120 ¹
Al ³⁺	15 ¹
Fe ³⁺ ,	24 ¹
Pb ²⁺	10 ¹
Ni ²⁺	10 ¹
NO ₃ ⁻	4 000
Cl ⁻	3 000
CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ²⁻	1 000
BO ₂ ⁻	>6 500

¹ Solution spiked to 1 mM nitroacetic acid to complex alkaline earth metals and some transition metals.

² Cations were prepared using their chloride salts. Anions were prepared using their sodium salts.

³ Tolerance of the method to anions and cations was assessed using analyte individually.

6.5.2. Preconcentration / Determination of uranium in drinking and waste waters

The method developed was tested on natural source water and performances were assessed according to the phase partition of the uranium in natural samples (Tableau 13). Recovery was determined through a 225 ng L⁻¹ spike of U-233. Three bottled drinking water samples (Aquafina, Dasani, and Eska), two drinking water (EP-L-3 and EP-H-3), and one waste water (EU-L-3) reference materials were used without dilution. Extraction efficiencies of over 98% were found for all samples tested and recoveries of over 95% of the uranium-233 were found in the SRP. This demonstrates that the determination of uranium in environmental matrices is possible when using the developed method. The method proposed performed surprisingly well with reference materials EP-H-3 and EU-L-3 even if the uranium concentration in these samples were above the linear range determined

during the developmental stage of the methodology, which could be the result of interactions with complexing anions.

Tableau 13 Determination of uranium in natural water and wastewater

Source	Extraction Efficiency (%)	Recovery (%)	Natural Uranium Found (ng/L)	Expected (tolerance interval)
Eska	99.08 ± 0.06	107 ± 3	N.D.	N.A.
Dasani	98 ± 1	98 ± 5	N.D.	N.A.
Aquafina	97.2 ± 0.4	99 ± 4	10 ± 4	N.A.
SCP EP-L-3	99.2 ± 0.2	95 ± 2	N.D.	N.A.
SCP EP-H-3	95.9 ± 0.9	104 ± 15	1 500 000 ± 200 000	1 500 000 – 2 340 000
SCP EU-L-3	98.6 ± 0.2	101 ± 17	11 600 000 ± 700 000	8 970 000 – 11 500 000

N.A. = not available; N.D. = not detected (below 3 ng/L)

6.6. Conclusion

The proposed approach is a sensitive method for uranium preconcentration. It has low variation and leads to excellent extraction efficiencies. The method works in slightly acidic (pH=3.5) conditions, avoiding the interferences caused by the precipitation of transition metal hydroxides in the uranium extraction process. Cloud point extraction also has an edge over traditional solvent extraction because toxic solvents are replaced by minimal quantities of surfactant, leading to a high preconcentration factor.

The new CPE methodology is a significant improvement over existing approaches because extractions take place in more acidic and highly saline media; the previous CPE methods showing extractions at pH values higher than 7 and limited salinity. The cloud point extraction method could also be used with UV-visible spectroscopy or ICP-OES. Indeed, with the high preconcentration factor developed, the method could be coupled with ICP-OES to provide a rapid screening technique with a less expensive instrument. UV-visible spectroscopy could also be used after a ligand exchange step where H₂DEH[MDP] is displaced

by another complexing agent active in UV-visible spectroscopy, like Sanaa *et al.*¹⁷³ proposed for D₂EHPA.

6.6.1. Acknowledgments

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The authors would like to thank Dr. P. J. Lebed and J.-M. Benoit for their editorial comments.

7. Cloud Point Extraction of Plutonium in Environmental Matrices Coupled to ICPMS and Alpha Spectrometry in Highly Acidic Conditions¹⁹⁵

Extraction au point trouble du plutonium dans des matrices environnementales couplées à l'ICP-MS et à la spectrométrie alpha dans des conditions hautement acides

Charles Labrecque, Laurence Whitty-Léveillé and Dominic Larivière[†]

7.1. Résumé

Un nouveau procédé d'extraction au point trouble a été développé pour la quantification du plutonium (IV) dans des échantillons environnementaux. Le procédé de séparation peut être couplé soit à la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICPMS) ou à un spectromètre alpha pour la quantification du plutonium. Le procédé utilise une combinaison d'un ligand sélectif (P, P di (2-éthylhexyle) de l'acide méthanediphosphonique ($H_2DEH[MDP]$)) et la formation d'un blindage des micelles par le brome pour permettre l'extraction quantitative de Pu dans des solutions très acides. L'optimisation de tous les paramètres (les surfactants non ioniques et ioniques, l'agent de chélation, le bromate et le pH optimal) conduit à de meilleures conditions d'extraction. Les figures de mérite de la méthode pour la détection par spectrométrie alpha et par ICPMS sont présentées (la limite de détection, la limite de quantification, l'activité minimale détectable et la récupération). Des extractions quantitatives (> 95%) ont été obtenues pour une grande variété d'échantillons aqueux et digérés (urine synthétique, eaux usées, eau potable, eau de mer et des échantillons de sol). La méthode comprend le premier couplage entre la spectrométrie alpha et l'extraction au point trouble. Ainsi, il s'agit de la première démonstration des aptitudes de l'extraction au point trouble dans une matrice de fusion au métaborate comme une approche de préparation des échantillons. La spectrométrie alpha et la fusion

métaborate sont largement utilisées dans le domaine de la radiochimie, d'où l'intérêt de les combiner.

7.2. Abstract

A new cloud point extraction procedure has been developed for the quantification of plutonium (IV) in environmental samples. The separation procedure can be either coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) or alpha spectrometry for plutonium quantification. The method uses a combination of selective ligand (P,P di-(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid ($H_2DEH[MDP]$)) and micelle shielding by bromine formation to enable quantitative extraction of Pu in highly acidic solutions. Cross-optimization of all parameters (non-ionic and ionic surfactant, chelating agent, bromate, bromide and pH) led to optimal of the extraction conditions. Figures of merit of the method for the detection using alpha spectrometry and ICP-MS are reported (limit of detection, limit of quantification, minimal detectable activity and recovery). Quantitative extractions (> 95 %) were obtained for a wide variety of aqueous and digested samples (synthetic urine, waste water, drinking water, sea water and soil samples). The method features the first successful coupling between alpha spectrometry and cloud point extraction and was the first demonstration of CPE suitability with metaborate fusion as a sample preparation approach, all techniques used extensively in nuclear industries.

Keywords

Cloud Point Extraction, Plutonium, Soil, ICP-MS, Alpha Spectrometry, Lithium Metaborate Fusion

7.3. Introduction

The presence of trans-uranian elements in the environment is a clear evidence of nuclear or radiological activities. These elements are radiotoxic, so reliable and fast environmental detection methods are important. However, as these elements are found in the environment at trace levels, it is important to develop strategies that lead to high preconcentration factors and isolation from matrix constituents^{196,197} even for refractory species, such as Pu. The importance of transuranian methodological development has also been highlighted by the recent events of the Fukushima-Daiichi accident where plutonium traces were found in the environment.¹⁹⁸

Many strategies have already been tried for the preparation of environmental samples and determination of plutonium. Though liquid-liquid extraction (LLE) is a well-established technique that gives reproducible and high extraction recoveries¹⁹⁹ it produces non-negligible amount of wastes. This approach also presents some drawbacks and limitations associated with chemical nature of the processes. First, sample preparation is needed to separate actinides from matrix constituents (e.g. Al, Ca and Fe which interfere in environmental matrices) that interfere with the measurement and the separation process. A conventional strategy to overcome this issue is to precipitate transuranian elements as fluoride or hydroxide compounds.²⁰⁰ Second, the preconcentration factors (PF) achievable are limited by the breakthrough volume and the physical volume of the column in EXC and the volume of the extracting phase in LLE.

Among already-established analytical strategies that lead to high preconcentration factors, cloud point extraction has shown great promise since being introduced by Watanabe *et al.*²⁰¹ for the extraction of Zn (II) using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. Since then, many strategies have been proffered for the extraction of numerous elements.¹³⁵ However, cloud point extraction has mostly been limited to metals in food and water samples, or to organic compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and pesticides in environmental samples. Most CPE (cloud

point extraction) alternatives developed for solid environmental samples rely on leaching instead of total sample dissolution^{202,203,204,205,206,207,208,209}, which limits the recoveries of refractory elements in solution such as transuranian elements. Most of these publications rely on filtration to remove the undissolved matrix, including silica, from the digestate. This strategy does not guarantee that transuranian elements could not be sorbed or trapped in these silicate structures. For most actinide species, complete sample digestion is required as they are present in the environment as refractory entities, which will be found prominently in the undigested portion.²¹⁰ As an example, Roy *et al.* demonstrated that for uranium and thorium, incomplete dissolution led to improper quantification (up to 15%).²¹¹ Thus, the developed preconcentration method must be compatible with a digestion strategy yielding a complete and stable dissolution of samples. Based on these premises, transuranian elements would greatly benefit from the preconcentration methods achieved by CPE. The concept of CPE for transuranian elements has already been proposed, but experimental results have been modest.¹⁸² Only the CPE methods for uranium and thorium in aqueous samples have led to acceptable figures of merit.^{178,212} We recently reported a CPE method for uranium in slightly acidic solutions (pH=3) using H₂DEH[MDP],¹⁵¹ while this pH was significantly lower than other publications, this pH range was still incompatible with typical digestion. Adding bromine was found to provide a higher resistance to the acidity of the phase separation process. Meeravali *et al.* used bromine, mainly as an oxidant, for the extraction of thallium in highly acidic media (3 M HCl)²¹³ and enable extraction in conditions compatible with sample preparation.

Since, Pu isotopic composition is frequently used as a tool to assess the origin of exposure, analytical instrumentation enabling the determination of isotopic signature at ultratrace concentrations such as accelerator mass spectrometry (AMS) and thermal ionization mass spectrometry (TIMS) are regarded as prime technique for such purposes. However, these instruments are not widely accessible and have limited sample throughput, which limits their suitability, for example during a nuclear emergency. Inductively coupled plasma mass

spectrometry (ICP-MS), while less sensitive, is common in most analytical laboratories and can provide detection sensitive to the pg L^{-1} for most elements.¹⁹ Since the atomic masses of most actinides are located in a region ($m/z = 230 - 256$) where low background signals are detected, interesting detection limits could be achieved through the use of sample preparation techniques such as CPE that generate high preconcentration factors. Yet, even with a high preconcentration factor, it would still be more challenging to measure short-lived isotopes ($t_{1/2} < 1\ 600\ \text{y}$) at environmental levels using mass spectrometric instrumentation than with radiometric methods such as alpha spectrometry or liquid scintillation counting. Therefore, a multi-technique approach with both MS and radiometric instrumentation yielding a complete isotopic signature of transuranian elements such as Pu would be highly beneficial in nuclear and environmental sciences.

In this report, we have developed an approach for the analysis of plutonium in acidic media that is compatible with typical sample preparation methods. CPE was developed around $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ as a ligand. $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ has a known high extraction potential for all actinides, especially plutonium, as its K_d (distribution constant) is among the highest of any actinides.¹⁷⁹ While $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ has never been used in cloud point extraction system to extract plutonium, the ligand is used in a commercially available solid phase extraction (SPE) cartridge. The cartridge has already been applied to sample preparation, mainly to make gross alpha measurements.²¹⁴ Experiment on LLE extraction has shown high affinity to plutonium whereas little affinity was observed for calcium.¹⁹⁹ Recent work has also been done on the usage of the specific ligand on a polymer ligand film (PLF) for the extraction of plutonium.²¹⁵ Following the method development, analytical performances were evaluated in both digested and aqueous environmental matrices.

7.4. Experimental

7.4.1. Instrumentation

An ICP-QQQ-MS (Agilent 8800, Mississauga, ON, Canada) instrument was used for the mass spectrometric determination of Pu isotopes. The optimized instrument conditions are presented in Tableau 15. ‡ A centrifuge (Thermo Fisher Scientific Sorvall Legend XTR, Bremen, Germany) was used to accelerate the phase separation process and during the soil solution preparation with the appropriate rotor according to the volume. The pH values were measured with a pH meter (Sartorius PT-15, Mississauga, ON, Canada). An automated fusion unit (M-4 fluxer, Corporation Scientifique Claisse, Québec, Canada) and a MARS 5 microwave system (CEM Corporation, Matthews, NC, USA) were used for fusion and acid digestion of soil samples, respectively. Both approaches were used to compare the applicability of the proposed CPE method, parameter used for the sample preparation via the fusion and MW digestions are shown in ESI.(Tableau 19 and Tableau 20)

7.4.2. Reagents

High purity water with a resistivity of $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ provided by a Milli-Q water purification system (Millipore, Etobicoke, ON, Canada) was used throughout this investigation. A solution of ^{242}Pu , obtained from the National Institute of Standards and Technologies (NIST, Gaithersburg, MD) was used in the developmental stage of the CPE system and as a yield tracer of Pu in ICP-MS and alpha spectrometry.

Rhodium (SCP Science, Baie D'Urfé, QC, Canada) was used as an internal standard for all spectrometric determinations. For alpha spectrometry, ^{242}Pu was used as a tracer to determine the recovery. Certified reference materials (EP-L-3, EP-H-3 and EU-L-3, low level waste water) were bought from SCP Science (Baie D'Urfé, QC, Canada). A stock solution of reagent-grade Triton X-114 (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada) was used as a surfactant in the CPE. Other reagents used in the development of the CPE system were: KOH (Fisher Scientific, Ottawa, ON, Canada), HNO_3 and KBr (Anachemia Chemical, Montreal, QC, Canada), KBrO_3 (J.T.Baker Chemical co., Phillipsburg, NJ), and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) (Acros Chemicals, Ottawa, ON, Canada). These

reagents were used without any purification. P,P di(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid ($\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$) was synthesized using the procedure proposed by Stepinski *et al.*¹⁸⁰ using Sigma-Aldrich reagents (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada). Purity was assessed via NMR spectroscopy using a Bruker AC 300 MHz NMR ^{31}P and ^1H . $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ was dissolved in an aqueous solution of Triton X-114 to enhance its solubility. Synthetic urine and artificial seawater matrices were made based on the protocol established by McCurdy *et al.*²¹⁶ and Kester *et al.*²¹⁷, respectively.

7.4.3. CPE system

An aliquot samples with a volume ranging from 6.5 to 50 mL was spiked with a known concentration of plutonium, and the acid concentration was adjusted to approximately 2-4 M HNO_3 . The following parameters will be given for a typical solution of 6.5 mL although scale-up of the reaction was performed to achieved high preconcentration factor. 100 μL of a solution of 0.01 M of CTAB was added to the aliquoted sample, followed by 400 μL of an aqueous solution containing of 0.25 mM of $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ dissolved in 0.2 mM of TTX-114. 0.15 mL of 0.1 M KBrO_3 and 0.5 ml of 0.2 M KBr were added to complete the CPE system.

Following the addition of the reagents, the solution was left stirring in a covered container for 30 minutes in an ice bath. The use of a lid limits emanations of bromine and potential exposure to vapors. The solution was then left to settle for 30 minutes at room temperature. Finally, the solution was centrifuged at 4700g for 10 minutes at a temperature of 20°C. The surfactant-rich phase (SRP) was isolated by removing the supernatant, then the SRP was redispersed in dilute acid solution (diluted HCl for alpha spectrometry or diluted HNO_3 for ICP-MS) through sonication of the sample. A summary of the optimal CPE system conditions is presented in Tableau 21. Using these conditions, analytical figures of merit were calculated using equations presented in annex of this chapter. In order to provide a deeper understanding of the impact of each CPE parameter on the Pu extraction yield, ranges of concentrations near the optimal value by cross optimisation were



assessed and are presented in the results and discussion section. Plutonium uptake were measured by alpha spectrometry on dilute soil solutions throughout the developmental stages of the method. Samples were counted using fluoride micro-precipitation proposed by Guerin *et al.*²²

7.5. Results and discussion

7.5.1. Effect of the complexing agent

Although no complex aggregation values exist for plutonium with H₂DEH[MDP], it is expected to be similar to thorium since their valence states are the same. A ratio of 2.5 extractant molecules per thorium ion is found when the typical complex is formed.¹⁸⁴ These values were determined in toluene but are expected to remain much the same for our system as the hydrophobic core of TTX-114 micelles are composed by aromatic substituted molecules. The concentration of H₂DEH[MDP] was always in excess by several orders of magnitude compared to plutonium. Thus, it is of no interest to test the ligand concentrations at which the breakthrough of plutonium occurs, as environmental concentrations of Pu would be in the range of ppt or Bq·kg⁻¹ of soil, which is well-below the capacity of the method. The main advantage of CPE resides in the preconcentration factors achievable,²¹⁸ which are not needed for samples with high Pu concentration.

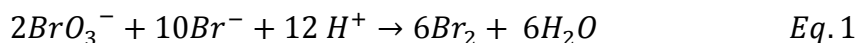
In the proposed conditions, H₂DEH[MDP] proved to be fairly selective for Pu compared to the rest of the matrix. The optimization was done for a soil matrix from the Gentilly-2 nuclear power plant, Bécancour, QC, composed of elements that could easily interfere with complexation of Pu. Hence, variation from ligand concentration changes are higher than in the method whose development was done using ultrapure water, but this is to be expected as the optimization was done using high solid sample such as soil digested by fusion.(Figure 35 a) Nonetheless, complexation of Pu by H₂DEH[MDP] was always found to be more favorable than the complexation of Ca and Fe, which are found in excess in the clay based-

materials on which the method was tested, as evidenced by the high decontamination factors.(Tableau 15)

The method showed great resiliency (Figure 35a). Changes in the ligand concentrations did not significantly decrease the extraction efficiencies, which suggests that scale-up should be possible. The method also shows that, even though the extractant is amphiphilic, it does not affect the micelles' chemical and physical properties as changes in parameters such as cloud point temperature or critical micelle concentration would greatly affect the chemical recoveries. This would rather confirm that the extractant and the formed complexes are inside the hydrophobic core than at the interface water-micelles. The impact of the ligand concentration on uptake and thus CPT is minimal as they are found at lower concentration than TTX-114.

7.5.2. Effect of the bromate

As sample preparation in radiochemistry takes place generally in highly concentrated acid, there is a great need for methods that work in the same media to limit the number of sample preparation steps and the possible contamination from the addition of reagent. Typically, salts of iodide and thiocyanide are used to influence the environment of the micelles to modify the cloud point temperature. The positive influence of these salts on the cloud point temperature is dependent of their polarizability. However, this strategy must be used with caution; some salts have a significant complexing activity (e.g. thiocyanide and citrate) and could impact the selectivity of the method. Some salts will be unstable in acidic media (e.g. iodide which form iodine in acidic solution). Among the halogens that are kinetically stable in water (iodine, bromine and chlorine), bromine was preferred as it is more stable than chlorine, and easier to prepare in solution. Bromine is liquid at room temperature and does not clog the nebuliser, unlike iodine, which is solid at room temperature and not easily dissolved in water. The use of bromate is important as in acidic solution, bromate and bromide in solution will comproportionate to form bromine following Eq. 1 :



Bromate concentration was assessed instead of bromide for multiple reasons: it is an efficient reagent for the valence adjustment of plutonium and bromide was found in excess. Bromate is known as an efficient reagent that maintains plutonium in its tetravalent oxidation state (by its oxidation potential). The reaction with bromine is reversible according to Larsen *et al.*, and this could result in the formation of a mixture of Pu(III) and Pu(IV).²¹⁹ However, the predominance of the Pu(IV) in the conditions presented in the Tableau 21 was confirmed by EXC (extraction chromatography).¹¹⁵

The use of bromine significantly improved the extraction efficiencies with acidic pH, from less than 10% efficiency to quantitative recoveries of plutonium. (Figure 35 b) These results proved that the effect of high acidity was minimized by the presence of bromine shielding around the micelles (it diminishes the stripping potential of acid in solution and its disrupting impact on micelles). At the highest concentration of bromate, extraction efficiencies decrease; this can be attributed to a competitive complexation of plutonium with bromine.

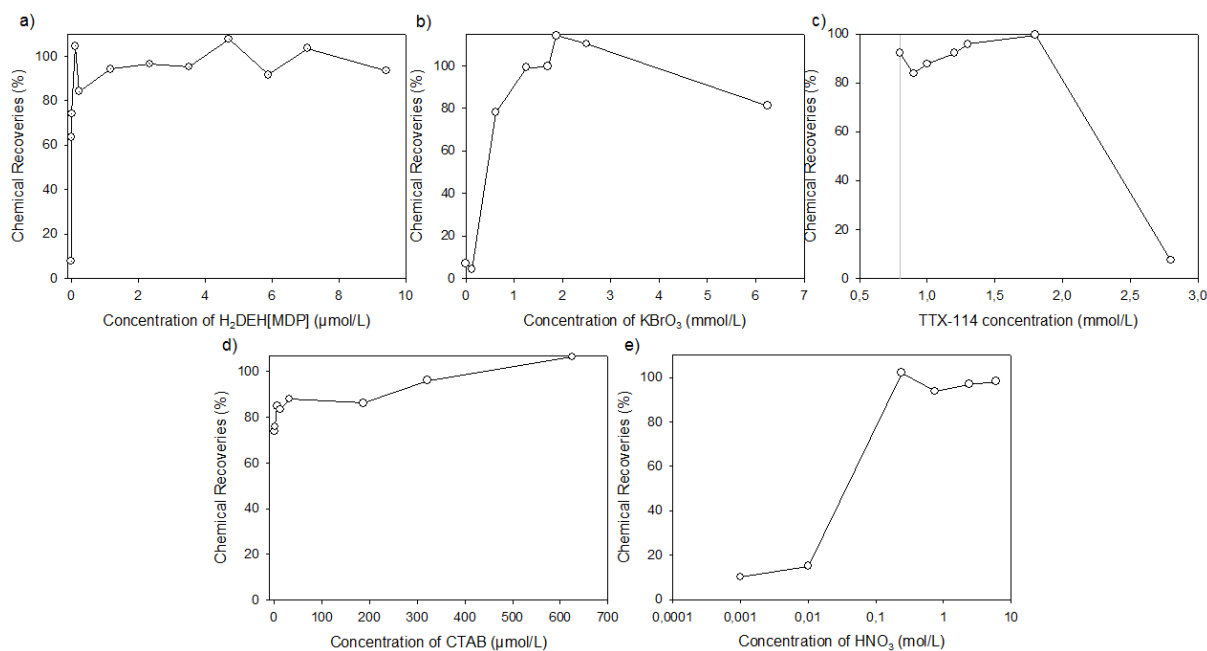


Figure 35 Impact of various factors on plutonium uptake : a) H₂DEH[MDP] b) Bromate c) TTX-114 (vertical reference line stands at the cmc) d) CTAB e) HNO₃ molarity
n.b.: Other parameters were kept constant at the concentrations presented in Tableau 21.

7.5.3. The effects of the non-ionic surfactant (NIS)

Triton X-114 was deemed a logical choice as a non-ionic surfactant for this investigation for multiple reasons. First, its cloud point temperature is estimated at 28°C, which makes its phase separation possible at room temperature. Secondly, one of the main appeals of cloud point extraction as a sample preparation technique over liquid-liquid extraction is that the concentration needed to obtain phase separation is minimal compared to the large volumes of solvents used for liquid-liquid extraction (as in the TALSPEAK process which use quantities of kerosene).²²⁰ The reduced volume limits waste production, which are costly to manage and not environmental friendly. Thirdly, there is an abundance of knowledge on systems that use TTX-114 and the impact of various parameters on the cloud point temperature and critical micelle concentration.¹⁶⁰

The best extraction performances are expected to be found at concentrations near the critical micelle concentration (noted in Figure 35c by the vertical reference line), as the phase separation process is thought to be more efficient than at higher concentration. The preconcentration factor achievable also increases when the surfactant concentration is low, as it minimises the volume of the surfactant-rich phase. The use of minimal quantities of non-ionic surfactant reduce the amount of ion extracted in the absence of ligand and thus enhances the selectivity.¹⁸³ Finally, the minimization of the organic content is desirable as it prevents carbon deposits on the ICP-MS lens and cones.

The optimized concentration of 0.8 mmol/L provided quantitative and reproducible extraction results. (Figure 35c) Small variations in the concentration of non-ionic surfactant had little impact on the method performance; extraction efficiencies were stable over an order of magnitude of non-ionic surfactant concentration.

The impact of using low concentration of non-ionic surfactant on analytical performances is direct on preconcentration values for example. A concentration of

0.8 mmol/L for a solution of 10 mL leads to a SRP volume of less than 100 μL . Using this quantity of non-ionic surfactant, preconcentration factor values of up to 140 were reached. This volume is so low that it must be redispersed in a small volume to be injected in the ICP-MS or it can be treated via the typical micro-precipitation used to couple separation methods to alpha spectrometry.

7.5.4. The effects of the ionic surfactant

Ionic surfactants were added to the CPE system to enhance the solubility of polar molecules and the extraction efficiencies. As they impact the cloud point temperature, they can be used to tune the system to a desired temperature. The most common ionic surfactants used include anionic SDS (sodium dodecyl sulfate) and cationic CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide). CTAB was used for the system and its concentration optimization was done throughout a wide range of concentration. The system was found to be responsive to the presence of CTAB as chemical recoveries went from 70 % to quantitative levels following the addition of CTAB. (Figure 35d)

7.5.5. The effects of acid concentration

In order to favor the use of CPE, the determination in environmental matrices, optimal extraction conditions needs to be achieved in acidic media as discussed previously. Such conditions are especially critical in the case of plutonium as its hydroxide is formed at low pH (< 2).²⁰ However, in acidic conditions plutonium can be present simultaneously as various species.⁹⁴ However as demonstrated, only Pu(IV) is present in the conditions tested. This shows that CPE enables actinide valence adjustment as well as preconcentration, just as in solid phase extraction used for actinide separation.

The pH range rendered possible by the formation of *in situ* Br_2 is more compatible with typical sample preparation techniques such as automated borate fusion, which uses HNO_3 concentrations from 1–3 M. The bromate concentration determined previously is deemed to be ideal since with lower concentrations of bromate in solution, strong acidic conditions are needed to efficiently form enough Br_2 to have reproducible extractions. The acid concentration at which Pu uptake is maximal

(Figure 35e) is consistent with the one reported by Horwitz *et al.*¹⁷⁹ on the analogue Actinide SPE cartridge.

Experimentation with acid concentrations also shows that an extraction mechanism based on a micellar phase equilibrium is predominant, and aqueous solubility is not the primary factor for the uptake efficiency determination.

7.6. Analytical Performances on Environmental Samples

The method presented was tested with environmental matrices to determine its applicability for the analysis of real samples. A wide array of samples were selected to determine the efficiencies and verify any possible interferences from the matrix. (Tableau 14) The method proved to be reliable over a wide range of samples. To determine the best-suited digestion system, automated borate fusion and microwave (MW) digestion were compared. Soil digested with automated fusion led to a complete dissolution with no residue. MW-digestion, using HNO₃ and HF (10:1), led to an incomplete dissolution that required filtration. Uptake using MW were lower than for fusion which is due to the presence of F⁻ which is a potent ligand for plutonium. This affirmation is supported by the observed decrease of the uranium, neptunium and americium uptake for the extractant used on a solid support.¹⁷⁹ Determination of Pu in HQ-G2 by MW digestion was not attempted as significant dilution would have been necessary to prevent damages to ICP-MS rendering Pu quantification impossible. Otherwise, significant quantities of a fluoride scavenger would be necessary minimizing the separation accomplished by CPE.

Tableau 14 Determination of plutonium in environmental matrices

	Digestion Method	Spike Recoveries (%)	
		Alpha Spectrometry	ICP-MS (n=4)
Soil (HQ-G2)	LiBO ₂ :LiBr fusion	95 ± 2	99 ± 9
	MW-digestion (HNO ₃ :HF)(10:1)	30 ± 20	N.A.
Urine ²¹⁶	N.A.	97	93 ± 9
Sea Water ²¹⁷	N.A.	100	95 ± 9
SCP-EU-L-3 (waste water)	N.A.	93	109 ± 4
SCP-EP-L-3 (drinking water)	N.A.	102	100 ± 7
SCP-EP-H-3 (drinking water)	N.A.	98	109 ± 4
IAEA-384 (sediment)	LiBO ₂ :LiBr fusion	102 ± 7	95 ± 9

N.A. = not applicable

Soil extraction by borate fusion led to quantitative results, even though potential competitive ions such as iron and calcium are present in abundance.¹⁷⁹ The quantity of calcium ions in the surfactant-rich phase is low as the resolution of the peaks in alpha spectrometry does not decrease when soils are analyzed. The presence of competing ions was validated by ICP-OES. (Tableau 15) Lithium metaborate used for the sample preparation is reduced in the SRP (decontaminating factor of 20) minimising the presence of Li⁺ and BO₂⁻ in the SRP, one of the main concerns of coupling borate fusion to ICP-MS.

The method performances was also demonstrated via the analysis of a certified reference material. (IAEA-384) (Tableau 16) The ratios obtained from the analysis of the material were within acceptable error limits of the expected value and proved that the total recoveries can be achieved by fusion dissolution. This also demonstrates that the method is suitable for the analysis of environmental materials and the determination of the isotopic composition. The method also

showed great performance using complementary instruments (ICP-MS and alpha spectrometry), enabling the measurement of both short-lived and long lived Pu isotopes.

Based on the results presented in Tableau 14 and Tableau 16, it is clear that the proposed approach is applicable for the determination of plutonium even though H₂DEH[MDP] is known to extract other actinides, such as uranium. The presence of an interfering signal from ²³⁸U at $m/z=239$ (as abundance sensitivity or hydride) could explain some of the positive bias reported in Tableau 16. However it was demonstrated that for a 10 mg·L⁻¹ uranium standard, extraction efficiency in the conditions presented is approximately 30%. This observation suggests that some level of separation between U and Pu could be achieved, especially if the conditions were optimized for this purpose.

7.7. Analytical figures of merit

The proposed method features high chemical recoveries and a low detection limit, and is compatible with alpha and mass spectrometric instrumentation. The combination of multiple instruments allows for an almost complete isotopic investigation, which is potentially useful for safety and nuclear forensic applications. The use of radiometric and mass spectrometry allows the determination of both long-lived isotopes and short-lived isotopes with good precision. A minimal detectable activity ²²¹ of 0.02 mBq/L and a detection limit varying between 15 and 200 pg·L⁻¹ are achievable by alpha spectrometry and ICP-MS respectively. The proposed method compares well to other published liquid extraction methods with respect to LOD(limit of detection), PF, and extraction efficiency. (Tableau 17) As the method is based on CPE, high preconcentration factors >140 are achieved, which is particularly attractive, especially at very acidic pH. Typically, preconcentration factors are hampered because higher quantities of TTX-114 are required ²²² which affect poorly on the overall analytical performances. As proposed, the use of Br₂ results in lower TTX-114 concentrations and thus higher PF. The main advantage of the proposed method over other existing extraction methods is the minimal sample preparation needed before the

actual extraction. As proposed, the only sample preparation needed before performing CPE is the elimination of silica in solution using PEG-6000.²²³ This step, although necessary as silica is unstable in highly acidic solution, is not time-consuming and does decrease the extraction yield. In this respect, the proposed CPE does not use CaF_2 co-precipitation involving HF or hydroxide precipitation used in most methods.¹⁹ These methods are not selective as multiple ions and alkaline earth ions will follow actinides in the precipitation process.

Even with minimal sample preparation, the method proposed yielded an excellent plutonium extraction (>98%) and selectivity towards this element compared to other matrix constituents such as alkaline earth and transition metals in solution (Tableau 15). Most decontamination factors values measured were near 50 for high solid content solutions. Note that lanthanum's decontamination factor is low, as a result of its low abundance in environmental matrices which complicates its detection by ICP-OES.

The proposed method also compares well against the analogue resin method. The elution from the Actinides resin, which contains $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$, in aqueous media is not quantitative, as the complex formed is too stable. Hence, the complex is usually stripped with EtOH, which is incompatible at high concentrations with mass spectrometry,⁷² though the proposed method with redispersion of the SRP through sonication is simple and quantitative. Croudace *et al.*²²⁴ also proposed to digest the resin using borate fusion, but this strategy worked against the main advantage of these methods as separation from the highly concentrated lithium borate matrix is nullified.

Tableau 15 Amount of concomitant ions left after CPE on digested soils and the corresponding decontamination factor.

[Elements]	Supernatant (ppm)	SRP (ppm)	Decontamination Factor
Li ⁺	3300 ± 200	60 ± 9	55
B ³⁺	4000 ± 200	155 ± 40	25
Ca ²⁺	13.2 ± 0.2	<0.01	> 1320
Fe ³⁺	284 ± 3	7 ± 1	40
Sr ²⁺	2.16 ± 0.06	0.03 ± 0.01	79
La ³⁺	0.023 ± 0.04	0.002	12
Al ³⁺	273 ± 6	4,5 ± 0.7	61
Ba ²⁺	0.92 ± 0.02	<0.05	> 18

Tableau 16 Activity Measured in IAEA-384 Reference Material in comparison to Reference values. (n=4)

	IAEA-384			
	Alpha Spectrometry (Bq·kg ⁻¹)	ICP-MS (Bq·kg ⁻¹)	Referred Values (Bq·kg ⁻¹) ²²⁵	Bias (%)
Pu-238	36 ± 3	-	38.9 ± 0.6	-7.4
Pu-239	-	110 ± 20	97 ± 9	13.4
Pu-[239-240]	107 ± 9	-	107 ± 2	0
Pu-241 ^a	-	-	56 ± 5	-
Pu-242 ^b	-	-	<i>1.9 ± 0.5^c</i>	-

a) β⁻ emitter (liquid scintillation counting required); b) Used as a tracer

c) Pu-242 values in italic as too few data were reported



Tableau 17 Analytical performance of the proposed method with Pu

Extraction Technique	Extractant	Diluent	PF	M.D.A. (mBq·L ⁻¹)	LOD ²³⁹ Pu (pg·L ⁻¹)	LOQ ²³⁹ Pu (pg·L ⁻¹)	LOD ²⁴² Pu (pg·L ⁻¹)	LOQ ²⁴² Pu (pg·L ⁻¹)	Extraction Efficiency % (n=4)	Instruments	References
CPE	H ₂ DEH[MDP]	TTX-114	>140	0.02	15	50	200	700	>98	ICP-QMS ; Alpha Spectrometry;	This work
LLE	Malonamide	C ₄ mimTf ₂	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	99	LSC	²²⁶
LLE	TBP	Dodecane	N.P.	0,2	N.P.	N.P.	N.P.	N.P.	60 ± 7	Alpha Spectrometry	²²⁷

^a LOQ = limit of quantification; LOD = limit of detection; PF = preconcentration factor; N.P. = not provided

7.8. Conclusion

The proposed CPE method is well suited for the preconcentration and determination of plutonium in a wide array of samples and showed an exceptional preconcentration factor for highly acidic samples. We believe that the methodology could become a green alternative to its liquid-liquid extraction counterpart, which uses much larger quantities of solvent. The conditions found are consistent with the conditions used for uranium extraction in a similar system,⁴⁷ as H₂DEH[MDP], TTX-114 and the CTAB dependence is also similar despite the major differences in the extraction pH, high solid matrices, and the use of a Br₂/BrO₃⁻ system.

The proposed method also demonstrates the applicability of the CPE system to solid samples dissolved by borate fusion. This coupling was possible due to the resistance of the proposed method to highly saline media. Using this coupling, the determination of the specific activity of many isotopes of plutonium was possible by both ICP-MS and alpha spectrometry.

7.8.1.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canadian Foundation for Innovation (CFI). The authors would like to thank Corporation Scientifique Claisse for providing the automated fusion unit.

7.8.2. Author Informations

^a *Laboratoire de Radioecologie, Departement de chimie, Faculte des sciences et de genie, Universite Laval, 1045 Avenue de la Medecine, Bureau 1250D, Pavillon Alexandre-Vachon, Quebec, QC, Canada G1V 0A6. E-mail : dominic.lariviere@chm.ulaval.ca; Fax : 418 656-7916; Tel : +418-656-7250*

7.8.3. Notes

The authors declare no competing financial interest.

7.9. Annexe au chapitre

Supporting Information for : Cloud Point Extraction of Plutonium in Environmental Matrices Coupled to ICP-MS and Alpha Spectrometry in Highly Acidic Conditions

ICP-MS conditions

Tableau 18 ICP-MS conditions for plutonium measurements.

Tune Parameter			
Parameter	Value	Parameter	Value
Plasma Parameter		Cell parameters	
Plasma Mode	Hot	Use Gas	False
Plasma Gas Flow Rate	15.1 L·min ⁻¹	He flow	0.0 mL·min ⁻¹
Auxiliary Gas Flow Rate	0.7 L·min ⁻¹	N ₂ flow	0.0 mL·min ⁻¹
Dilution Gas Flow Rate	0.9 L·min ⁻¹	O ₂ flow	0%
RF Power	1500 W	NH ₃ flow	0%
Reflected Power	>5 W	OctP RF	150V
Lenses Parameter (volts)		Energy Discrimination	5.0V
		Q1 parameters (volts)	
Extract 1	3.2	Q1 bias	-6.0
Extract 2	-190	Q1 pre-filter bias	-18.0
Omega Lens	25.4	Q1 post-filter bias	-24.0
Q1 Entrance	2		
Q1 Exit	2		
Cell focus	-2.0		
Deflect	12		

Soil digestion

The soil solutions were prepared using fluxer digestion (0.5 g of soil was dissolved in 3.4 g of flux). The flux was purchased from Corporation Scientifique Claisse and is composed of ultrapure lithium metaborate : lithium bromide (98.5:1.5). Lithium bromide was present as a wetting agent so the flux would not stick on the platinum crucibles. The protocol used for the fusion was a revised method from the one suggested by the manufacturer for the M4 Fluxer. (Tableau 19) The parameters used allowed for completely dissolved environmental samples on which cloud point extraction was attempted. Pouring of the fused sample in 100 mL 3 M HNO₃ solution was preferred as it was found to be the optimal concentration to enhance the solubility of lithium metaborate and enhance the solubility of transition metals in solution. After dissolution, the samples were clear solutions and were stable for weeks so did not require further filtration.

Solutions were treated with PEG-6000 to eliminate the silica(Dai, X.; Kramer-Tremblay S. *Health Phys.* **2011**, *101*, 144-147.) in solution, which could impact the analysis by clogging the ICP-MS nebuliser and limit the redispersion of the surfactant-rich phase containing the analyte. To assess the method's applicability, microwave digestion with a mix of HNO₃ and hydrofluoric acid (10:1) (Microwave conditions in Tableau 20) was done in a MARS 5 .

Fusion Protocol

Tableau 19 Fusion Protocol Used for the Dissolution of Environmental Samples.

Function	Steps	Time (min)
Proposed Protocol		
0	Pre-heating	00:05
1	Oxidation	00:30
2	First dissolution	00:30
3	Cooling	—
4	Heating	01:00
5	Final dissolution	03:00
6	Cooling	-
7	Pouring	00:10
8	Stirring	10:00
Total		15:15

Microwave Protocol

Tableau 20 Microwave Protocol Used for the Dissolution of Environmental Samples.

Stage	Power		Ramp Time (min)	Pressure (PSI)	Temperature (°C)	Hold Time (min)
	Level (W)	%				
1	400	100	25	500	185	0
2	400	100	20	500	200	60

CPE conditions

Tableau 21 Optimised CPE system conditions.

Parameters	Conditions	Units
Sample	6.5	mL
pH	< 2	-
[TTX-114]	2	mmol L ⁻¹
[H ₂ DEH[MDP]]	9	μmol L ⁻¹
[CTAB]	150	μmol L ⁻¹
[KBr]	10	mmol L ⁻¹
[KBrO ₃]	1,75	mmol L ⁻¹
T _{extraction}	4	°C
T _{phase separation}	20	°C
RCF _{average}	4 700	G

Equations used

The following figures of merit of the complete methodology were assessed for the optimal conditions of the method: minimal detectable activity, pre-concentration factor, detection limits, and quantification limits. The chemical recovery (CR, %) and pre-concentration factor (PF) by alpha spectrometry were determined using the following previously reported equations¹⁵¹.

$$CR = \frac{C_{SRP}}{C_{spiked}} \times 100 \quad Eq. 1$$

$$PF = \frac{C_{initial}V_{initial} - C_{supernatant}V_{supernatant}}{C_{supernatant}V_{supernatant}} \quad Eq. 2$$

where C_{SRP} is defined as the activity in the surfactant-rich phase, $C_{supernatant}$ is defined as the concentration in the supernatant after the phase separation, and $V_{supernatant}$ and V_{SRP} are the volume of where C_{SRP} is defined as the activity in the surfactant-rich phase, $C_{supernatant}$ is defined as the concentration in the supernatant after the phase separation, and $V_{supernatant}$ and V_{SRP} are the volume of the supernatant phase after the phase separation and the redispersed surfactant rich phase, respectively. In the recovery equation, the C_{spiked} is the concentration of the analyte that has been added to the solution. Chemical recovery was used to determine if the plutonium mass balance was near quantitative and to monitor the analyte recoveries for the analysis. Chemical recoveries (Eq. 1) are used to directly measure the quantities in the SRP, which differs from most strategies, which rely on a differential between the $C_{supernatant}$ and $C_{initial}$, and are of no interest for the analysis of real samples.^{182, 183}

8. Gross Actinide Preconcentration using Phosphonate-Based Ligand and Cloud Point Extraction

Extraction et préconcentration de la famille des actinides grâce à un ligand de type phosphonate (soumis dans *J. Radioanal. Nucl. Chem.*)

Charles Labrecque, Julien Légaré Lavergne and Dominic Larivière

8.1. Résumé

Une procédure pour la séparation et la détermination efficace des actinides les plus abondants et pertinents à l'industrie nucléaire (U, Th, Np, Pu et Am) a été développée en se basant sur l'extraction au point trouble à l'aide du ligand H₂DEH [MDP] (P, P di- (2- éthylhexyle), l'acide méthanediphosphonique). La capacité à extraire des actinides avec des concentrations variables d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique a été évaluée. La robustesse de la méthode a été démontrée pour diverses matrices environnementales telles que les matériaux de référence et des échantillons liquides enrichis pour la quantification de la teneur en actinides brut.

Cette stratégie analytique est une alternative aux techniques de préparation des échantillons traditionnels utilisés dans les procédés radiologiques pour les mesures de radioactivité brutes et peut agir comme un outil de dépistage rapide dans les situations d'urgence. La méthode développée est une alternative plus écologique aux techniques de préparation des échantillons radiochimiques communs tels que la coprécipitation ou l'évaporation. La formation d'une phase riche en surfactant de faible volume contenant les actinides complexés permet un enrichissement rapide, important et très sélectif des analytes dans cette phase.

La méthode proposée présente de bons rendements d'extraction et de séparation par rapport aux méthodes existantes. En effet, la phase riche en surfactant est soluble dans l'eau et peut donc être redispersée quantitativement dans un milieu compatible avec la spectrométrie de masse tout en fournissant une isolation rapide de la teneur en actinides. La séparation peut être réalisée en utilisant une simple

étape de calcination humide de la phase riche en surfactant avec un schéma typique de séparation en chimie radioanalytique.

8.2. Abstract

A procedure for the effective separation and determination of the most abundant actinides relevant to the nuclear industry (U, Th, Np, Pu and Am) was developed based on cloud point extraction using H₂DEH[MDP] (P,P di-(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid) as a ligand. The extractability of actinides with varying concentrations of nitric acid and hydrochloric acid were assessed. The robustness of the method was demonstrated for environmental matrices such as reference materials and spiked liquid samples for the quantification of the gross actinide content.

This analytical strategy may replace traditional sample preparation techniques used in radiological methods for gross measurements of radioactivity, and may act as a rapid screening tool in emergency situations. The developed method is a greener alternative to common radiochemical sample preparation techniques such as co-precipitation or evaporation. The formation of a small-volume surfactant-rich phase containing the complexed actinides enables rapid, highly selective and great enrichment of the analytes in this phase.

The proposed method shows good extraction and separation yield compared to existing methods, since the surfactant-rich phase is soluble in water and can therefore be redispersed quantitatively in a medium compatible with mass spectrometry while providing fast isolation of the actinide content. Separation can be achieved using a simple step of wet ashing to couple cloud point extraction with a typical separation scheme in radioanalytical chemistry.

8.3. Introduction

Actinides are found in trace amounts in the environment as the result of over 60 years of uses of nuclear energy. With the exception of uranium and thorium, which are naturally-occurring and thus omnipresent at trace level, minor actinides are scarce which complicate their determination and quantification. Thus analytical strategies enabling high levels of preconcentration are mandatory for such analyte.²²⁸ In addition to preconcentration, matrix removal is also critical aspect of a radiochemical separation as interferences from matrix constituents will likely impact counting efficiency for both alpha and mass spectrometry even for low solid dissolved matrices such as urine.^{229,230} Hence for alpha spectrometry, direct counting of gross activities is impossible as reabsorption greatly alter spectral resolution and sensitivity.²²⁹

In inorganic mass spectrometry, signal suppression originating from matrix constituents has been reported for a number of elements,^{231,232} including U.²³¹ Therefore, radiochemical actinide analyses in environmental matrices require analyte preconcentration and matrix removal, using selective approaches. These analytical manipulations are also often mandatory prior to chromatographic separation, since lower separation yields resulting from competition with other constituents of the matrix could occur at the complexation site.¹⁹

There are a number of analytical strategies that enable both actinide preconcentration and their segregation from the rest of the matrix constituents. (Co-)precipitation and solid or liquid-phase extraction (SPE and LPE, respectively) are common approaches that have been used for a wide variety of environmental and biological matrices.¹⁹

Numerous (co-)precipitation strategies for actinides using either fluoride, hydroxide, or phosphate have been reported in the literature.^{228,233,234,235,236,237,238,117} While significant levels of actinide preconcentration can be achieved using these approaches, many undesirable elements are frequently co-precipitated. This affects the degree of purity of the precipitate, which can then only be improved through a subsequent separation.

A higher degree of selectivity for multivalent actinides has been achieved by SPE resins impregnated with the appropriate ligand. Pilvio *et al.*²⁴³ have demonstrated that gross preconcentration could be achieved for most actinides with an acceptable yield on the TRU SPE resin, however, the low distribution ratios (D) of Am in this SPE resin resulted in mitigated extraction yields for Am and low preconcentration factors.⁷²

Other researchers have used Actinide Resin®²¹⁴ to achieve complete retention of the actinides. This enhanced selectivity for this resin, resulting from high distribution ratios (D) in the stationary phase of the complexed ligand is. However, overshadowed by the lack of medium conditions in which the actinides could be decomplexed without a degradation of the stationary phase. Navarro *et al.*²⁴⁴ used isopropyl alcohol to strip the actinide from the resin, but this strategy also resulted in the stripping the extracting agent and its diluent. Croudace *et al.*²²⁴ chose alkaline fusion of the SPE resin to back-extract actinides into solution. While the approach was effective at redissolving the complexed actinides, the preconcentration was not much enhanced.

Thus a strategy using the same ligand as the Actinide Resin, but in which the stationary phase would not be immobilized, could overcome the challenges met during the leaching step. This approach, called dispersive liquid-liquid extraction (DLLE), has been used for the preconcentration of various elements, including some radionuclides.^{164,175,177,151}

Among the DLLE techniques available, cloud point extraction (CPE) has emerged as a simple and effective technique. CPE is based upon the fact that at low temperatures, non-ionic surfactants (NIS) are soluble in aqueous media. However, upon reaching the cloud point temperature, aggregation of the NIS occurs, which results in the presence of two phases: the supernatant and the surfactant-rich phase (SRP).¹²⁷

As the volume of the SRP is small in comparison to the volume of the supernatant phase, a high preconcentration factor can be achieved if the species of interest are

extracted preferentially in the SRP. Selectivity can be enhanced by the choice of appropriate ligands and extractive conditions.¹³⁵ This approach has recently been used for the preconcentration of sediments and electronic wastes.²⁴⁵ Furthermore, as this method replaces the solvent used in liquid-liquid extraction with surfactant, it is recognized as a greener alternative.¹⁸¹

This paper reports on an attempt to apply a novel preconcentration strategy for actinides relevant to the nuclear industry using cloud point extraction as a preconcentration step. Using P,P di(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid (H₂DEH[MDP]) as an extractive ligand, the applicability of CPE for sample preparation techniques prior to the radiochemical separation was investigated. Coupling between this approach and common radiochemical separations was also performed.

8.4. Experimental

8.4.1. Instrumentation

For the mass spectrometric measurements of actinides, an ICP-QQQ-MS (Agilent 8800, Mississauga, ON, Canada) instrument was used. The optimized parameters used for the analysis are in Tableau 26.[‡] The CPE phase separation process used a centrifuge (Thermo Fisher Scientific Sorvall Legend XTR, Bremen, Germany) with the appropriate rotor (per volume) to separate the SRP fraction from the supernatant. An automated fusion unit (M-4 fluxer, Corporation Scientifique Claisse, Québec, Canada) was used to dissolve solid samples with the conditions specified in the ESI.[‡] The conditions were similar to those proposed in a previous report.¹⁹⁵ Alpha spectrometry measurements were performed on a Canberra Alpha Analyst PIPS. Source preparation after separation was done using LaF₃ co-precipitation as described previously by Guerin *et al.*³⁸ and typically yielded a resolution of 75 keV (FWHM). The resolution obtained was sufficient to resolve most resolvable interferences.

8.4.2. Reagents

High purity water with a resistivity of 18.2 MΩ•cm was provided by a Milli-Q (Millipore, Etobicoke, ON, Canada) and was used throughout this investigation to prepare reagents and standards. Solutions of ^{233}U , ^{237}Np , ^{242}Pu , ^{241}Am and ^{243}Am and ^{233}U obtained from the National Institute of Standards and Technologies (NIST, Gaithersburg, MD) were used in the developmental stage of the CPE system and as yield tracers of actinides (^{230}Th , ^{233}U , ^{242}Pu and ^{243}Am) in ICP-MS and alpha spectrometry.

Rhodium (SCP Science, Baie D'Urfé, QC, Canada) was used as an internal standard for all mass spectrometric determinations. Certified reference materials (EP-H-3, high level drinking water and EU-L-3, low level waste water) were purchased from SCP Science (Baie D'Urfé, QC, Canada). A stock solution of reagent-grade Triton X-114 (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada) was used as a surfactant in the CPE. Other reagents used in the CPE system were: KOH (Fisher Scientific, Ottawa, ON, Canada), HNO_3 and KBr (Anachemia Chemical, Montreal, QC, Canada), KBrO_3 (J.T.Baker Chemical Co., Phillipsburg, NJ), and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) (Acros Chemicals, Ottawa, ON, Canada). These reagents were used without any purification. P,P-di(2-ethylhexyl) methanediphosphonic acid ($\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$) was synthesized using the procedure proposed by Stepinski *et al.*¹⁸⁰ using Sigma-Aldrich reagents (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada). Purity was assessed via NMR spectroscopy using a Bruker AC 300 MHz NMR ^{31}P and ^1H . $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ was dissolved in an aqueous solution of Triton X-114 to enhance its solubility. Synthetic urine and artificial seawater matrices were prepared following protocols published by McCurdy *et al.*²¹⁶ and Kester *et al.*²⁴⁶, respectively.

8.4.3. CPE system for gross preconcentration

Aliquot samples with volumes ranging from 6.5 to 50 mL were spiked with a known concentration of tracers, and the acid concentration was adjusted to approximately HNO_3 2-4 mol L^{-1} . The following parameters are provided for a sample volume of 6.5 mL, although the reaction was scaled up to achieve a high preconcentration factor. 100 μL of a solution of CTAB 0.01 mol L^{-1} was added to the aliquoted sample, followed by 400 μL of an aqueous solution containing $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ 4.2 mmol L^{-1} dissolved in TTX-114 22 mmol L^{-1} for the liquid sample, and $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ 22 mmol L^{-1} dissolved in of TTX-114 22 mmol L^{-1} for the soil sample. 0.15 mL of KBrO_3 0.1 mol L^{-1} and 0.5 mL of KBr 0.2 mol L^{-1} were added to each to complete the CPE system.

Following the addition of the reagents, the solution was stirred in a lidded container for 30 minutes at 4°C. The lid limited emanations of bromine and potential exposure to vapours. After stirring, the solution was left to settle for 30 minutes at 20°C, then centrifuged at 4700g for 10 minutes (20°C). The surfactant-rich phase (SRP) was isolated by removing the supernatant, then the SRP was redispersed in dilute acid solution (diluted HCl for alpha spectrometry or diluted HNO_3 for ICP-MS) through sonication of the sample. A summary of the optimal CPE system conditions is presented in Tableau 35.

Following the redispersion of the SRP, the samples were successively wet ashed, using 6 mL of $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ (5:1) and $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}_2$ (5:1). Analytical figures of merit were calculated using these conditions and the equations presented in ESI.[‡] To provide a deeper understanding of the impact of all the different parameters, the samples were cross-optimised near optimal values for all the tested actinides. Then the samples were by alpha spectrometry and counted using fluoride micro-precipitation, as proposed by Guerin *et al.*²² or by ICP-QQQ-MS.

8.4.4. Actinide separation after CPE gross preconcentration using SPE separation

The SRP fraction containing actinides was wet ashed, then separated using a published separation scheme from Maxwell and Jones.²⁴⁷ The wet ashing was

performed via 2 successive cycles of acid dissolution/evaporation using the following volumes of concentrated acids: 5 mL HNO_3 and 1 mL H_2SO_4 followed by one cycle using 5 mL HNO_3 and 1 mL H_2O_2 . The separation method consists of using three resins, DGA, TEVA, and TRU, to separate the actinides using their affinity with the stationary phase. The wet-ashed residue was then redispersed in 10 mL HNO_3 3 mol L^{-1} . The method is summarized in the next paragraph.

Initially, the valence adjustment used 125 μL 1.5 mol L^{-1} ascorbic acid, 50 μL 1.5 mol L^{-1} sulfamic acid, 400 μL 7500 mg L^{-1} $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and 2 mL 3.5 mol L^{-1} NaNO_2 . The sample was retained onto specific resins using HNO_3 3 mol L^{-1} : Th^{4+} , Pu^{4+} , Np^{4+} on the TEVA and Am^{3+} and UO_2^{2+} on TRU. The valences specified beforehand maximized their affinities in the specific conditions. Sample was then rinse using only 3 mol L^{-1} HNO_3 to elute the matrix. TEVA and TRU resin were then separated. The TEVA resin was then subjected to a HNO_3 3 mol L^{-1} rinse to lixiviate unretained species. Then Th^{4+} was eluted using 9 mol L^{-1} HCl . TEVA resin was re-rinsed with 3 mol L^{-1} HNO_3 to retain all the analytes. Pu^{4+} and Np^{4+} were then eluted with 0.25 mol L^{-1} HCl containing TiCl_3 and HF to elute both of these actinides. Then, TRU was treated using HCl 4 mol L^{-1} to transfer the Am^{3+} on the DGA resin. The Am^{3+} was eluted following a rinse of 1 mol L^{-1} HNO_3 (5 mL) and 0.1 mol L^{-1} HNO_3 (3 mL) by using 15 mL 0.25 mol L^{-1} HCl . As the only remaining actinides on the TRU was UO_2^{2+} the resin was then eluted using 0.1 mol L^{-1} $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Fractions collected were analysed using either alpha spectrometry or ICP-MS to demonstrate the versatility of the proposed methodology. The complete cloud point extraction, wet ashing and separation scheme is shown in Figure 36.

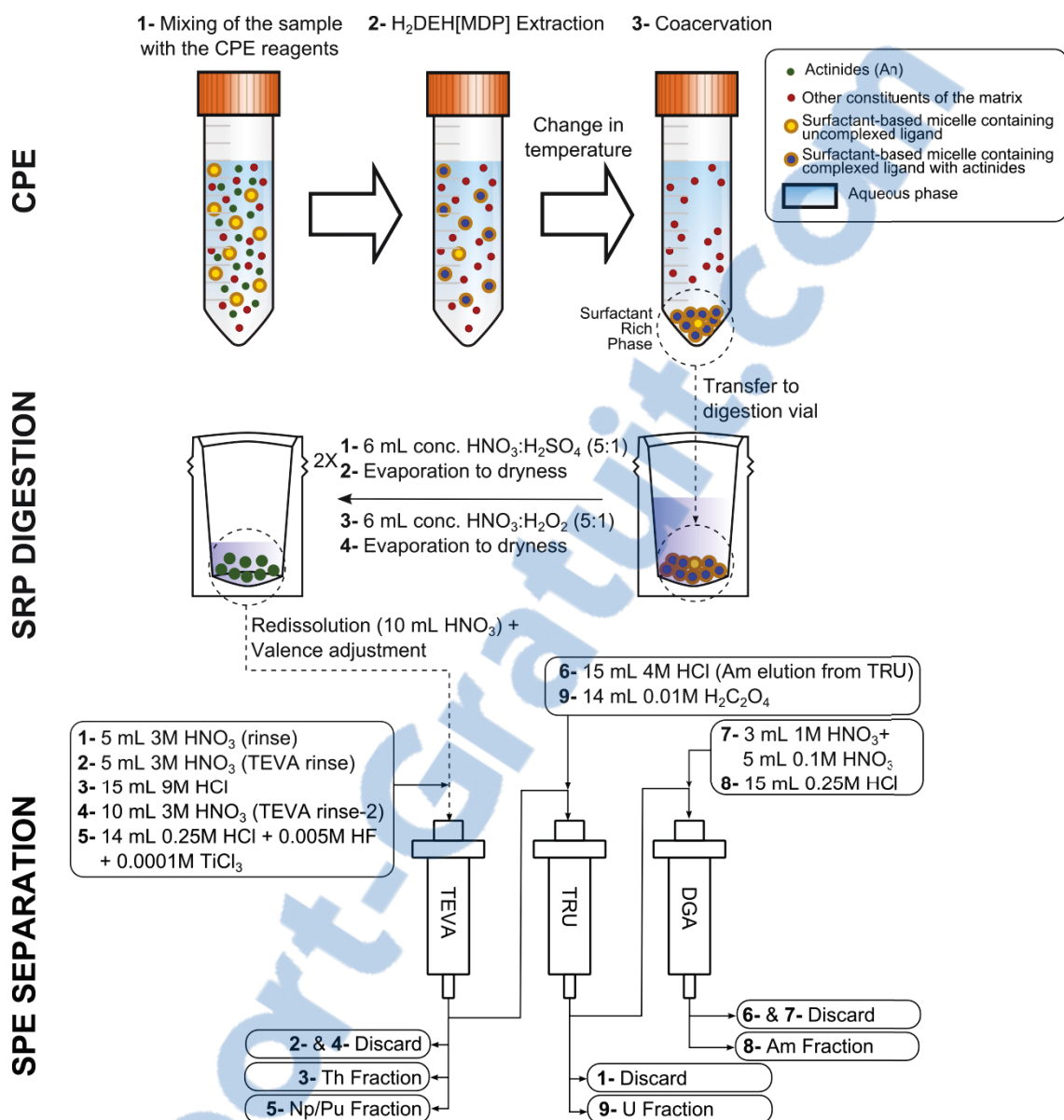


Figure 36 Complete separation scheme of the solutions using cloud point extraction, wet ashing and chromatographic separation.

8.5. Results and Discussion

8.5.1. Optimisation of CPE conditions

Extractions for all actinides used acidic media, based on previously reported conditions for Pu^{195} Extraction conditions were assessed for Th, U, Np, Pu and Am

as they are among the most commonly encountered actinides in the environment. Am behaviour is generally a good indicator for minor actinides such as curium.

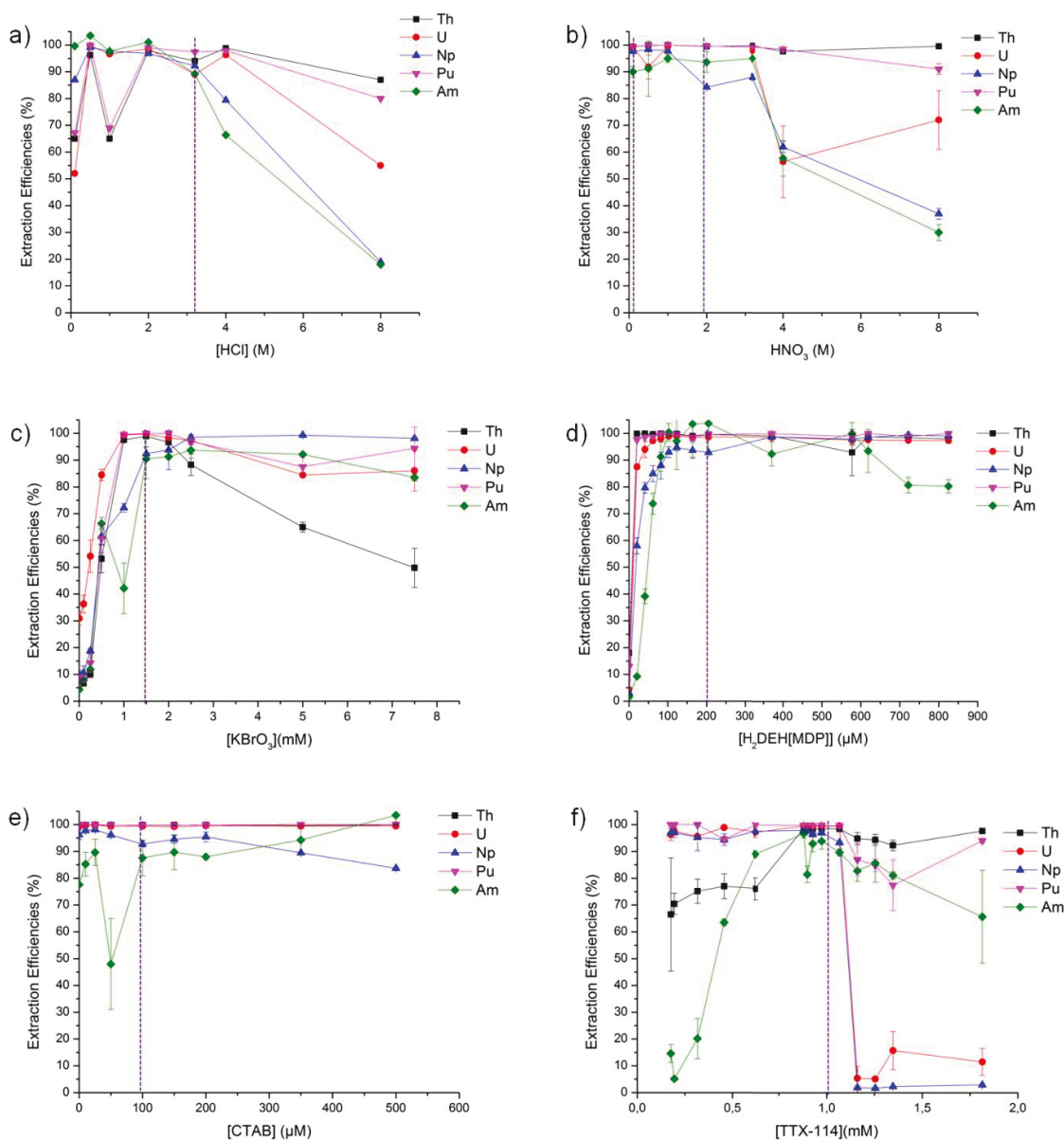


Figure 37 Behaviour of actinides when varying the concentration of a) hydrochloric acid, b) nitric acid, c) bromate, d) H₂DEH[MDP], e) CTAB and f) TTX-114 when keeping other concentrations constants. Dashed lines represent the optimized conditions used.

8.5.2. Effect of the acid nature and concentration

The impact of the nature (HCl and HNO₃) and concentration (0.1 to 8 M) of the acidic media on the extraction of actinides was assessed (Figure 37A and B).

Optimal extraction conditions were observed in HNO_3 for concentrations ranging between 0.1 to 3.2 mol L^{-1} . In comparison, extraction was only quantitative for HCl between 2 and 3 mol L^{-1} . This can be explained by the fact bromate comproportionation, necessary for the formation of Br_2 , which acts as a protective shield against the acidic conditions of the extraction media, is less effective in diluted hydrochloric acid, due to its less oxidising character than nitric acid.

As shown in Figure 37B, nitric acid offers the best conditions in comparison to HCl for the valence adjustments of both Pu and Np. In fact, the extraction of Pu and Np was found to be quantitative throughout a broad range of HNO_3 concentrations. This information indicates that fine pH tuning is not mandatory, which is practical for the analysis of diverse matrices. In fact, the concentrations of nitric acid at which maximal extractions are reported are compatible with the alkaline fusion used for the total dissolution of refractory samples. For the rest of the CPE experiments, the acid concentration was fixed at HNO_3 1 to 3 M. (see Tableau 28)

8.5.3. Effect of the oxidative agent

The effects of an oxidative agent on the CPE of actinides are two-fold. First, oxidative agents have the abilities to favour a specific oxidation state of actinides, ensuring their proper retention and elution.²⁴⁸ This role is highlighted for Np and Pu in Figure 37C as shown by their high observed recoveries. This observation is consistent with those reported by Guerin *et al.* about the effective valence stabilisation of NpO_2^{2+} by bromate.²² Second, in the proposed CPE system, KBrO_3 plays a critical role in the formation of a Br_2 shielding around the micelles, as mentioned previously. This protective shield is formed through the reaction of Br^- and BrO_3^- in solution. Without any BrO_3^- , very limited extractions were measured (Figure 37C), confirming the importance of bromate in the enhancement of CPE performances in highly acidic media.

In fact, contrary to the cases of Np and Pu, which require valence adjustment, Am, U and Th possess only one stable oxidation state in dilute HNO_3 (*i.e.* Am^{3+} , UO_2^{2+} and Th^{4+}). The fact that low recoveries were reported confirms the dual role of KBrO_3 . This observation was also confirmed for lanthanides by CPE.²⁴⁹ As

bromate concentration increases, significant enhancement in extraction efficiencies were observed for all actinides reaching near 100% at 1.5 mmol L^{-1} . For the rest of the experiments, the bromide and bromate concentrations were fixed at KBr 10 mmol L^{-1} and KBrO_3 1.5 mmol L^{-1} , respectively (see Tableau 28).

8.5.4. Effect of the chelating agent

$\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ was selected as the chelating agent for the complete extraction of the actinides, as it had a known affinity for most actinides in LLE and SPE.^{184,199,193}

These investigations also suggest the $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ is a good choice for cloud point extraction for the determination of gross actinide content, since high retentions of all actinides were observed around the same conditions previously stated.

Experiments were performed (Figure 37D) to assess the uptake of the principal actinides with variable concentrations of chelating agents, and yielded three important conclusions. First, extraction is negligible when $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ is absent, confirming its role in the extraction process. Second, the amount of $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ necessary to achieve quantitative extraction is variable for each actinide [10 to $100 \mu\text{mol L}^{-1}$] consequent with the extraction affinities reported for the chelating agent in the SPE counterpart.²¹⁴ For example, Am required the greatest concentration of $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$ to achieve quantitative extraction, due to the lower distribution coefficient (D_w) observed at 1 M HNO_3 .²¹⁴

Third, quantitative extraction is achievable for all actinides at concentration higher than $100 \mu\text{mol L}^{-1}$. For the rest of the experiments, the chelating agent concentration was fixed at $165 \mu\text{mol L}^{-1}$ for liquid samples and $825 \mu\text{mol L}^{-1}$ for dissolved soils. (see Tableau 28) Higher concentrations of extractant were necessary for digested solid to ensure a sufficient number of complexing molecules in the CPE solution.

8.5.5. Impact of the surfactants concentrations

Experiments were performed to determine the optimal concentration of surfactants, both non-ionic and cationic. (Figure 37E and F) CTAB was added as it has a

demonstrated ability to enhance the solubility of polar molecules such as $\text{H}_2\text{DEH}[\text{MDP}]$. It is also a known CPT tuning agent, and induces the cloud point transition near room temperature. The impact of CTAB was found to be minimal on the extraction as optimal conditions of the CPE system were already near room temperature. However, for kinetic reasons, since it is also a known phase transfer agent, CTAB was added in low quantities (100 mmol L^{-1}). CTAB is also a cationic surfactant that can induce charges in the micelles, creating repulsion between the micelles and between micelles and ions in solution.¹⁸¹ This feature is particularly desirable in high saline solutions such as those resulting from the alkaline fusion of soil samples.

A non-ionic surfactant was needed to separate the phases to observe cloud point extraction. TTX-114 was chosen, among other non-ionic surfactants, because it has a CPT near room temperature and its behaviour is well documented in the presence of additives to modify its CPT.¹⁶⁰ The extraction profiles obtained when varying the TTX-114 concentration are in agreement with the critical micelle concentration (cmc) value established at 0.8 mmol L^{-1} . For the rest of the experiments, the CTAB concentration was fixed at $100 \text{ }\mu\text{M}$ and the TTX-114 concentration was fixed at 1.07 mM (see Tableau 28).

8.5.6. Gross Alpha Actinides Extraction in synthetic aqueous matrices

As the extraction method is intended for the extraction of actinides in environmental samples, gross alpha actinide detection was performed on a variety of spiked matrices (urine, drinking water, waste water, seawater) to ensure the applicability of the proposed approach for the rapid separation/preconcentration of actinides in aqueous samples. Extraction yields ranging from 80 to 111% were measured for all matrices under investigation (Tableau 22).

Tableau 22 Recovery of various actinides in synthetic liquid matrices by alpha spectrometry.

	Spike recovery (% , n=2)				
	Th	U	Np	Pu	Am
Urine	89 ± 2	99 ± 10	91 ± 3	111 ± 4	99 ± 12
Drinking Water	84 ± 7	81 ± 11	80 ± 1	97 ± 5	96 ± 15
Waste water	99 ± 3	101 ± 5	88 ± 6	109 ± 2	102 ± 3
Sea Water	104 ± 4	105 ± 1	104 ± 6	98 ± 4	105 ± 6

8.5.7. Surfactant-Rich Phase Digestion

While gross actinides measurements is possible by both α - and mass spectrometry following CPE is demonstrated in Table 22, quantification of actinides by both methods is plagued with spectral interference originating from the presence of other actinides, especially U and Th, which are present in much higher concentrations than the transuranium elements. Separation between each actinides is therefore mandatory for the precise measurement.^{33,34} To separate recovered actinides in the surfactant-rich phase,⁵¹ the phase must be degraded, since it contains high concentrations of surfactant and ligand, which interfere with the extraction processes in the stationary phase of the SPE. Hence, finding a strategy to degrade the SRP is mandatory.

Wet ashing seems to be the most promising approach, but this procedure was difficult for Actinide Resin, which contains H₂DEH[MDP], because of the high quantity of organic material originating from the impregnated stationary phase.^{228,250} The absence of this support in CPE should dictate the use of softer ashing conditions sufficient to adequately decompose the organic constituents of

the SRP. The decomposition performances of four common acidic mixtures were assessed: $\text{HNO}_3\text{:HClO}_4$ (5:1), $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ (5:1), $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}_2$ (5:1) and $\text{HNO}_3\text{:HCl}$ (3:1).

After the completion of the procedure, the first two mixtures completely decomposed without any residue after evaporation to dryness and redissolution in 10 mL of 3 mol L⁻¹ HNO_3 , whereas, the last two mixtures exhibited limited SRP degradation in the conditions tested, thus hindering their applications for this purpose. To get complete decomposition with $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 was replaced by H_2O_2 to completely oxidise the residual carbon formed by H_2SO_4 in the final ashing stage. (Pictures of the typical results from the wet ashed samples are shown in the ESI.) For subsequent experiments, wet ashing $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O}_2)$ (5:1) was chosen over the $\text{HNO}_3\text{:HClO}_4$ (5:1) wet ashing for safety and regulatory reasons even though the latter was faster and led to equivalent results.

8.5.8. Separation

One of the main benefits of performing SRP degradation was to enable the coupling of CPE and SPE for the subsequent isolation of actinides. Many separation schemes have been published over the years, but as a proof of concept of the coupling between CPE (as a gross preconcentration approach) and SPE (for the selective separation of actinides), the sequential separation scheme developed by Maxwell and Jones²⁴⁷ was used. This separation procedure was chosen because it enables the separation of all actinides under consideration in the CPE experiment and it provides a rapid turn-around time. Unfortunately, the selected separation method did not lead to a reproducible extraction yield for Th.

To determine the recovery yields (measured by α -spectrometry) of the separation method alone, separation was initially performed on a spiked digested SRP blank solution. (Tableau 23)

Tableau 23 Extraction recoveries (%) after separation/elution using SPE on an spiked digested SRP blank solution (n=3).

Fraction/Analyte	Th	U	Pu	Np	Am
Th	62.5 ± 0.2	0.04 ± 0.02	1.3 ± 0.4	0.5 ± 0.1	6.6 ± 0.5
U	4 ± 2	96 ± 18	3.0 ± 0.4	1.96 ± 0.04	10 ± 3
Pu(Np)	4 ± 2	0.05 ± 0.01	116 ± 20	109 ± 2	1 ± 1
Am	0.01 ± 0.03	0.2 ± 0.2	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.01	110 ± 10

Reproducible and quantitative recuperations for U, Pu(Np) and Am were obtained. Recoveries exceeding 100% could be the result of low counting rates or counting chambers contamination as low levels of activities were used. Th recuperations were significantly lower as this element is not completely eluted from the TEVA resin using HCl 9 mol L⁻¹. In fact, Maxwell and Jones²⁴⁷ labelled the Th fraction reported here as a “Th rinse,” since the elution of Th is non-quantitative due to the relatively low D_w value for Th at 3 mol L⁻¹ HNO₃¹¹⁵ and the large volume of 3 mol L⁻¹ HNO₃ used during the rinsing step. The fact that the separation is complete for four of the elements tested proves that the SRP degradation through wet ashing is complete, since the yields obtained are similar to the one reported by Maxwell and Jones for the separation only.²⁴⁷ It also demonstrates that the evaporation of the added sulphuric acid is complete. This is important, as H₂SO₄ could interfere with the actinide loading by the formation of sulfato complexes.

For example, sulfato complexes of Np have been reported in the literature¹¹⁵ in sulphuric acid concentrations as low as 0.05 mol L⁻¹. These complexes would have resulted in low extraction yields in the separation scheme used. Since high recoveries for Np are observed, it is possible to affirm that the evaporation of traces of sulphuric acid is complete.

Based on these promising results, a number of complex matrices were chosen to validate the proposed methodology. Aqueous and biological samples such as waste water and synthetic urine were selected to test the method. In addition, solid

samples such as fluvial sediments collected near a nuclear power plant, sediment collected by IAEA-MEL (IAEA-384) in July 1996 in Fangataufa Lagoon (French Polynesia), and a soil from San Joaquin, California (NIST-2709a) were also subjected to the CPE-SPE approach after being digested using alkaline fusion. IAEA-384 and NIST-2709a were also used for method validation as U and Th reference values are published. These two samples were also selected as they exhibited different levels of U and Th concentrations.

The U and Pu separation results were quantitative (>75%), in all matrices investigated (Figure 38). However, for Np and Am, lower recoveries (<75%) were observed for all matrices tested. Once corrected using the appropriate yield tracer, recoveries of near 100% were obtained for the whole analytical process. As far as Am retention is concerned, such behaviour is expected as retention for the CPE step in HNO_3 2 mol L^{-1} is lower than at lower molarities for solution with high dissolved solids. However, this molarity was used nonetheless as high acidic concentration are needed to avoid thorium hydroxide precipitation and accelerate polyethylene glycol aggregation used for Si removal. As far as Np is concerned, lower recuperation can be attributed again to valence adjustment during either SPE or CPE. (Figure 37)

Disproportionation or oxidation could also occur in the conditions tested, which might result in lower Np recuperation in real environmental matrices. While the Np recuperations were not exceptional, they are nonetheless encouraging as they represent the first attempt to preconcentrate Np via CPE. Excellent extraction/separation yields were observed for U (Figure 38). Pu(Np) fractions were virtually free of any cross contamination ($0.05 \pm 0.01\%$) from U. This aspect is critical since uranium-based polyatomic interferences (e.g. $^{238}\text{U}^1\text{H}$) and abundance sensitivity issues are known to hamper Np and Pu determination in inorganic mass spectrometry. Therefore, the proposed coupling between CPE and SPE appears to be a viable alternative to current gross alpha preconcentration techniques such as co-precipitation.

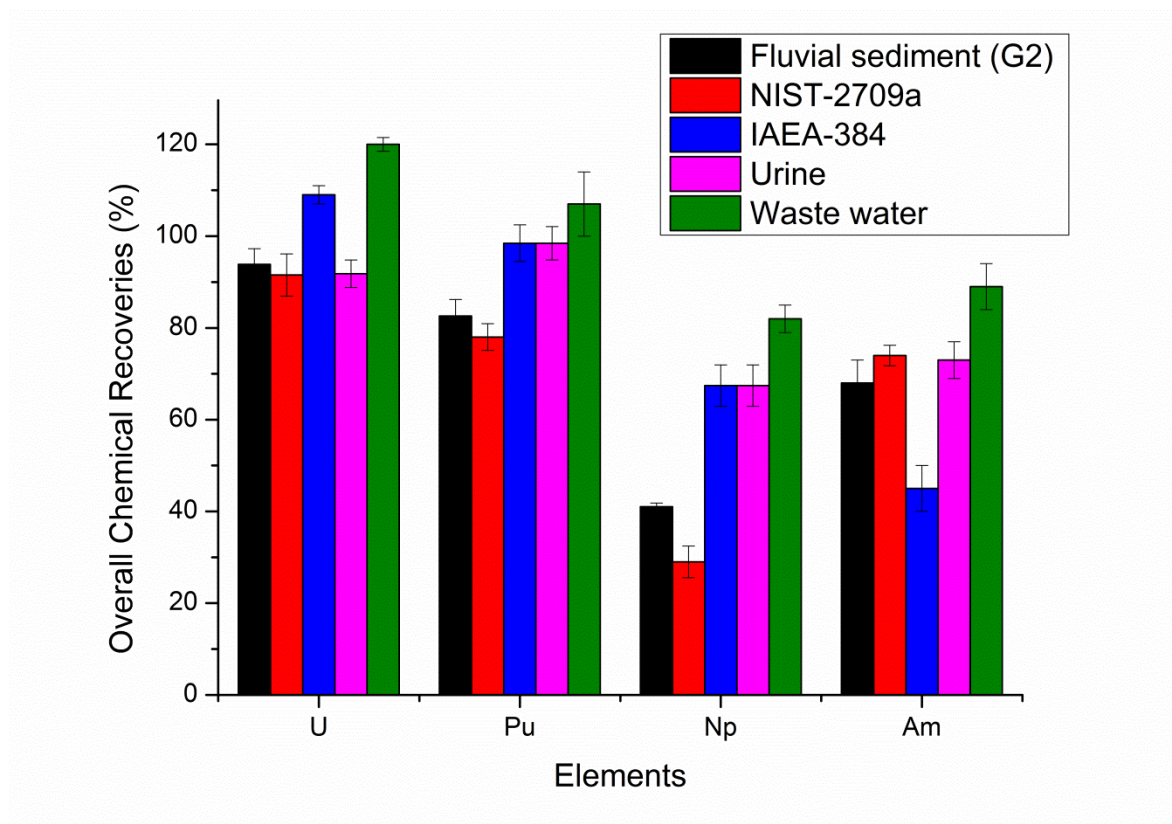


Figure 38 Separation procedure of environmental samples.

8.5.9. Analysis of certified reference materials

Certified samples were analysed to assess the analytical performances resulting from the coupling of CPE and SPE. The measured activities and concentrations were in agreement with those published for the analysed reference materials. (Tableau 22) Th was measured after CPE without any EXC separation as it is not quantitatively recovered when separation is used.²⁴⁷ Even though Pu and Am isotopes were both certified at concentrations much lower than U and Th, they were detected with acceptable agreement with the certified values. Am was found to be higher than expected; this could be attributed to its low activity in the sample resulting in higher counting errors in α -spectrometry. As selected method recoveries for Am were also lower than for the other actinides under investigation; this could have amplified the error in the measurement. (Tableau 24)

Tableau 24 Measured and reference values for 4 actinides in NIST-2709a and IAEA-384 determined by CPE-SPE sample preparation (n = 4).

	NIST-2709a (mg/kg)		IAEA-384 (Bq/kg)	
	Measured	Certified	Measured	Certified (confidence interval)
Th-232*	10.2 ± 0.7	10.9 ± 0.2	0.022 ± 0.004	0.022 (0.008 - 0.024)
U-238*	3.16 ± 0.08	3.15 ± 0.05	33.4 ± 0.8	35.5 (33.4 - 36.8)
Pu-(239-240)	N.A.	N.A.	115 ± 9	107 (103-110)
Pu-238	N.A.	N.A.	36 ± 3	39 (38.6-39.6)
Am-241	N.A.	N.A.	9 ± 1	7.1 (6.7 - 7.4)

N.A. – Not applicable * Measured in ICP-MS

Tableau 25 Figures of merit for the proposed analytical strategy.

Figures	Th-232	Np-237	U-238	Pu-239	Pu-240	Am-241
LOD (ng L ⁻¹ , ICP-MS)	43	N.D.	80	0.23	N.D.	N.D.
LOQ (ng L ⁻¹ , ICP-MS)	145	N.D.	270	0.7	N.D.	N.D.
MDA (mBq L ⁻¹ , α -spectrometry)	N.D.	0.03	0.02	0.02*	0.02*	0.03
CPE preconcentration factor after the wet ashing	> 1000					
SPE preconcentration factor	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	1
Turn-around-time (TAT, min)	Fusion: 15 CPE: 70 SRP degradation: 1800 (HNO ₃ :H ₂ SO ₄ (H ₂ O ₂)) or 360 (HNO ₃ :HClO ₄) SPE separation: 360 ICP-MS measurements : 4 or α -spectrometry counting : 1440					

* As Pu(239+240)

The process, as shown in Tableau 25, was excellent for obtaining low minimal detectable activities and low detection limits. These detection limits are the consequence of the extremely high preconcentration factor reached by coupling the CPE and wet ashing procedures. Note that turn-around time for solid samples dissolution and CPE is rapid, but degradation using HNO₃:H₂SO₄ significantly impede the analytical cadence of the methodology. We believe that the use of microwave digestion could significantly decrease this time limitation, but evaporation would still be needed.

8.6. Conclusion

The proposed CPE methodology is suitable for the preconcentration of actinides as gross alpha actinides. With this approach, it was possible to quantitatively extract U, Pu, Am and Np from acidic solutions. The coupling of CPE with SPE was achieved through the decomposition of the SRP with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ wet ashing. This alternative does not require large quantities of salt, so it is a more appropriate approach than its alkaline fusion counterpart for the digestion of the SRP. This method provides an actinide group preconcentration that enables partial removal of the matrix and is compatible with alpha spectrometry and ICP-MS analysis, and can be coupled with typical separation techniques to provide accurate measurement in environmental samples. CPE is worthy alternative to co-precipitation as it possesses high preconcentration factors and excellent decontamination capabilities which enable the gross detection of actinides in conditions where limited amount of inorganic salts are present which are well suited for mass and alpha spectrometry.

8.7. Annexe au chapitre

Supporting Information for : **Gross Actinide Preconcentration using Phosphonate-Based Ligand and Cloud Point Extraction**

ICP-MS conditions

Tableau 26 ICP-MS conditions for actinide measurements.

Tune Parameter			
Parameter	Value	Parameter	Value
Plasma Parameter		Cell parameters	
Plasma Mode	Hot	Use Gas	False
Plasma Gas Flow Rate	15.1 L·min ⁻¹	He flow	0.0 mL·min ⁻¹
Auxiliary Gas Flow Rate	0.7 L·min ⁻¹	N ₂ flow	0.0 mL·min ⁻¹
Makeup Gas Flow Rate	0.44 L·min ⁻¹	O ₂ flow	0%
RF Power	1500 W	NH ₃ flow	0%
Reflected Power	>5 W	OctP RF	150V
Lenses Parameter (volts)		Energy Discrimination	5.0V
Extract 1	6.7	Q1 parameters (volts)	
Extract 2	-230	Q1 bias	-8.0
Omega Lens	27.2	Q1 pre-filter bias	-44.0
Q1 Entrance	-3	Q1 post-filter bias	-26.0
Q1 Exit	2		
Cell focus	-1.0		
Deflect	13.8		

Soil digestion

Soil solutions were prepared using fluxer digestion (0.5 g of soil was dissolved in 3.4 g of flux) for soil and sediments; solutions with high amounts of iron (such as red sludges) used a mix of $\text{LiMBO}_2/\text{LiTBO}_2$ (lithium metaborate and lithium tetraborate) (0.3 g of red sludge, 1.5 g of LiMBO_2 and 1.5 g LiTBO_2). The fluxes were purchased from Corporation Scientifique Claisse and are composed of ultrapure lithium metaborate : lithium bromide (98.5:1.5) and lithium tetraborate : lithium bromide (99:1). (Bouchard, M.; Rivard, S. Ness, S. *ISO 9516-1 Simplified Borate Fusion & WDXRF Analytical Method for Iron Ores Analysis Including Exploration Samples*; Technical Report from Corporation Scientifique Claisse: Quebec, QC, 2013) Lithium bromide was added to ensure that the flux would not stick to the crucibles.

The protocol used for the fusion was a revised method from the one suggested by the manufacturer for the M4 Fluxer. (Tableau 34) but the same fusion parameters were used regardless of the flux mix used. The parameters used allowed for completely dissolved environmental samples on which cloud point extraction was attempted. Pouring of the fused sample into 100 mL 3 M HNO_3 solution was preferred; this was found to be the optimal concentration to enhance the solubility of lithium metaborate and tetraborate and enhance the solubility of most metals in solution. After dissolution, the samples were clear solutions and were stable for weeks so did not require further filtration.

Solutions were treated with PEG-6000 to eliminate the silica (Dai, X.; Kramer-Tremblay S. *Health Phys.* **2011**, *101*, 144-147.) in solution, which could impact the analysis by clogging the ICP-MS nebuliser and limit the redispersion of the surfactant-rich phase containing the analyte.

Fusion Protocol

Tableau 27 Fusion Protocol Used for the Dissolution of Environmental Samples.

Function	Steps	Time (min)
Proposed Protocol		
0	Pre-heating	00:05
1	Oxidation	00:30
2	First dissolution	00:30
3	Cooling	—
4	Heating	01:00
5	Final dissolution	03:00
6	Cooling	-
7	Pouring	00:10
8	Stirring	10:00
Total		15:15

CPE conditions

Tableau 28 Optimised CPE system conditions

Parameters	Conditions	Units
Sample	6.5	mL
[HNO ₃]	0.1-2	M
[TTX-114]	1.07	mmol L ⁻¹ ₁
[H ₂ DEH[MDP]] ¹	165	μmol L ⁻¹
[CTAB]	100	μmol L ⁻¹
[KBr]	10	mmol L ⁻¹ ₁
[KBrO ₃]	1,5	mmol L ⁻¹ ₁
T _{extraction}	4	°C
T _{phase separation}	20	°C
RCF _{average}	4 700	G

¹ Concentration used for liquid samples, For soils a concentration of 825 μM was used.

Equations used

The following figures of merit of the complete methodology were assessed for the optimal conditions of the method: minimal detectable activity, pre-concentration factor, detection limits, and quantification limits. The chemical recovery (CR, %) and pre-concentration factor (PF) by alpha spectrometry were determined using the following previously reported equations (Labrecque, C *et al. Talanta* **2013**, 107, 284-291.):

$$CR = \frac{C_{SRP}}{C_{spiked}} \times 100 \quad Eq. 1$$

$$PF = \frac{C_{initial}V_{initial} - C_{supernatant}V_{supernatant}}{C_{supernatant}V_{supernatant}} \quad Eq. 2$$

where C_{SRP} is defined as the activity in the surfactant-rich phase, $C_{supernatant}$ is defined as the concentration in the supernatant after the phase separation, and $V_{supernatant}$ and V_{SRP} are the volume of the supernatant phase after the phase separation and the redispersed surfactant-rich phase, respectively.

In the recovery equation, the C_{spiked} is the concentration of the analyte that has been added to the solution. Chemical recovery was used to determine if the plutonium mass balance was near quantitative and to monitor the analyte recoveries for the analysis. Chemical recoveries (Eq. 1) are used to directly measure the quantities in the SRP. This differs from most strategies, which rely on a differential between the $C_{supernatant}$ and $C_{initial}$, and are of no interest for the analysis of real samples. (Pepper, S.E. *et al. J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, 282, 909-912; Favre-Reguillon, A. *et al. Talanta* **2004**, 63, 803-806.)

Wet ashing

Wet ashing was used to provide a clean fraction of preconcentrated actinides. Various techniques of wet ashing were tried and $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ (5:1) was found to be the safest and most efficient.



$\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ (5:1)



$\text{HNO}_3\text{:HClO}_4$ (5:1)



$\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}_2$ (5:1)



Aqua Regia

9. Quantification of rare earth elements using cloud point extraction with diglycolamide and ICP-MS for environmental analysis²⁵¹

Quantification des terres rares par l'extraction au point trouble en utilisant des ligands diglycolamides et l'ICP-MS.

Charles Labrecque, and Dominic Larivière

9.1. Résumé

Cet article décrit l'élaboration d'une procédure pour la séparation et la détermination des terres rares dans les sols en combinant fusion alcaline, l'extraction au point trouble et la spectrométrie de masse inorganique. La méthode d'extraction au point trouble proposée utilise un dérivé diglycolamide qui a une affinité bien établie pour les éléments des terres rares. Le procédé intègre le blindage au brome pour réaliser une séparation de phases efficace à des pH très acides. La méthodologie a conduit à de très faibles limites de détection (0,2 à 30 ng/L), à une extraction quantitative (> 97%) pour les sols et à des facteurs de préconcentration élevés (jusqu'à 140). Les facteurs de décontamination ont été évalués pour les éléments les plus abondants, y compris des ions trivalents tels que Al^{3+} et Fe^{3+} . Une réduction de la concentration d'un maximum de 180 fois a été mesurée pour certains éléments. Des récupérations quantitatives pour les éléments des terres rares dans des conditions fortement acides ont été atteintes et validées à l'aide du matériel de référence des sédiments (NIST 2709a). Une excellente corrélation a été obtenue entre les résultats expérimentaux et ceux certifiés pour les 16 éléments étudiés. La méthode démontre des performances analytiques permettant la détermination des terres rares à des niveaux ultra-traces dans des échantillons environnementaux.

9.2. Abstract

This article describes the development of a procedure for the bulk separation and determination of rare earth elements in soils by combining alkaline fusion, cloud point extraction, and inorganic mass spectrometry. The proposed cloud point extraction method uses a diglycolamide derivative as the chelating agent, which has a well-established affinity for rare earth elements. The method integrates bromine shielding to achieve efficient phase separation at highly acidic pH values. The methodology led to very low detection limits (0.2 to 30 ng/L), quantitative extraction (>97%) for soils, and a high preconcentration factor (up to 140). Decontamination factors were assessed for the most abundant elements, including trivalent ions such as Al^{3+} and Fe^{3+} . A reduction in concentration of up to 180-fold was measured for some elements. Quantitative recoveries for most rare earth elements in highly acidic conditions were achieved and validated using sediment reference material (NIST-2709a). There was excellent agreement between the expected and measured concentrations for all 16 rare earth elements evaluated. The superior analytical figures of merit enabled rare earth element determination at ultra-trace levels in environmental samples.

Keywords

Cloud Point Extraction, Rare Earth Elements, Soil, ICP-MS, Fusion

9.3. Introduction

Rare earth elements (REE) have important physical and chemical properties that make them suitable for many modern applications, including electronics, magnets, and fluorescence probes.²⁵² The mining industry is hence motivated to identify deposits, even marginal ones.²⁵³ REE also have a nuclear origin, as they are also found as uranium and plutonium fission products.²⁵⁴ The ability to quantify them both isotopically and in absolute quantities is essential in the assessment of nuclear fallout or nuclear emergencies. For example, during the Fukushima-Daiichi accident, significant quantities of cerium (^{144}Ce) and lanthanum (^{140}La) were released.²⁵⁵ As REEs are typically found at trace levels in most environmental matrices, they often require a high degree of enrichment for proper quantification.²⁵⁶

Many strategies have already been proposed for the isolation of lanthanides from solid samples.²⁵⁷ Methods with demonstrated extractive capabilities for soil samples garner the most interest, as they are expected to be compatible with simpler matrices. Common separation strategies such as liquid-liquid extraction (LLE)²⁵⁸, chromatographic separation¹⁰⁹, and cloud point extraction (CPE)²⁵⁹ have been developed to isolate and preconcentrate lanthanides from various environmental matrices. Until recently, focus was essentially on LLE and chromatographic approaches, as these techniques are well established for REE isolation.²⁶⁰ However, these approaches are not without drawbacks. LLE, for example, uses large quantities of flammable, volatile, and often toxic solvents²⁶¹ but ion-exchange chromatography has limited REE capacities. Greener alternatives should be explored. An alternative to traditional liquid-liquid extraction is to replace the organic phase solvents with ionic liquids.²⁶² This alternative has shown great promise, however, the green potential of the most promising strategy for lanthanides so far is limited, as it uses a mixed solution of an ionic liquid in an organic solvent, such as dichloroethane.²⁶³ Further development is required.

Analytical schemes using Extraction Chromatography (EXC) have also been developed for REE preconcentration.^{110,146,157,264-266} Most of them were designed

around diglycolamide (DGA) analogue resins. These resins have shown excellent affinities with REE and minor actinides using either N, N, N', N' – tetraoctyl diglycolamide (TODGA) or N, N, N', N' – tetra(2-ethyl-hexyl) diglycolamide (TEHDGA) as ligands. They demonstrated good selectivity for lanthanides over the rest of the matrix.^{146,157} For soil, a synergetic enhancement on the extraction of lanthanides in the presence iron as also been reported.²⁶⁵ EXC using bis(2-ethylhexyl) phosphate as the ligand has also been commercialised for the extraction of REE. It has been used for the determination of fission product components by measuring the lanthanide isotopic ratios.²⁶⁴ In addition, EXC resins exhibit selectivity towards REE, enabling some level of separation with the other constituents of the matrix. Unfortunately, due to the bulky nature of the solid support used in EXC, large dead column volumes are observed, which translate to limited preconcentration factors.

One preconcentration/isolation strategy that has gathered attention in the last decade is cloud point extraction (CPE). CPE is a micellar extraction based on the hydrophobic nature of the micelle core. After the extraction of the hydrophobic compound, phase separation is achieved by modifying the temperature or the salt concentration in solution to induce the micelle aggregation.¹⁶⁰ Although CPE may lead to a high preconcentration factor, very few strategies have been developed for the total assessment of REE concentration in the environment.^{182,183,222,259,267,268}

As this technique does yield a high level of enrichment compared to other preconcentration techniques, CPE appears as a worthy alternative to the existing chromatographic approach, however, existing procedures show limitations as extraction occurs in slightly acidic pH, which is incompatible with digested solid samples. Though the method proposed by Ohashi *et al.*²²² shows good extraction in a more acidic media, (pH=3), higher concentrations of surfactant were needed to counter the effect of the acidic media on the extraction. Hence, with this approach, worse detection limits would be achieved as the preconcentration factor would be minimised and higher matrix effects would be expected from the amount of surfactant in solution.

The other CPE strategies for neutral-to-basic media mostly rely on non-selective agents for the extraction with demonstrated affinities for highly abundant metals, for example, iron in the presence of 8-hydroxyquinoline.^{135,259} For this reason, appreciable decontamination factors (DF) should not be expected and applicability in more complex matrices should not be assumed.

Furthermore, most of the CPE methodology has a demonstrated affinity with selected lanthanides, but the extraction is not demonstrated for all the REEs, which greatly hinders the application for total REE extraction.^{182,183,222,267,268} Extraction for Sc and Y should not be assumed as they are outside of the lanthanide family and divergence in the reactivity may occur. The same caution should be raised for the extraction of REEs which exhibit alternative oxidation states. (i.e. Ce^{4+} , Eu^{2+} , Sm^{2+})²⁶⁹

This report presents the development of cloud point extraction using N,N,N',N' – tetraiosopropyl diglycolamide ((i-pr)DGA) as a ligand, with the goal of enhancing the selectivity. The impact of acid concentration on extraction efficiency will also be investigated. The applicability of the proposed method will be validated with soil by using reference materials. Analytical figures of merit and decontamination factors from ions generating the most significant interferences will be determined. Finally, the method will also be compared to the existing CPE methods for REEs.

9.4. Experimental

9.4.1. Instrumentation

The mass spectrometer used for the REE sample measurements was an ICP- QQQ-MS (Inductively Coupled Plasma coupled to a Triple Quadrupole Mass Spectrometer) (Agilent 8800, Mississauga, ON, Canada). The optimised conditions for the measurement of REE concentrations are presented in Tableau 29. Note that the octopole reaction system was not used for this analysis. The phase separation process was enhanced using a centrifuge (Thermo Fisher Scientific Sorvall Legend XTR, Bremen, Germany). The centrifuge was also used in the soil sample preparation with the appropriate rotor for the volume of the samples. Soil samples

were prepared using an automated fusion unit (M-4 fluxer, Corporation Scientifique Claisse, Québec, Canada). The parameters used for the sample preparation via fusion are shown in ESI (Tableau 34)[‡].

Tableau 29 ICP-MS conditions used for rare earth elements analysis

Tune Parameters			
Parameter	Value	Parameter	Value
Plasma parameters		Acquisition	
Plasma Mode	Hot	Monitored masses	45, 89, 103, 139, 140, 141, 146, 153, 157, 163, 165, 166, 169, 172, 175
Plasma Gas Flow Rate	15.1 L·min ⁻¹	Reading mode	Peak hopping
Auxiliary Gas Flow Rate	0.7 L·min ⁻¹	Detector mode	Pulse counting
Makeup Gas Flow Rate	0.44 L·min ⁻¹	Integration time	120 msec
RF Power	1500 W	Dwell time	12 msec
Reflected Power	>5 W		
Lense Parameters (volts)		Q1 parameters (volts)	
Extract 1	6.7	Q1 bias	-8.0
Extract 2	-230	Q1 pre-filter bias	-44.0
Omega Lens	27.2	Q1 post-filter bias	-26.0
Q1 Entrance	-3		
Q1 Exit	2		
Cell focus	-1.0		
Deflect	13.8		
OctP RF	150		
Energy Discrimination	5.0		

9.4.2. Reagents

High purity water with a resistivity of 18.2 MΩ•cm was produced in-house through a Milli-Q water purification unit (Millipore, Etobicoke, ON, Canada). Solutions of individual REE and Rh were purchased from SCP Science (Baie D'Urfé, QC, Canada). Throughout this experiment, rhodium was used as an internal standard during the mass spectrometric measurements. A stock solution of reagent grade

Triton X-114 (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada) was used as a surfactant in the CPE. Other reagents used for the system included: KBr (Anachemia Chemical, Montreal, QC, Canada), KBrO_3 (J.T. Baker Chemical co., Phillipsburg, NJ), and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) (Acros Chemicals, Ottawa, ON, Canada). These reagents were used as received, without further purification.

Reference materials of coastal origin IAEA-384 and soil of San Joaquin NIST-2709a were purchased from the International Atomic Energy Agency (IAEA, Monaco) and National Institute of Standards and Technologies (NIST, Gaithersburg, MD), respectively. Bauxite residue samples of unknown origin were provided by Rio Tinto Alcan (Montreal, QC, Canada). The DGA derivative was synthesised using a original procedure proposed by Horwitz *et al.*¹⁵⁷ for TODGA, modified by using the appropriate amine to yield (*i-pr*)DGA. The synthesis was performed using Sigma-Aldrich reagents (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada). Purity was assessed via NMR spectroscopy using a Bruker AC 300 MHz NMR ^1H . (*i-pr*)DGA was dissolved in an aqueous solution of Triton X-114 to enhance its solubility. Sample fusion was performed using either lithium metaborate or a mix of lithium tetraborate and lithium metaborate, according to the nature of the sample. A flux/sample mass ratio of 3.4/0.5 was used throughout the experiment. The fused sample was then subjected to a silica condensation procedure²²³ to eliminate silica and nebuliser clogging before being pre-concentrated by CPE.

9.4.3. CPE system

Aliquot samples with volumes of 6.5 mL were adjusted to approximately 1-3 M HNO_3 through the addition of acid. Typical parameters were calculated for the aforementioned sample solution volumes, even though a scaled-up version of the procedure could be used to perform the analysis on larger volumes. 100 μL of a solution of 0.01 M of CTAB was added to the aliquoted samples, followed by 400 μL of an aqueous solution containing 4.3 mM of the DGA derivatives dissolved in

22 mM of TTX-114. 0.15 mL of 0.1 M KBrO_3 and 0.5 mL of 0.2 M KBr were added to complete the CPE system.

After the addition of all reagents, the solution was left to stir in a sealed falcon tubes in an ice-water bath for 30 minutes to reach equilibrium. Following this equilibration period, the solution was left to settle until it reached room temperature. Then, the solutions were centrifuged at 4700 G for 10 minutes at a temperature of 20°C. Finally, the surfactant rich phase (SRP) was isolated from the supernatant by removing the latter phase. Both of these solutions were analysed by ICP-MS, following dilution with the appropriate molarity of HNO_3 , without any other treatment.

A summary of the optimal CPE system conditions is presented in Tableau 35. Using these conditions, analytical figures of merit were calculated using the equations presented in ESI.[‡]

9.5. Results and discussion

9.5.1. Optimisation of CPE Conditions

9.5.1.1. Effect of the chelating agent

The choice of (*i-pr*)-DGA (structure shown in Figure 39) as a ligand is based on the knowledge that numerous members of the DGA family have demonstrated affinity for REEs, especially the octyl derivative¹⁴⁵. For CPE applications, the selection of a derivative with a shorter side chain is necessary to ensure a balance between hydrophilicity and hydrophobicity. First, sufficient hydrophilicity is needed to ensure interaction between the ligand and the analyte, while hydrophobicity is required to maintain the complex formed within the micelle resulting in a proper extraction. Therefore, the long chains of TEHDGA were dramatically shortened to enhance hydrophilicity, resulting in an increase aqueous solubility.^{145,270} The isopropyl chains were also chosen because of their branched nature, which is expected to impact the bite angle. This mimics the TEHDGA used in a commercial solid phase extraction cartridge.

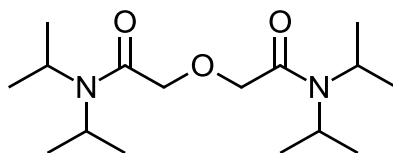


Figure 39 Structure of the (*i-pr*)-DGA ligand.

Using (*i-pr*)DGA as a ligand, the method was highly efficient for lanthanide extraction as a plateau was obtained for a relatively low concentration of ligand (Figure 40a) and was maintained as the ligand concentration increased. In fact, the extraction was quantitative for all lanthanides except for Gd. (Figure 40a) A drop-off in extraction for Sm, Eu, and Gd compared to other lanthanides has already been reported using DGA analogues.¹⁴⁵ A DGA derivative using an isopropyl side chain attached to calixarene core, also showed some reduction of complexation for Gd²⁷¹ and lighter REEs in comparison to heavier REEs, which was not observed in our CPE system. This discrepancy could be attributed to the absence of a macromolecular structure, which restricts the possible molecular arrangement.

Extraction was attempted without a chelating agent to ensure that the extraction was in fact due to (*i-pr*)DGA and not to other components of the CPE method. Aside from Sc, the extraction was less than 5 % for all REEs, highlighting that the ligand is the driving force of the extraction process. This should translate into enhanced method selectivity (see Figures of Merit section). Furthermore, the increase in the ligand concentration did not impact the formation of micelles even at concentrations as high as 180 μM . For the other experiments, the (*i-pr*)DGA concentration was fixed at 165 μM . (see Tableau 35)

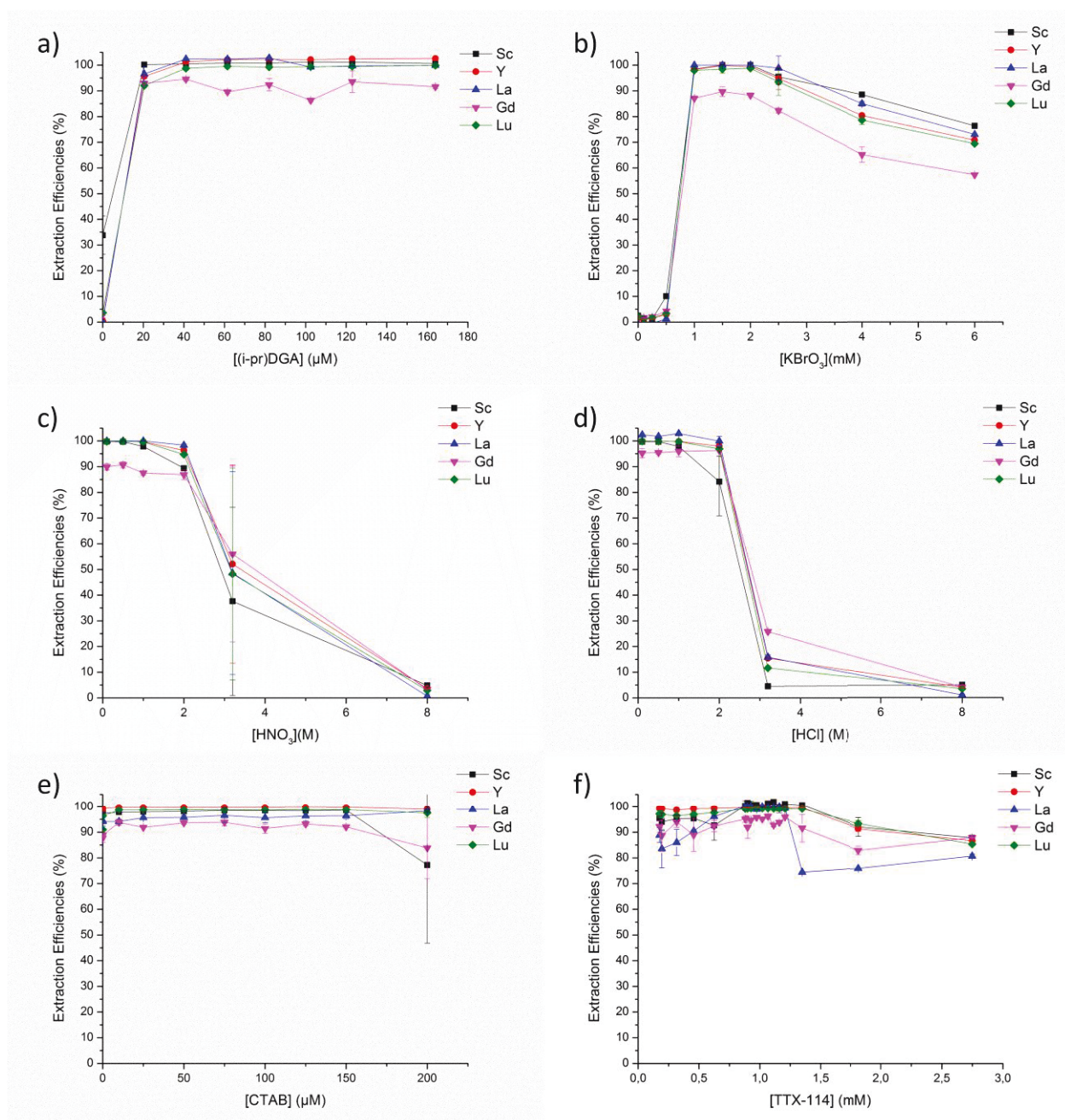


Figure 40 Influence of various parameters [a) ligand, b) KBrO_3 , c) nitric acid, d) hydrochloric acid, e) CTAB and f) TTX-114 concentrations] on the extraction of selected REEs with other parameters being kept constant (at the concentration shown in Tableau 35), using nitric acid. The optimal conditions used are represented as a dashed line.

9.5.1.2. Effect of Bromate

Labrecque *et al.* recently demonstrated the use of bromate as an agent to induce the extraction of plutonium at highly acidic pH values.¹⁹⁵ Bromate, in the presence

of an excess of bromide, comproportionates to form bromine, which efficiently shields the micelles from the disrupting effect of high-solids matrices in highly acidic conditions. The bromine formed has a tendency to stay at the water-micelle interface, due to its high polarisability. This results in an apparent constant chemical environment, which is desirable for the micelles. However, in our previous studies on plutonium, it was impossible to discriminate between the protective (via bromine formation) and oxidative role of bromine with Pu(IV). Since rare earth elements all exhibit a trivalent oxidation state (with the exception of Ce in specific redox conditions), the fact that extraction efficiency increases with the addition of bromate (Figure 40b) confirms the protective effect of bromine on the micelles in highly acidic environments. Furthermore, the quantitative extraction of Ce also indicates that the presence of bromate is not sufficient to oxidise Ce^{3+} to Ce^{4+} . For the remaining experiments, KBrO_3 and KBr concentration were fixed at 1.5 mM and 10 mM, respectively.

9.5.1.3. Effect of the nature and concentration of the acid

Tests were performed to determine the impact of the type of acid (HNO_3 and HCl) on extraction, as well as at which concentration it is maximal. (Figure 40c and d) Extraction was quantitative between 0.1 and 2 M, independently of the nature of the acid. Extraction also decreased drastically above the aforementioned concentration for both acids.

The quantitative extraction behaviour observed in acidic conditions is much better than other CPE systems which operate in neutral-to-basic media. Indeed, it was demonstrated that acidic conditions increase the selectivity of CPE by decreasing the number of ions that were chelating with the ligand,^{208,209} which should have a direct impact on the decontamination factor. Furthermore, the acidic character of the CPE solution significantly reduced the potential formation of hydroxide, thus decreasing the precipitation of those hydroxides in the coacervate. For the remaining experimentation, acid concentrations were fixed between 1 and 2 M HNO_3 .

9.5.1.4. Effect of the surfactants

Tests were performed to determine the optimal concentration of both the cationic and non-ionic surfactants. (Figure 40e and f) CTAB was added, as it has a demonstrated ability to enhance the solubility of polar molecules. It was also presupposed to be an efficient way to tune the cloud point temperature of the system. However, as illustrated in Figure 40e, the presence of CTAB had little effect on extraction efficiencies, suggesting that with the current experimental conditions, the cloud point temperature was already tuned to the appropriate temperature. Nonetheless, small quantities (100 mM) were added to the extraction system, as it can induce a charge in the micelles, creating repulsion of the micelles and of the ion in solution,¹⁸¹ which is a desirable feature in digested solid samples.

TTX-114 was chosen as a non-ionic surfactant due to its near-ambient cloud point temperature (CPT) and its well-established physical properties and behaviour in an extractive system.¹⁶⁰ The response in extraction efficiencies as a function of TTX-114 concentration are in agreement with the established critical micelle concentration (cmc) of 0,8 mM. In fact, the best results are obtained when the surfactant concentration approaches this value. However, extraction is possible for concentrations below the cmc, which could be due to the addition of CTAB. Although parameters are shown to be optimised individually, the multivariate nature of such a system cannot be denied. Furthermore, at higher concentrations of surfactant, the CPT was shown to increase, thus diminishing the extraction efficiency.²²² For the remaining experimentation, surfactant concentrations were fixed at 100 μ M for CTAB and at 1.07 mM for TTX-114.

9.5.2. Analytical Figures of Merit

The proposed methodology combines cloud point extraction and ICP-MS, enables low detection limits (Tableau 30), selectivity (Tableau 31), and high recoveries for environmental samples (Tableau 32 and Tableau 33). Details of its features follow. While most published CPE methodologies for REE yielded quantitative extraction efficiency similar to that reported for the proposed approach (>97%), they generally

lack the high level of preconcentration achieved here (>140). This is due to the fact that large volumes of surfactants are required to maintain the stability of the micellar structure in acidic conditions. The *in situ* formation of Br_2 , which acts as a protective barrier to significantly enhance stability, reduces the amount of surfactant needed. This directly translates to a smaller coacervate phase and thus a higher preconcentration factor.

When comparing CPE methodologies for REE, the type of sample matrices on which the separation is performed must be taken into consideration. With the exception of the approach proposed by Li and Hu,²⁵⁹ all other published CPE methodologies targeted liquid samples, avoiding the issue of compatibility with chemical dissolution approaches. In this study, borate fusion was investigated as a chemical dissolution strategy. The main reasons for selecting this dissolution method over acid digestion were its robustness, high analytical throughput, and ability to completely dissolve soil samples, including refractory fractions.

The latter aspect is critical as it has previously been demonstrated that lanthanide oxides are also refractory;²⁷² they could therefore be found in undissolved residues, and this resulted in an underestimation of the REE content. Detection limits (Tableau 30) were determined for solutions containing borate fusion flux, representative of digested soil samples. The reported detection limits are lower than those of previous CPE methods by up to 2 orders of magnitude, and are lower than those obtained from direct analysis of an LiBO_2 matrix by ICP-MS (0.9 to 400 ng L^{-1}). These results provide evidence that the developed method is effective at preconcentrating REEs and reducing potential interference. However, as expected, the method showed detection limits slightly higher than the ones calculated for pure acid solutions (0.1 to 30 ng L^{-1}). As the detection limits for the CPE approach are lower than the ones from direct analyses of the flux solutions, it also indirectly demonstrates that the proposed method leads to the exclusion of many of the major constituents of the matrix. This is confirmed by the assessment of decontamination factors. (Tableau 31) Even if the proposed method was



developed with the objective of providing preconcentration for solid environmental matrices, it could be used for liquid samples with little modification.

The selectivity is an important feature of CPE as matrix ions can greatly interfere with measurement. In fact, the presence of Ba has been proven to induce interference for masses between 145 and 155 (Nd, Sm, and Eu) due to the formation of oxide/hydroxide, which limits trace determination.²⁶⁶ Furthermore, the presence of high-solids matrices affects the plasma, as a result of the high mass loading. Decontamination factors are a parameter of choice to measure the method selectivity. DF represents the ratio of the concentration of an element in the aqueous phase on the one in the coacervate. For example, a DF of 2 indicates that 66% of an analyte remains in the aqueous phase, a proportion that could increase to 95% for a DF of 20. The proposed method successfully removes ions from the matrix and provides fractions less loaded with inorganic ions than the initial sample, as displayed by the DFs (Tableau 31). Such DFs are particularly interesting as one of the main drawbacks of the use of lithium fusion as a digestion strategy is that it induces a high concentration of lithium and boron into the solution. As the DF for Li^+ and B^{3+} are high (>50), this tends to minimise the level of these ions in the nebulised solution.

Furthermore, high DFs are obtained for the most abundant alkaline earth and transition metals analysed. For Ba and Zn, DFs are lower; their concentrations in solution approach the detection limits, which hamper the calculation of a more precise DF. Finally, even with their analogous oxidation states, ions such as Fe^{3+} , Cr^{3+} , and Al^{3+} were not found to interfere in the extraction of REEs and showed excellent DF(>50). Samples of coastal sediments (IAEA-384) and soils (NIST-2709a) were measured to confirm that the REE recoveries were high for samples of different origins.

To confirm the method's performance, two approaches were tested: standard addition, and validation through the use of a reference material. The standard addition approach showed that the extraction yields are quantitative (>94%) for all REEs except Sc in the IAEA-384. (Tableau 32) This behaviour is expected as lighter REEs tend not to bind as strongly with DGA derivatives.¹⁴⁵ For NIST-2709a, recoveries assessed by standard addition displayed high extractions (>90%) for all REEs except La, Ce, and Tb.

The proposed CPE strategy was used to quantify REEs in various environmental matrices. (Tableau 33) REE concentrations from nanograms to tens of milligrams per kilogram were measured in the digested samples. For NIST-2709a, agreement was obtained between the experimental data, and reference and information values.²⁷³ Quantitative results from bauxite residues show concentrations of REEs comparable to those reported in Indian bauxite,²⁷⁴ but approximately one order of magnitude lower than those reported by Wagh and Pinnock for Jamaican bauxite residues.²⁷⁵ Furthermore, the determination of REEs in these samples shows the potential applicability of the CPE methodology in industrial waste and effluent.

The concentrations of lanthanides in IAEA-384 determined by our approach were similar to those reported by Dupuy *et al.*²⁷⁶ in samples collected in the region. The lanthanide profile they observed also matched the one determined over the course of this analysis.

Tableau 30 Analytical Figures of Merit for the proposed methodology in comparison with other published CPE approaches for REE preconcentration and analysis.

Type of Sample	Instrument	LOD (ng/L)	Preconcentration factor	Extraction Efficiency (%)	Reference
Soils	ICP-MS	0.2 to 30	>140	>97	This work
River Water	ICP-OES	2 to 103	15	91 to 100	Depoi <i>et al.</i> ²⁶⁷
Tea leaves and mushroom	ICP-OES	69 to 600	5-9	quantitative	Li and Hu ²⁵⁹

LOD = Limit of detection.

Tableau 31 Decontamination factors of various ions found in solid environmental matrices (average for NIST-2709a and bauxite residues) digested by lithium fusion

Element	Decontamination Factor n=8
Al^{3+}	61 ± 4
B^{3+}	53 ± 3
Ba^{2+}	> 20
Ca^{2+}	36 ± 3
Cr^{3+}	180 ± 50
Fe^{3+}	53 ± 4
Li^{+}	57 ± 9
Mg^{2+}	171 ± 17
Mn^{2+}	25.8 ± 0.2
Sr^{2+}	65 ± 14
Ti^{4+}	63 ± 15
Zn^{2+}	> 24

Tableau 32 REE recoveries determined by standard addition in environmental samples using CPE.

Element	Recovery (% $\pm$ SD)	
	IAEA-384 n=4	NIST-2709a n=4
Sc	78 $\pm$ 2	107 $\pm$ 9
Y	103 $\pm$ 4	94 $\pm$ 10
La	94 $\pm$ 9	78 $\pm$ 12
Ce	96 $\pm$ 9	84 $\pm$ 11
Pr	99 $\pm$ 5	103 $\pm$ 14
Nd	101 $\pm$ 10	92 $\pm$ 13
Sm	99 $\pm$ 5	90 $\pm$ 13
Eu	99 $\pm$ 4	97 $\pm$ 11
Gd	98 $\pm$ 5	101 $\pm$ 13
Tb	99 $\pm$ 4	86 $\pm$ 12
Dy	99 $\pm$ 4	92 $\pm$ 12
Ho	100 $\pm$ 4	93 $\pm$ 12
Er	98 $\pm$ 4	99 $\pm$ 12
Tm	99 $\pm$ 4	102 $\pm$ 12
Yb	97 $\pm$ 4	100 $\pm$ 13
Lu	98 $\pm$ 4	99 $\pm$ 11

Tableau 33 Concentration (mg kg⁻¹) of REEs in environmental matrices and reference material.

Element	NIST-2709a (n=4) ^a		Bauxite residue (n = 4)	IAEA-384 (n = 4)
	Measured	Expected ²⁷³		
Sc	11.8 ± 0.6	11.1 ± 0.1.	50 ± 1	10 ± 5
Y	12.1 ± 0.2	N.A.	71 ± 1	2.0 ± 0.8
La	20 ± 4	21.7 ± 0.4	50 ± 1	19 ± 2
Ce	43 ± 4	42 ± 1	93 ± 1	0.22 ± 0.05
Pr	5.4 ± 0.4	N.A.	8.8 ± 0.4	0.052 ± 0.009
Nd	22 ± 2	<i>17</i>	28.2 ± 0.9	0.04 ± 0.009
Sm	4.3 ± 0.2	<i>4</i>	5.9 ± 0.4	0.017 ± 0.004
Eu	0.9 ± 0.1	0.83 ± 0.02	1.3 ± 0.4	0.014 ± 0.001
Gd	4.3 ± 0.2	3.0 ± 0.1	8.0 ± 0.3	0.032 ± 0.005
Tb	0.50 ± 0.02	<i>0.5</i>	1.3 ± 0.4	0.030 ± 0.003
Dy	3.2 ± 0.4	<i>3</i>	11.2 ± 0.3	0.020 ± 0.003
Ho	0.60 ± 0.06	N.A.	2.3 ± 0.2	0.029 ± 0.003
Er	2 ± 0.4	N.A.	8.5 ± 0.3	0.018 ± 0.002
Tm	--- ^b	N.A.	1.3 ± 0.2	0.017 ± 0.002
Yb	2.0 ± 0.2	<i>2</i>	10.3 ± 0.3	0.012 ± 0.004
Lu	0.5 ± 0.09	<i>0.3</i>	1.2 ± 0.2	0.016 ± 0.005

N.A. – not available

a. Values in italic are information values

b. Tm was used as a recovery tracer

9.6. Conclusions

A new cloud point extraction method was developed for the preconcentration and subsequent analysis of rare earth elements in solid environmental samples by ICP-MS. This method, compatible with digested environmental matrices, results in quantitative recoveries, as validated with a standard reference material, and a high preconcentration factor. There are many other potential applications for this preconcentration approach. These include the determination of precise isotopic signature of REEs, which could confirm nuclear anthropic contamination, and recycling of REEs from e-waste.

9.6.1. Acknowledgements

This work was supported financially by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canadian Foundation for Innovation (CFI). The authors thank Corporation Scientifique Claisse for providing the automated fusion unit, Rio Tinto Alcan for providing the bauxite residues (Amiel Boullemant), Justyna Florek for synthesizing the DGA ligand and Terence Blaskovits and Christa Bedwin for proof reading the article.

9.6.1.1. Author Informations

^a *Laboratoire de Radioécologie, Département de chimie, Faculté des sciences et de génie, Université Laval, 1045, Avenue de la Médecine, Bureau 1250D, Pavillon Alexandre-Vachon, Québec, QC, Canada G1V 0A6. E-mail: dominic.lariviere@chm.ulaval.ca; Fax: +418 656-7916; Tel: +418-656-7250*

9.6.1.2. Notes

The authors declare no competing financial interest.

9.7. Annexe au chapitre

Supporting Information for : **Quantification of rare earth elements using cloud point extraction with diglycolamide and ICP-MS for environmental analysis**

Soil digestion

The soil solutions were prepared using fluxer digestion (0.5 g of soil was dissolved in 3.4 g of flux) for soil and sediment. For solid matrices that contained high amounts of iron, such as red sludge, a mixture of lithium metaborate, LiMBO_2 , and lithium tetraborate, LiTBO_2 (in a ratio of 0.3 g of red sludge with 1.5 g of LiMBO_2 and 1.5 g LiTBO_2) was used.

The fluxes were purchased from Corporation Scientifique Claisse and are composed of ultrapure lithium metaborate:lithium bromide (98.5:1.5) and lithium tetraborate:lithium bromide (99:1). (Bouchard, M., Rivard, S., Ness, S. *ISO 9516-1 Simplified Borate Fusion & WDXRF Analytical Method for Iron Ores Analysis Including Exploration Samples*; Technical Report from Corporation Scientifique Claisse: Quebec, QC, 2013)

Lithium bromide was added to prevent the flux from sticking to the crucibles. A revised method (Tableau 34) from the protocol, as suggested by the M4 fluxer manufacturer, was used throughout the experiments. The fluxer parameters used allowed the complete and stable dissolution of solid environmental matrices in 3 M HNO_3 , and the samples remained stable for weeks following fusion. The parameters remained the same regardless of the flux mixture used.

To facilitate cloud point extraction, the solutions were treated with PEG-6000 to eliminate the silica in solution. (Dai, X.; Kramer-Tremblay S. *Health Phys.* **2011**, *101*, 144-147.) The silica was eliminated for instrumental reasons, i.e., to limit the ICP-MS nebulizer clogging and to ease the surfactant rich phase (SRP) redispersion.

Fusion Protocol

Tableau 34 Fusion protocol used for the dissolution of environmental samples

Function	Steps	Time (min)
Proposed Protocol		
0	Pre-heating	00:05
1	Oxidation	00:30
2	First dissolution	00:30
3	Cooling	—
4	Heating	01:00
5	Final dissolution	03:00
6	Cooling	-
7	Pouring	00:10
8	Stirring	10:00
Total		15:15

CPE conditions

Tableau 35 Optimised CPE system conditions

Parameter	Condition	Unit
Sample	6.5	mL
[HNO ₃]	0.1-2	M
[TTX-114]	1.07	mmol L ⁻¹
[DGA]	165	μmol L ⁻¹
[CTAB]	100	μmol L ⁻¹
[KBr]	10	mmol L ⁻¹
[KBrO ₃]	1,5	mmol L ⁻¹
T _{extraction}	4	°C
T _{phase separation}	20	°C
RCF _{average}	4 700	G

Equations used

The method's figures of merit were calculated using the following equations. The principal parameters evaluated were: extraction efficiencies, chemical recovery, detection limits, and quantification limits. The chemical recovery (*CR*, %) was determined using the following equation, proposed in a previous report (Labrecque, C. *et al. Anal. Chem.* **2013**, 85, 10549-10555.):

$$CR = \frac{C_{SRP} \times V_{SRP \text{ redisp}}}{C_{spiked} \times V_{spiked}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

where $C_{SRP \text{ redisp}}$ is defined as the concentration found in the surfactant-rich phase, C_{spiked} is the spiked concentration, $V_{SRP \text{ redisp}}$ is the volume (analysed) of the SRP, and V_{spiked} is the spiked volume.

The equations were slightly modified from the previous report as the chemical recoveries were done with alpha spectrometry instead of ICP-MS, hence the measured properties are different and required different data analysis.

The extraction efficiencies (*EE*, %) were calculated using the following equation, proposed in a previous report (Labrecque, C. *et al. Talanta* **2013**, 107, 284-291.), based on the equations of Favre-Réguillon *et al.* (Favre-Reguillon, A. *et al. Talanta* **2004**, 63, 803-806.)

$$EE = \frac{C_{SRP \text{ redisp}}}{C_{SRP \text{ redisp}} + C_{supernatant}} \times \frac{V_{supernatant}}{V_{SRP \text{ redisp}}} \quad \text{Eq. 2}$$

where $C_{SRP \text{ redisp}}$ and $V_{SRP \text{ redisp}}$ are the same as defined above, whereas $V_{supernatant}$ and $C_{supernatant}$ represent the volume and concentration in the isolated supernatant after the extraction, respectively.



The preconcentration factor (*PF*) was determined using the following equation reported in a previous communication:

$$PF = \frac{C_{initial}V_{initial} - C_{supernatant}V_{supernatant}}{C_{supernatant}V_{supernatant}} \quad Eq. 3$$

$V_{supernatant}$ and $C_{supernatant}$ are the same as defined above and $C_{initial}$ and $V_{initial}$ are the concentration and volume prior to the extraction, respectively.

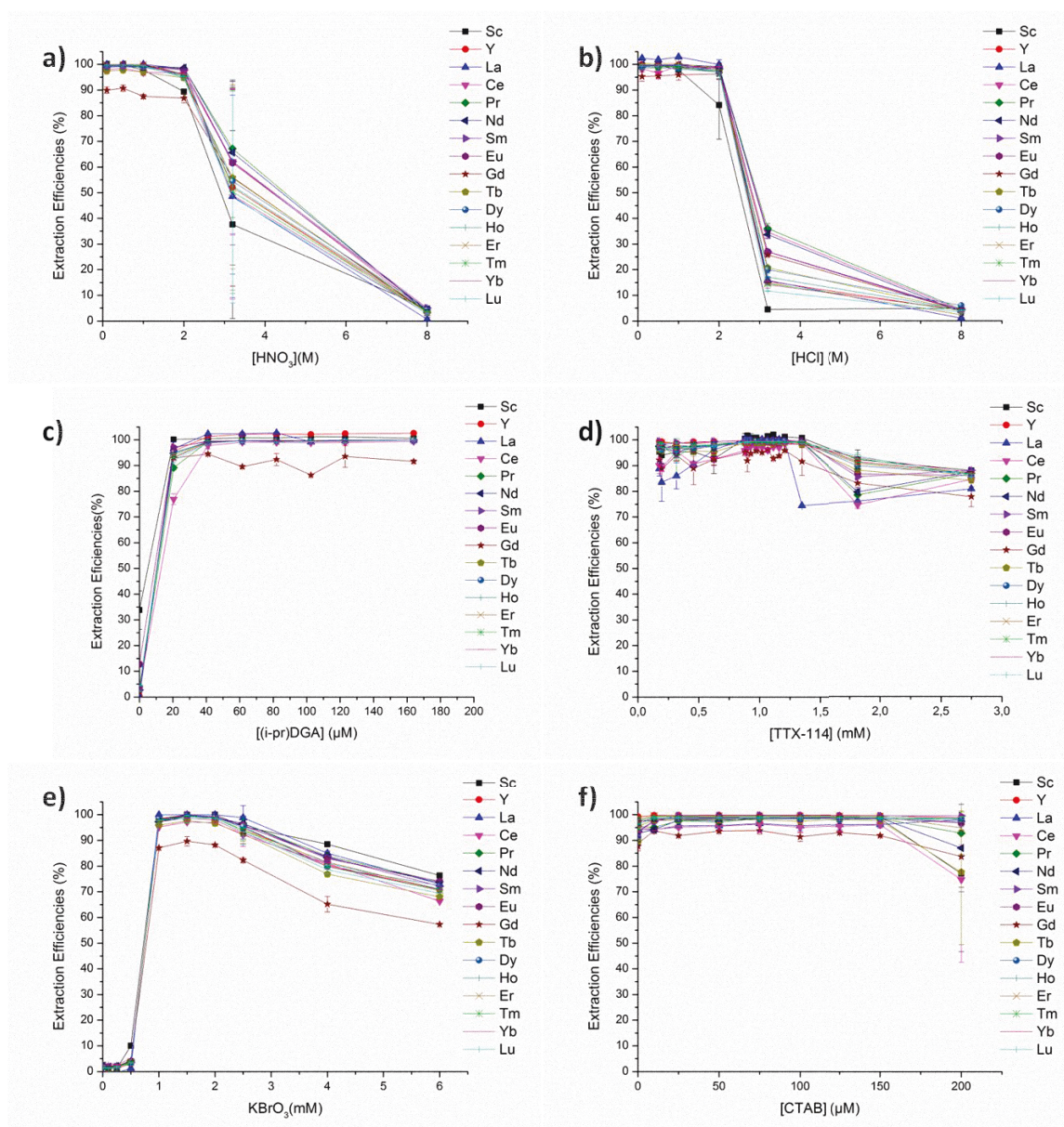


Figure 41 a) Influence of various parameters [a) nitric acid, b) hydrochloric acid, c), ligand d) TTX-114 e) KBrO₃ and f) CTAB concentrations] on the extraction of REEs with other parameters being kept constant (at the concentration shown in Table S4), using nitric acid.

10. Isotopic signature of selected lanthanides for nuclear activities profiling using cloud point extraction and ICP-QQQ-MS.

Signature isotopique de lanthanides sélectionnés à des fins de profilage d'activités nucléaires en utilisant l'extraction au point trouble couplé à l'ICP-MS.

Charles Labrecque, Pablo J Lebed, and Dominic Larivière

10.1. Résumé

Une procédure de préparation des échantillons compatible avec une approche de spectrométrie de masse inorganique a été développée et appliquée à la détermination de rapports isotopiques de trois lanthanides (Nd, Sm et Eu). La présence de produits de fission, qui comprennent de nombreux isotopes de lanthanides, peut influencer les rapports isotopiques de ces éléments légers dans l'environnement. Une méthode d'extraction au point trouble (CPE) a été utilisée comme une stratégie de séparation et de préconcentration avant la mesure par un spectromètre de masse tandem couplé à un plasma à couplage inductif (ICP-MS-QQQ). Pour minimiser les interférences polyatomiques, l'utilisation combinée de CPE, de la cellule de réaction et collision contenant de l'He et du NH₃ et du mode tandem a fourni des résultats optimaux pour la détermination du rapport isotopique dans des échantillons environnementaux. Les rapports isotopiques ont été évalués initialement sur le matériel de référence San Joaquin (NIST 2709a) provenant d'une zone avec peu de contamination d'origine nucléaire. Enfin, des échantillons prélevés sur trois sites ayant des activités nucléaires documentées (Fangataufa Lagoon en Polynésie française, de Tchernobyl et la rivière des Outaouais près de Chalk River Laboratory) ont été analysés et présentaient tous des rapports isotopiques altérés pour le ^{143/145}Nd, le ^{147/149}Sm et le ^{151/153}Eu. Bien que l'impact des variations géologiques naturelles sur ces rapports ne peut être exclu totalement, ces résultats semblent démontrer le potentiel du CPE et de l'ICP-MS pour la détection du rapport isotopique dans des échantillons environnementaux.

prélevés dans des zones soumises à une contamination nucléaire anthropique. La détection de variations dans ces rapports isotopiques représente la première application du CPE dans les enquêtes criminalistiques de nature nucléaire effectuées sur des échantillons environnementaux.

10.2. Abstract

A sample preparation procedure compatible with an inorganic mass spectrometry approach was developed and applied to the determination of isotopic ratios of three lanthanides (Nd, Sm, and Eu). The presence of fission products, which include numerous isotopes of lanthanides, can impact the isotopic ratios of these elements in the environment. A cloud point extraction (CPE) method was used as a preconcentration/separation strategy prior to measurement by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-QQQ-MS). To minimise polyatomic interference, the combination of interferents removal by CPE, reaction/collision cell conditions in He and NH₃ mode and tandem quadrupole configuration was investigated and provided optimal results for the determination of isotopic ratio in environmental samples. Isotopic ratios were initially measured in San Joaquin soil (NIST-2709a), an area with little contamination of nuclear origin. Finally, samples collected from three sites with known nuclear activities (Fangataufa Lagoon in French Polynesia, Chernobyl and the Ottawa River near Chalk River Laboratory) were analysed and all exhibited altered isotopic ratios for ^{143/145}Nd, ^{147/149}Sm, and ^{151/153}Eu. While we cannot exclude completely the impact of natural geological variations on those ratios, we believe that these results demonstrate the potential of CPE and ICP-MS for the detection of altered isotopic ratio in environmental samples collected in area subjected to nuclear anthropogenic contamination. The detection of variations in these isotopic ratios of fission products represents the first application of CPE in nuclear forensic investigations of environmental samples.

Keywords

Cloud Point Extraction, Fission Products, Soil, Isotopic Ratios

10.3. Introduction

Isotopic fractionation has been reported for a number of elements in the environment.²⁷⁷ This fractionation typically originates as the result of partitioning between isotopes based on differences in their masses. For example, Goldstein and Hemming²⁷⁸ have reported variations in the $^{143}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratio from continental samples ranging from -5.6 to 1.2‰. However, several elements (including uranium) that are used in nuclear applications can also exhibit anthropic fractionation (commonly referred to as enrichment and depletion), which will affect their isotopic signature. The process of producing energy from uranium fission also generates numerous radioisotopes. These fission products are generated through variable yields that peaked around isotopes of masses 85–95 and 130–140. The second fission peak includes light members of the lanthanide elements and others elements such as Cs and I that can be used to track nuclear-related events.^{279,38} For example, Hidaka *et al.*²⁸⁰ reported using the isotopic signature of Nd to determine that nuclear fission was involved in the case of the Oklo natural reactor; providing clues to explain the noted discrepancy in the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio.

Controlled and uncontrolled releases of pollutants from nuclear power plants and nuclear weapons testing have disseminated fission products, including isotopically modified lanthanides. Some fission products such as iodine and caesium are volatile and can remain airborne for a significant distance. By comparison, lanthanides, as present in spent nuclear fuels, are mainly refractory and have a more limited distribution in the environment.²⁸¹ Therefore, environmental samples collected near nuclear sites could exhibit different isotopic signatures which could be correlated to previous contamination.

To assess variations in the isotopic signature of numerous elements, techniques such as thermal ionisation mass spectrometry (TIMS), accelerator mass spectrometry (AMS), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are frequently used. However, to properly assess variations in isotopic ratios, proper and complete digestion of the sample and adequate removal of interferents

are needed. While sample digestion is typically performed on solid samples either by acid digestion or alkaline fusion, many strategies exist for lanthanide preconcentration/separation.

Among them, chromatographic and extraction processes have been proposed in a number of applications related to elemental composition or isotopic ratio measurements of lanthanides. Among them, solid phase extraction (SPE) has gained in popularity for environmental preconcentration/separation of a number of elements. Amongst the various commercially available products, diglycolamide (DGA)-based resins have shown promise for applications that involve lanthanides.²⁸²

However, SPE is not without drawbacks for isotopic analysis in off line mode, which does not require the measurement of transient signal. In general, appreciable enrichment factors are difficult to achieve as substantial volumes of eluants are needed to perform back-extraction due in part to column void volume.²⁸³ In addition for SPE designed with ligands exhibiting low weight distribution ratio, D_w , breakthrough volume are frequently reached before sufficient preconcentration can be obtained. Therefore, ligands exhibiting high D_w values are needed for high level preconcentration, which unfortunately translate in limited elution, as evidenced by Croudace *et al.*²²⁴ Strategies such as stacking multiple cartridges can be used to compensate for the lack of complete retention, but would inevitably result in an increase in the system void volume. In the case of lanthanides preconcentration, DGA resins exhibit lower extraction capacities for lighter lanthanides,¹⁴⁵ which are elements of interest in nuclear isotope forensics.

In addition to the challenge associated with preconcentration, removal of interfering ions need to be addressed when dealing with isotopic ratio determination. For lanthanides, the presence of elements such as barium can be problematic.²⁶⁶ As some of those polyatomic interferences require resolving power exceeding 10,000 for separation, their presence can limit the ability to precisely measure the Eu isotopic ratio even with high resolution mass spectrometers. Recently, Sugiyama

and Woods.⁴² have shown that inductively coupled plasma tandem quadrupole reaction cell mass spectrometry (ICP-QQQ-MS) could be used to reduce interferences caused by polyatomic ions observed during the determination of many lanthanides. The use of ICP-QQQ-MS was also demonstrated to be instrumental in the measurements of other fission products present in minute quantities near contaminated sites.^{38,279} Therefore, combining this type of instrumentation with the proper removal of barium and preconcentration of lanthanides during the sample preparation could facilitate isotopic ratios measurements.

Recently, Labrecque *et al.* developed a new separation strategy for lanthanides based on CPE.²⁸⁴ This approach is based on micellar extraction driven by a selective ligand in an aqueous media followed by a modification in the media temperature to initiate phase separation (Figure 42). This strategy was effective for the quantitative preconcentration (>140-fold) and separation of all lanthanides from the matrix, including the lighter ones. An acceptable separation of Ba under the studied conditions was also reported. Moreover, it was determined that CPE approach was compatible with lithium metaborate fusion, an effective approach to solubilise refractory species.

In order to evaluate if variations in isotopic ratios of selected lanthanides in environmental samples could be used to trace nuclear anthropogenic contamination, the use of CPE and ICP-QQQ-MS was attempted. The developed method was also compared against to a SPE approach for lanthanides quantification. To our knowledge, this is the first reported attempt to use CPE as a preconcentration/separation strategy for determination of isotopic ratios.

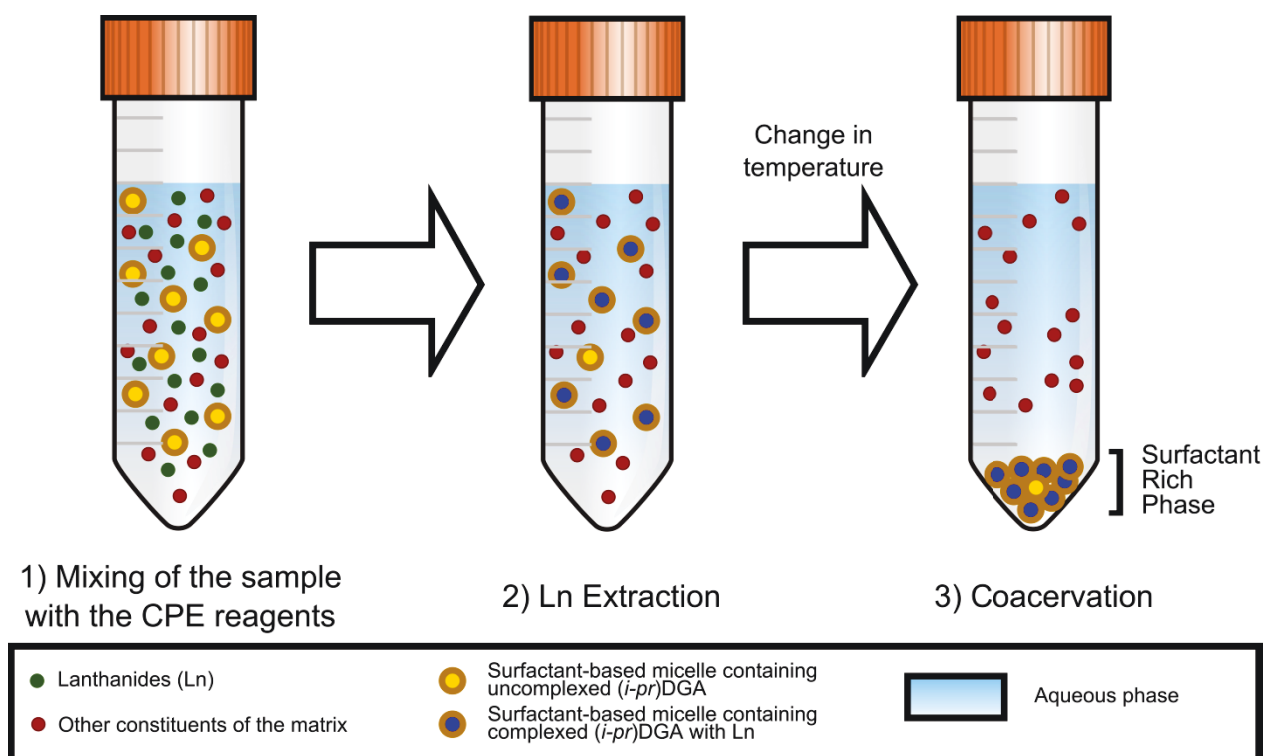


Figure 42 Schematic representation of the cloud point extraction approach.

10.4. Experimental

10.4.1. Instrumentation

For this investigation, a tandem quadrupole ICP-QQQ-MS (Agilent 8800, Mississauga, ON, Canada) instrument was used to measure isotopic ratios. The Nd and Sm isotopic ratios were measured using He as a collisional gas in the octopole reaction system (ORS). Eu was measured using both He and NH₃ gases. Tableau 36 presents the parameters used for the measurements of Sm, Nd, and Eu isotopic ratios. Optimisation of the torch position was performed daily using the tuning solution provided by the manufacturer (#5188-6564, Agilent Technologies, Mississauga, ON, Canada).

Although reference materials properly certified for isotopic ratio of lanthanides were not used in this investigation, a mass bias correction was performed using SCP monoelemental standard assuming that the isotopic abundance of each isotope in it was as proposed by IUPAC. Based on this assumption, isotopic ratio measured

were corrected daily, by applying a correction factor, to the proposed isotopic ratios (see foot note at the bottom of table 2 for the ratio used). This correction factor was then applied to the measured isotopic ratios obtained for all the environmental samples measured which are reported in this article. The correction used varied from 2 to 15 ‰ for all the isotopic ratios determined. As ratios were compared to one another by statistical and principal component analysis, this analytical parameter was deemed critical for this investigation.

The CPE phase separation process was accelerated using a centrifuge (Thermo Fisher Scientific Sorvall Legend XTR, Bremen, Germany). This equipment was also used in order to facilitate the silica removal through polyethylene glycol (PEG) co-condensation during the sample preparation step. Soil samples were prepared using an automated fusion unit (M-4 fluxer, Corporation Scientifique Claisse, Québec, Canada). The soil alkaline fusion procedure and the parameters used are shown in annex.[‡]

Tableau 36 ICP-MS conditions for isotopic ratio measurements of Sm, Nd and Eu.

Parameter	Value	Parameter	Value		
Plasma Parameter		ORS			
Plasma Mode	Hot	Element	Nd	Sm	Eu
Plasma Gas Flow Rate (L·min ⁻¹)	15.1	Use Gas	True	True	True
Auxiliary Gas Flow Rate (L·min ⁻¹)	0.7	He flow (mL·min ⁻¹)	1.0	1.0	6.0
Dilution Gas Flow Rate(L·min ⁻¹)	0.44	H ₂ flow(mL·min ⁻¹)	0.0	0.0	0.0
RF Power (W)	1500	O ₂ flow (%)	0	0	0
Reflected Power (W)	>5	NH ₃ flow (%)	0	0	40
Lenses Parameter (volts)		OctP RF (V)	190	190	190
		Energy Discrimination (V)	-7.0	-7.0	-7.0
		Acquisition			
		Mass monitored (Q1)	143, 145	147, 149	151,153
		Mass monitored (Q2)	143, 145	147, 149	151,153
Extract 1	6.7	Reading mode	spectrum		
Extract 2	-230	Detection mode	Pulse		
Omega Lens	27.2	Integration time (sec)	1	1	1
Q1 Entrance	-3	Number of replicates	10		
Q1 Exit	2	Numbers of sweeps/replicate	1 000		
Cell focus	-1.0				
Deflect	5				
Q ₁ parameters (volts)					
Q ₁ bias	1.0				
Q ₁ pre-filter bias	-14.0				
Q ₁ post-filter bias	-22.0				

10.4.2. Reagents

High purity water with a resistivity of 18.2 MΩ•cm was produced in-house through a Milli-Q water purification unit (Millipore, Etobicoke, ON, Canada). Individual solutions of Nd, Sm, and Eu were purchased from SCP Science (Baie D'Urfé, QC, Canada).

A stock solution of reagent-grade Triton X-114 (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada) was used as a surfactant in the CPE. Other reagents were KBr (Anachemia Chemical, Montreal, QC, Canada), KBrO₃ (J.T.Baker Chemical Co., Phillipsburg, NJ), and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) (Acros Chemicals, Ottawa, ON, Canada). These reagents were used without further purification. Isopropyl DGA ((*i-pr*)DGA, Figure 43a) was synthesised using the procedure proposed by Kannan *et al.*¹⁴⁸ for the synthesis of other DGA derivatives

using Sigma-Aldrich reagents (Sigma-Aldrich Canada, Oakville, ON, Canada) and is reported in the ESI. (*i-pr*)DGA was dissolved in an aqueous solution of Triton X-114.

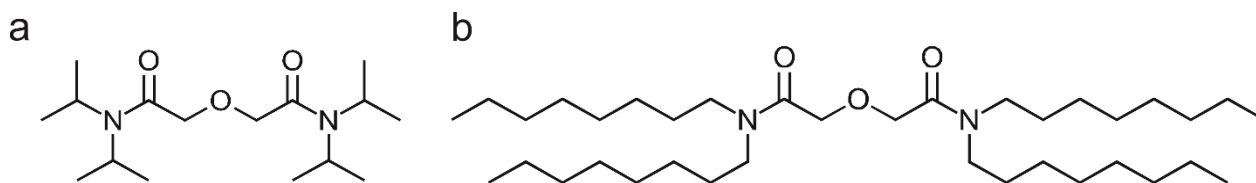


Figure 43 Chemical structure of a) N,N,N',N'-iso-propyldiglycolamide (*i-pr*)DGA and b) N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) used in CPE and SPE (DGA-n), respectively.

Ultrapure lithium metaborate:lithium bromide (98.5:1.5) fluxes were purchased from Corporation Scientifique Claisse (Quebec City, Canada) and were used during the alkaline fusion process. Lithium bromide was added as a wetting agent to prevent adhesion of the melted solution to the platinum crucibles.

10.4.3. Samples and sample preparation

Four samples were analysed: 1) sediments from the Fangataufa lagoon in French Polynesia (IAEA-384), purchased from the International Atomic Energy Agency (IAEA, Monaco); 2) an agricultural soil sample from San Joaquin in central California (NIST-2709a), purchased from the National Institute of Standards and Technologies (NIST, Gaithersburg, MD); 3) freshwater sediment samples collected from the Ottawa River near Chalk River Laboratory in August 2005²⁸⁵ (this sample was sieved and homogenised prior to digestion); and 4) samples collected near the Chernobyl (Ukraine) nuclear power plant, which have also been part of an IAEA intercomparison study.²²

The solid samples were prepared using alkaline fusion. For this, 0.5 g of dry sample is mixed with 3.4 g of flux and subjected to the protocol presented in Tableau 41. The melt is then poured into a 100 mL solution of 3 mol L⁻¹ HNO₃. This fusion procedure led to dissolved samples that were stable over the course of several weeks. To facilitate cloud point extraction, the solutions were treated with

PEG-6000 to reduce the amount of silica in solution following the procedure described by Gagné *et al.*²²³ This silica removal step was used to avoid nebuliser clogging and facilitate surfactant-rich phase redispersion. The sample decomposition efficiency of the method for the lanthanides has already been demonstrated elsewhere through comparison between measured and certified values of NIST-2709a.²⁸⁴

10.4.4. CPE system

The optimisation process of the CPE conditions for the quantitative extraction of lanthanides are reported elsewhere²⁸⁴ and only here the conclusions are reported. An aliquot sample of 6.5 mL of the solution prepared by fusion containing 3 mol L⁻¹ HNO₃ was mixed with the following reagents necessary for the CPE: 100 µL of a solution of 0.01 mol L⁻¹ of CTAB, followed by 400 µL of an aqueous solution containing of 4.3 m mol L⁻¹ of the (*i-pr*)DGA dissolved in 22 m mol L⁻¹ of TTX-114, then 0.15 mL of 0.1 mol L⁻¹ KBrO₃ and 0.5 mL of 0.2 mol L⁻¹ KBr were added to complete the CPE system.

After the addition of the reagents, the solution was left to stir in an ice cold water bath for 30 minutes to reach the maximal extraction in sealed falcon tubes to minimise the emanation of bromine. Following this period, the solution was left settling at room temperature to warm up. A schematic representation of the CPE strategy is presented in Figure 42. Then, it was centrifuged at 4700g for 10 minutes at a temperature of 20°C. Finally, the surfactant rich phase (SRP) was isolated from the supernatant by removing the latter phase. Only the SRP was analysed by ICP-QQQ-MS following a dilution to 5 mL with the appropriate volume of diluted HNO₃ (4% v/v). A summary of the optimal CPE system conditions is presented in Tableau 42.

10.4.5. Lanthanides separation and preconcentration using solid phase extraction (SPE) cartridge

To demonstrate the performances of SPE for the preparation of sample for isotope ratio analysis, a separation scheme using a 2 mL pre-packed cartridge of DGA-n

resin containing N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA, Figure 43) from Eichrom Technologies (Lisle, IL) was investigated. The protocol used for the preconcentration of the solution prepared by fusion is based on the work of Horwitz *et al.*¹⁵⁷ for Am(III) and is summarised here. DGA-n resins were initially conditioned using 3 mol L⁻¹ HNO₃ followed by the injection of 10 mL of the undiluted fusion solution obtained after silica removal. The resins were then rinsed using 20 mL of 3 mol L⁻¹ HNO₃ to ensure the complete elution of Ba and other unretained species. Finally, lanthanides were eluted using 10 mL of 0.1 mol L⁻¹ HCl. This solution was measured directly by ICP-QQQ-MS in order to ensure detectability of the analytes of interest. Lanthanides recoveries and separation factors were assessed using this approach for some elements of interest and were compared to those obtained by CPE

10.4.6. Statistical analysis

The one-way analysis of variance (ANOVA) and the Principal Components Analysis (PCA) of the data from ^{143/145}Nd, ^{147/149}Sm, and ^{151/153}Eu in environmental matrices and reference material isotopic ratios were performed using the commercial software Minitab® version 16 (Minitab, Inc., State College, PA) and JMP® version 11 (SAS Institute, Inc., Cary, NC), respectively.

10.5. Results

10.5.1. Choice of isotopes

Firstly, it was necessary to choose the elements and isotopes that we would monitor to evaluate the analytical performance of our system that could reveal potential alterations of isotopic signatures of lanthanides resulting from anthropogenic contaminations associated with nuclear activities. The choice was based on the following sequential three criteria: 1) the highest fission yield possible; 2) absence of isobaric interference from other lanthanides; and 3) highest natural isotopic abundance possible.

The compliance with the first criterion can be achieved on the knowledge that fission product yields for ²³⁵U and ²³⁹Pu are maximal, in the high masses region, for

isotopes with masses around 130 to 140. Therefore, to detect alteration in isotopic ratios, lanthanide isotopes with lighter masses, from lanthanum to europium, should be favored over those from gadolinium to lutetium.

The second criterion is driven by the limitations of the methodology and instrument used. Since neither SPE nor CPE strategy does separate lanthanides from one another, isobaric interferences will not be eliminated in the sample preparation step. In addition, as they have very similar chemical properties, discrimination between the various lanthanides will be limited to gaseous collisional and reactional interactions in the octopole reaction system of the ICP-QQQ-MS. For this reason, $^{138/139}\text{La}$, $^{136/138/140/142}\text{Ce}$, $^{144/148}\text{Nd}$, and $^{144/146/148/152/154}\text{Sm}$ must be excluded. Pr was also excluded as it is a monoisotopic element.

Finally, natural isotopic abundance must be sufficient to ensure proper isotopic detection. Note that this criterion is not significant in this study considering the level of preconcentration achieved by CPE.

Based on those factors, the following isotopic ratios were selected: $^{143/145}\text{Nd}$, $^{147/149}\text{Sm}$ and $^{151/153}\text{Eu}$. For the rest of the investigation, only those ratios were measured.

10.5.2. Impact of instrumental settings on the isotopic ratio measurements

Compared to multicollector ICP-MS, single detector version are typically not sufficiently precise to determine isotopic ratios variations in the 10^{-6} (ppm) range resulting from natural processes, but have shown to be sufficiently sensitive to measure variations in the % range in nuclear investigations.²⁸⁶ However, by combining high counting statistics using ICP-QQQ-MS and CPE technique which provide significant enrichment factors and separation between the analytes and the interfering species, isotopic ratio precision in the ‰ range could potentially be achieved, which might be sufficient to detect alteration in some of the lanthanides' isotopic signatures.

To validate this hypothesis, a standard reference material that was fused and subjected to CPE was measured by ICP-QQQ-MS while varying two parameters: 1) MS mode (single vs. tandem) and 2) impact of reaction/collision gas in the octopole reaction system. Single MS mode refers to the use of the first quadrupole (Q1) as an ion guide, whereas in tandem mode Q1 acts as a fixed 1u bandpass filter and Q2 as an ion guide.

Based on the work of Wee,²⁸⁷ He gas was chosen for the kinetic energy discrimination of Nd and Sm, and NH₃ as an adductive gas for the quantification of Eu isotopes. Results obtained for ^{143/145}Nd, ^{147/149}Sm, and ^{151/153}Eu are reported in Tableau 37 for SRM NIST-2709a. This SRM was collected in a region with no peculiar nuclear activity except fallout from nuclear weapons testing worldwide; therefore fluctuations in the isotopic ratios of the selected lanthanides from their natural abundances were not expected outside of natural variations. 0

Tableau 37 Effect of the instrumental and sample preparation procedure on the measurement of isotopic ratios of Nd, Sm, and Eu in an agricultural soil sample (NIST-2709a) (n=4).

MS Mode	RCC*	Method	Isotopic ratio					
			^{143/145} Nd	δ^b	^{147/149} Sm	δ	^{151/153} Eu	δ
Single	No	CPE	1.47 ± 0.02	2 ± 10	1.07 ± 0.02	-14 ± 18	1.04 ± 0.03	135 ± 32
Single	Yes ^a	CPE	1.462 ± 0.004	-4 ± 3	1.0727 ± 0.0009	-11.0 ± 0.8	0.917 ± 0.003	1 ± 1
Tandem	Yes ^a	CPE	1.468 ± 0.002	0 ± 1	1.0841 ± 0.0007	-0.4 ± 0.7	0.915 ± 0.001	-1 ± 1
		SPE	1.445 ± 0.004	15 ± 3	1.075 ± 0.009	-9 ± 8	0.919 ± 0.002	3 ± 2

*Reaction/Collision Cell. ^a. See Table 1 for specific conditions. ^b $\delta = 1,000 (R_{\text{sample}} - R_{\text{natural}}) / R_{\text{natural}}$. R_{natural} used: ^{143/145}Nd = 1.4675, ^{147/149}Sm = 1.0846, ^{151/153}Eu = 0.9161 from Ref²⁸⁸.

With respect to $^{143/145}\text{Nd}$, little deviation ($<4\%$) was observed, aside from the use reaction gases or mass filtering strategy when CPE was used as a sample preparation approach. This also indicates the absence of polyatomic interferences at these masses (143, 145) after the use of CPE. In addition, the relatively higher concentration of Nd in comparison to other lanthanides under investigation (4- and 20-fold compared to Sm and Eu, respectively) could explain the higher degree of precision observed. For $^{147/149}\text{Sm}$, lower deviation were measured in tandem MS mode and with collisional gases. Finally, for $^{151/153}\text{Eu}$, the impact of barium-based polyatomic interferences is clearly noticeable, especially if no collision/reaction cell is used.

The data presented in Tableau 37 clearly demonstrates that the combination of CPE, collisional/reaction gases and tandem MS enhances the precision of the isotopic ratios measured. This can potentially be explained by the proper removal of interferences as in the case of Eu and/or the enhancement in the signal-to-noise ratio using Q1 and Q2 ion beam focalisation.⁴² For example, among the potential polyatomic interference types, $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ and $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ induce an isotopic ratio shift for $^{151/153}\text{Eu}$.²⁶⁶ This type of interference is the most common as Ba is highly abundant, compared to lanthanides, in most environmental matrices. Since the proposed CPE approach enables separation of Ba from the lanthanide's fraction (Table 4), the possibility of forming oxides and hydroxides in the plasma is therefore strongly reduced. This aspect will be discussed in the next section. In order to assess the effectiveness of NH_3 for the reduction of Ba interferences on Eu isotopes, the impact of the presence of Ba at various concentrations on the equivalent europium signal on $m/z = 151$ and 153 was assessed (Figure 44A). As it can be seen, NH_3 used as a reaction gas is effective at minimizing the impact of Ba at both masses even at concentration as high as $100 \mu\text{g L}^{-1}$. In order to validate that the impact of Ba was properly mitigated even for low concentrations of Eu, the signal of solutions containing various concentrations of Eu (10 to $10\,000 \text{ ng L}^{-1}$) and solutions containing Ba (at a fixed concentration) and Eu at various

concentrations were analysed and the signal obtained at $m/z = 151$ were plotted (Figure 44B). In this experiment, a Ba concentration of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ was used as it represents the highest concentration of this element measured in the surfactant rich phase throughout this investigation. The results indicates that the presence of Ba adduct is fully mitigated by the addition of NH_3 in the reaction cell at all the Eu concentration measured.

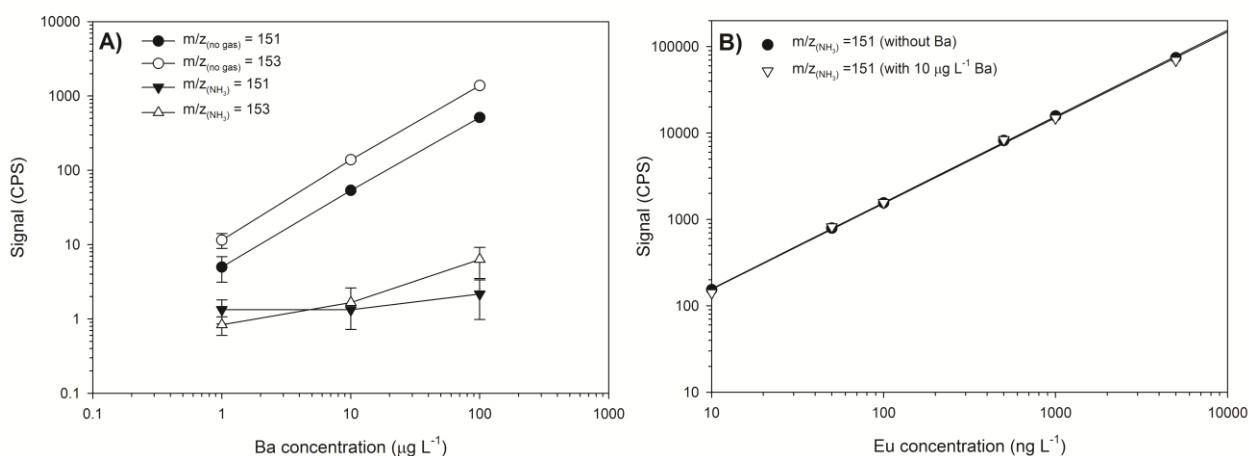


Figure 44 Impact of A) Ba concentration on the signal generated at $m/z = 151$ and 153 in absence and presence NH_3 in the ORS and B) signal of ^{151}Eu standard at various concentrations with and without Ba ($10 \mu\text{g L}^{-1}$).

10.5.3. Choice of the sample preparation approach

To determine if the use of CPE was beneficial to the measurement of lanthanide isotopic ratios, the dissolved NIST-2709a sample was subjected to CPE and SPE as reported in the experimental section. This comparison is interesting as both preconcentration/separation strategies deals with an extractive ligand based on the diglycolamide (DGA) analogs (Figure 43). The DGA-n cartridge containing TODGA has been used for the determination of isotope signatures of heavier lanthanides – transition metals (Lu-Hf) for radiochronometric applications,¹¹⁰ but, to our knowledge was never applied to lighter lanthanides. For SPE applications, an octyl chain is necessary to ensure the proper dissolution of the DGA ligand into the impregnated organic phase, whereas in CPE higher hydrophilicity is desirable to ensure a proper dispersion of the uncomplexed ligand into the aqueous phase.

Based on the results presented in Tableau 37, larger measurement deviations had occurred for SPE compared to CPE. We believe that these deviations could be the result of lower extraction efficiencies determined for Nd, Sm and Eu in SPE over CPE. In order to validate this hypothesis, extraction yield experiments were performed using both preconcentration approaches (Tableau 38). As expected, in SPE, less than 50% of the Nd contained in the sample was extracted on the solid support, whereas in CPE, almost all the Nd was enriched in the surfactant rich phase. This would translate into concentration 2-fold higher in CPE if identical level

of preconcentration were obtained for both methods. Moreover, as SPE provides lower preconcentration factors in comparison to CPE, the difference in Nd concentration measured is amplified. Other SPE resins, such as Ln spec resin²⁸⁹, could have been used to provide greater extraction efficiencies, but the performance comparison between the two approaches would have been biased by the nature of the ligand used. The selectivity of SPE and CPE for selected elements was also investigated and is presented as separation factor (SF) in Tableau 39. SF represents the ratio of the proportion of interferent before treatment (SPE or CPE) in the aqueous phase to the proportion after treatment in the eluent or the surfactant rich phase. As demonstrated in Tableau 39, both methodologies exhibit excellent SF. Note that for a SF = 10, >90% of the element is separated from the lanthanide fraction. Lithium and boron were monitored as they are constituents of the flux used in the alkaline fusion. Barium was also evaluated as it is a potential interferent of Eu. While SPE provided comparable or higher SF than CPE for the elements investigated, both methods provided sufficient interferent separation to avoid degradation of the analytical performances of the ICP-QQQ-MS as a result of the injection of salts into the ICP. The level of separation is also sufficient to avoid the formation of detectable quantities of barium oxides and hydroxides as demonstrated previously. Note that SF determination for Ba was limited by the concentration of this element present in NIST-2709a and the detection limits of the method. Therefore, the reported values represent the worst-case scenario. As more precise isotopic ratios were obtained with CPE, compared to SPE, the rest of the isotopic determinations were performed with CPE.

Tableau 38 Extraction efficiencies (%) for Nd, Sm and Eu in NIST-2709a by CPE and SPE. (n=4)

Element	$\bar{x} \pm \text{S.D.}$	
	CPE	SPE
Nd	101 $\pm$ 10	45 $\pm$ 10
Sm	99 $\pm$ 5	51 $\pm$ 10
Eu	99 $\pm$ 5	68 $\pm$ 10

Tableau 39 Decontamination factor for CPE and SPE determined for selected elements present in the solution generated by the fusion of NIST-2709a. (n=4)

Element	Decontamination factor with standard deviation	
	CPE	SPE
Li	57 $\pm$ 9	2100 $\pm$ 700
B	53 $\pm$ 3	360 $\pm$ 60
Ba	> 20	> 20

10.5.4. Determination of Isotopic Ratios in Environmental Samples

Following the proof of concept that CPE and ICP-QQQ-MS could be applied to the determination of precise isotopic ratios of lanthanides, an attempt to assess the impact of nuclear activities in selected samples (NIST-2709a, IAEA-384, IAEA-360, and CRL-082005) through the measurement of isotopic ratios was performed. With the exception of NIST-2709a, all of the environmental samples tested had either a reported or measured presence of fission products, suggesting that isotopic alterations could be detectable.

For example, IAEA-384 was certified to previously have contained ^{155}Eu as a result of nuclear testing,²²⁵ proving the presence of fission products in the sample. Similarly, IAEA-360, a sample collected near Chernobyl, was tested as part of an inter-comparison study from IAEA and also contained ^{137}Cs and ^{90}Sr , confirming the presence of fission products in the sample. The presence of activation products such as Pu and Am, which are less mobile than radiocaesium and radioiodine, supports the hypothesis that refractory lanthanides with altered isotopic ratios could potentially be detected at the sampling location. Finally, the reported presence of levels of ^{137}Cs ²⁸⁵ exceeding those expected by global fallout in CRL-082005 seems a good indicator of a possible contamination from the nearby nuclear reactor.

Tableau 40 Lanthanide isotopic ratios (average values and standard deviations) in environmental samples and standard reference materials. (n=4)

Sample - SRM code	Origin	Sample type	$^{143/145}\text{Nd}$		$^{147/149}\text{Sm}$		$^{151/153}\text{Eu}$	
			R_{sample} ($\pm$ S.E.M.)	δ , ‰ ($\pm$ S.E.M.)	R_{sample} ($\pm$ S.E.M.)	δ , ‰ ($\pm$ S.E.M.)	R_{sample} ($\pm$ S.E.M.)	δ , ‰ ($\pm$ S.E.M.)
NIST-2709a	San Joaquin, California, USA	Agricultural soil	1.468 ± 0.002	0 ± 1	1.084 ± 0.001	-0.4 ± 0.7	0.915 ± 0.001	-1 ± 1
IAEA-384	Fangataufa lagoon, French Polynesia	Sediments	1.490 ± 0.002	15 ± 1	1.099 ± 0.004	13 ± 4	0.903 ± 0.008	-14 ± 9
CRL-082005	Chalk River, Ontario, Canada	Sediments	1.435 ± 0.003	-22 ± 2	1.076 ± 0.003	-8 ± 3	0.915 ± 0.001	-1 ± 2
IAEA-360	Chernobyl, Ukraine	Soil	1.440 ± 0.006	-19 ± 4	1.074 ± 0.002	-10 ± 2	0.913 ± 0.001	-4 ± 1

The measured isotopic ratios for CRL-082005 and IAEA-360 showed a similar signature (Tableau 40), suggesting that a nuclear power plant-based contamination is discriminable from an uncontaminated signature, even decades after the event. This also highlights the level of precision achieved by the methodology. In the case of IAEA-384, an inversion of sign in the δ -values is observable for Nd and Sm isotopic ratio compared to CRL-082005/IAEA-360. This could be due to the nature of the nuclear activities in the Fangataufa lagoon. As the lagoon was the site of several nuclear explosion tests²²⁵ it is not impossible that an isotopic signature different than the one from accidental releases from nuclear power plants was measured. While we could not find published data regarding natural variations of

these ratios in the environment, several authors have reported variations in the $^{143}/^{144}\text{Nd}$ ranging from -5.6 to 1.3‰, smaller than those measured in this study. Although it is impossible to exclude completely that these variations are solely from natural processes, the significance of these observations was nonetheless evaluated through a one-way ANOVA statistical analysis using raw isotopic data used to generate the averaged values are presented in Tableau 40. These results revealed a preliminary profile of the soil/sediment samples with respect to the isotopic ratio (Figure 45). The Nd isotopic ratios formed three distinct groups : CRL-082005 and IAEA-360 together, IAEA-384 and NIST-2709a. The Sm isotopic ratios formed two clearly distinctively groups where sample IAEA-384 far away from the other three samples and the Eu isotopic ratios formed two groups where CRL-082005 and IAEA-360 were grouped together again. Although this univariate approach of analysis is useful to separately evaluate each isotopic ratio it is not perhaps the best approach to understand how these variables are correlated together and with the type of soil/sediment.

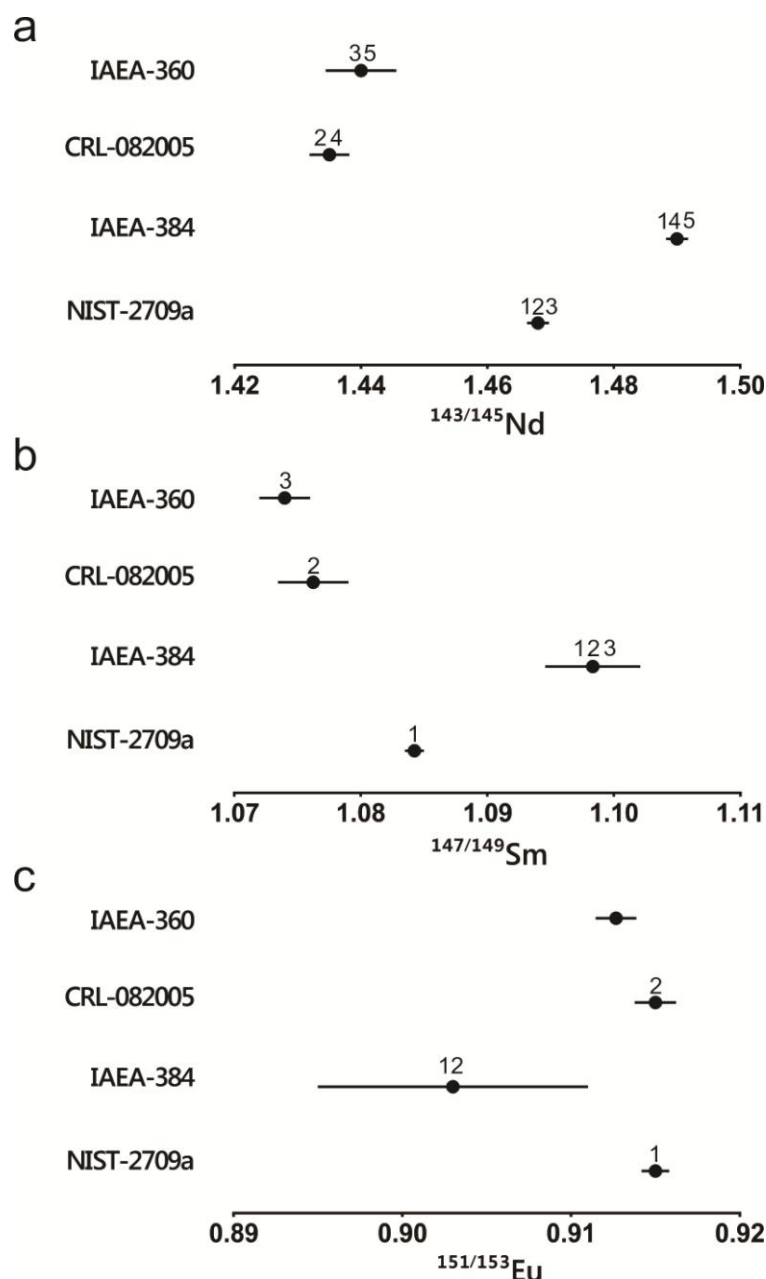


Figure 45 Statistical analysis of (a) $^{143/145}\text{Nd}$, (b) $^{147/149}\text{Sm}$ and (c) $^{151/153}\text{Eu}$ isotopic ratios on several samples. Circular symbols and horizontal bars represent mean values and 95 % confidence intervals of the means, respectively. Mean values with similar numbers over represent significant differences between means evaluated by one-way ANOVA analysis at a level of confidence of 0.05.

10.5.5. Correlations between isotopic ratios and sample origin

To extract any useful correlation between the isotopic ratios of $^{143/145}\text{Nd}$, $^{147/149}\text{Sm}$, and $^{151/153}\text{Eu}$ and the type of analysed samples, a multivariate analysis by means

of a Principal Component Analysis (PCA) was performed. PCA is an ordination technique useful to condense and simplify data to reduce its dimensionality and allow an easy visualisation of patterns.²⁹⁰ Since PC graphical analysis does not allow the visualization of the method error provided by replicates, here again the raw isotopic ratios data for all the replicate values were used in the analysis. To facilitate the results interpretation and understand the correlations between samples, PCA results are presented in the form of a scatter plot combined with an arrow plot representing the variables under study (isotopic ratios) condensed in the first two principal axes or components.

The biplot is shown in Figure 46. Two components condensed enough interpretable information (PC1 74.2%; PC2 22.7% of variance) considering the number of variables used and the expected values from the broken-stick model. Considering the scatter plot representation of the PCA, it was possible to form three groups of samples: the reference material IAEA-384, the reference material NIST-2709a, and a group formed by the reference material IAEA-360 with the material from Chalk River. Interestingly these grouped samples taken from reactor-related nuclear events are in opposing quadrants, indicating a negative correlation to sample IAEA-384 with its origin in sediment exposed to nuclear weapons testing.

Also, the arrow plot of the biplot shows a clear contrast between the group formed by the isotopic ratios of $^{143/145}\text{Nd}$ and $^{147/149}\text{Sm}$ pointing in the direction of samples from nuclear weapons testing, and the isotopic ratio of $^{151/153}\text{Eu}$ pointing in the direction of samples from a nuclear reactor discharge. Additionally, the strategy of using all replicated experimental data in the PCA to have an idea of reproducibility proved to be valid; while replicated values from IAEA-384 samples were located in the positive side of component 1 at the same time were more scattered along component 2. This result is coherent with larger confidence intervals shown in Figure 4 for sample IAEA-384.

These observations suggest that the isotopic ratios of $^{143/145}\text{Nd}$, $^{147/149}\text{Sm}$, and $^{151/153}\text{Eu}$ combined with a multivariate analysis technique could be used as a sort of

signature that could allow a preliminary classification of environmental samples exposed to a nuclear weapon detonation or a reactor discharge. Although the limited number of samples analysed is small due to limited availability of samples of recorded nuclear history, especially from detonation sites or reactor discharge, the isotopic ratio data presented in Tableau 40 and the statistical analysis presented in Figure 45 and Figure 46 support this observation.

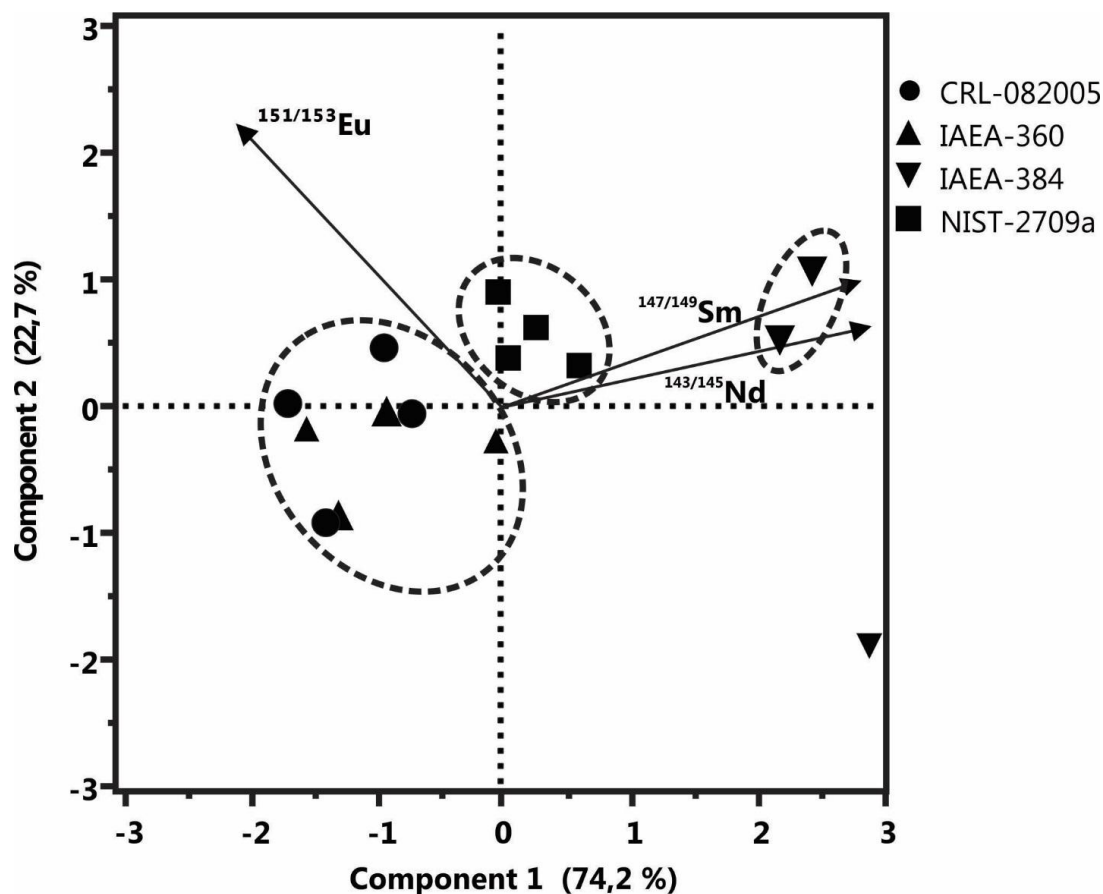


Figure 46 Biplot representation of the PCA. Arrows represent eigenvector loadings from the origin to the designated coordinate.

10.6. Conclusion

The cloud point extraction method was successfully applied for preconcentration of Nd, Sm and Eu for the determination of isotopic ratios of $^{143/145}\text{Nd}$, $^{147/149}\text{Sm}$, and $^{151/153}\text{Eu}$ by ICP-MS, which is to our knowledge, the first application of CPE to isotopic investigation. Combining the selectivity of CPE and tandem mass spectrometry technology, discrimination between isotopic ratios of these

lanthanides with a precision in the ‰ range was possible. Note that this level of precision using a quadrupole based instrument is achieved typically for industrial matrices, such as irradiated sources and spent fuel²⁹¹ not environmental matrices. The isotopic ratio analysis by principal components analysis also demonstrated the potential of this non-chromatographic approach for the rapid assessment of nuclear activities in environmental samples.

10.6.1. Acknowledgements

This work was financially supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canadian Foundation for innovation (CFI). The authors thank Corporation Scientifique Claisse for providing the automated fusion unit, P. Wee from Agilent Technologies for providing information on collision cell parameters for Eu isotopic ratios, Dr. J. Cornett and A. Habibi (IRSN) for the samples from the Ottawa River and Chernobyl, respectively, and J. Florek and G. Cantin for synthesizing the DGA ligand.

10.1. Annexe au chapitre

Supporting Information for : **Isotopic signature of selected lanthanides for nuclear activities profiling using cloud point extraction and ICP-QQQ-MS.**

Soil alkaline fusion

The soil solutions were prepared via alkaline fusion (0.5 g of soil was dissolved in 3.4 g of flux) for soil and sediments.

The fluxes were purchased from Corporation Scientifique Claisse and are composed of ultrapure lithium metaborate:lithium bromide. (98.5:1.5)

Lithium bromide was added to prevent the flux sticking to the crucibles. A revised method (Table S1) from the protocol suggested by the M4 fluxer manufacturer was used throughout the experiment. The fluxer parameters that we used allowed weeks-long complete and stable dissolution of solid environmental matrices in 3M HNO₃ and were the same regardless of the flux mixture used.

To facilitate cloud point extraction, the solutions were treated with PEG-6000 to eliminate the silica in solution. (Dai, X.; Kramer-Tremblay S. *Health Phys.* **2011**, *101*, 144-147.) The silica was eliminated for instrumental reasons: to limit the ICP-MS nebulizer clogging, and ease the SRP re-dispersion.

Fusion Protocol

Tableau 41 Fusion Protocol Used for the Dissolution of Environmental Samples

Function	Steps	Time (min)
0	Pre-heating	00:05
1	Oxidation	00:30
2	First dissolution	00:30
3	Cooling	—
4	Heating	01:00
5	Final dissolution	03:00
6	Cooling	—
7	Pouring	00:10
8	Stirring	10:00
Total		15:15

***(i-pr)* DGA synthesis**

A solution of diisopropyl amine (9.0 mL, 0.069 mol) in benzene (50 mL) was added slowly to a solution of diglycolyl chloride (5.0 g, 0.029 mol) in benzene (100 mL) with stirring. The solution was stirred for 2 h and then treated with 100 mL of a 5% (v/v) HCl solution. The organic phase was isolated, dried using sodium sulfate, and filtered. Removal of the solvent in vacuum yielded a solid which was redissolved in 10 mL of hexane. A white solid was obtained upon slow evaporation of the hexane solution.



CPE Conditions

Tableau 42 Optimized CPE system conditions

Parameter	Condition	Unit
Sample	6.5	mL
[HNO ₃]	0.1-2	M
[TTX-114]	1.07	mmol L ⁻¹
[DGA]	165	μmol L ⁻¹
[CTAB]	100	μmol L ⁻¹
[KBr]	10	mmol L ⁻¹
[KBrO ₃]	1,5	mmol L ⁻¹
T _{extraction}	4	°C
T _{phase separation}	20	°C
RCF _{average}	4 700	G

11. Conclusion et perspectives

Les recherches effectuées au cours de cette thèse ont permis de démontrer et d'étendre l'applicabilité de la technique d'extraction au point trouble couplée à des méthodes d'analyses appropriées à la détermination des radionucléides dans différentes matrices environnementales. L'utilisation du CPE dans ce contexte spécifique a nécessité le développement de stratégies propres aux analyses radiométriques et spectrométriques.

D'abord, la possibilité d'utiliser des ligands spécifiques a été étudiée. Ces ligands permettent d'obtenir une sélectivité ou d'extraire des groupes d'éléments dans le but de les quantifier. Deux ligands ont été étudiés : le $H_2DEH[MDP]$ qui a démontré selon les conditions une habileté à extraire certains actinides ou tous les actinides et le (*i*-pr) DGA qui a démontré une excellente sélectivité pour les terres rares. Il serait intéressant de développer d'autres systèmes avec, par exemple, des éthers couronnes, pour l'extraction du ^{210}Pb ou de ^{90}Sr , ou du CMPO pour obtenir une séparation entre les actinides lors de l'extraction de ceux-ci.

Ensuite, des développements ont permis de repousser les limites de l'extraction au point trouble grâce à l'utilisation du blindage au Br_2 . Cette utilisation du blindage au Br_2 a permis de développer des systèmes d'extraction en milieu très acide. L'avantage d'une extraction dans ce type de milieu réside dans le fait qu'il y a une réduction de la concentration d'ions hydroxydes en solution. Cette réduction rend possible l'accroissement de la sélectivité des méthodes puisque les ions hydroxydes sont des agents complexants qui peuvent compléter la valence de complexes. L'utilisation de milieu très acide permet également d'éliminer les ions carbonates en solution. Ces ions peuvent aussi former des complexes neutres pouvant migrer dans la phase organique et ainsi diminuer la sélectivité des systèmes d'extraction. Finalement, cette approche permet aussi de retrouver en solution du bromate et du brome qui ajustent la valence d'éléments ayant plusieurs états d'oxydation.

Un autre développement digne de mention est l'enrichissement des échantillons. Dans le domaine de la radiochimie, les éléments d'intérêt se retrouvent

généralement en très faible concentration. Par conséquent, l'enrichissement est primordial pour obtenir des résultats analytiques de qualité. Il est primordial que l'enrichissement s'effectue avec une sélectivité appréciable. En effet, il a été possible, dans plusieurs systèmes, d'obtenir un enrichissement important jusqu'à près de 150 de facteur de préconcentration tout en gardant une excellente pureté des échantillons. Ces deux avancées ont rendu possible la détermination de rapport isotopique, des terres rares et d'actinides dans des matrices environnementales. Une des méthodes proposées a démontré une excellente sélectivité envers les actinides. Donc, il est possible de croire en l'utilisation d'une telle méthode pour la détermination des actinides totaux puisque ceux-ci sont réglementés dans le Règlement sur la qualité de l'eau potable. L'approche de l'analyse par groupe a aussi permis d'analyser les lanthanides dans un seul échantillon permettant, ainsi, de quantifier ces éléments d'intérêt économique rapidement avec une bonne précision telle que confirmé par les mesures de matériaux de références.

Ces facteurs de préconcentration et cette sélectivité ont permis de développer des méthodes compatibles avec l'analyse des sols. Cette analyse de sol développée utilise la fusion boratée. Ceci représente les premiers couplages de l'extraction au point trouble avec cette approche de dissolution d'échantillon efficace. Ceci a permis d'obtenir des cadences analytiques rapides tout en préservant la possibilité de dissoudre des matériaux très réfractaires. Ces avantages sont intéressants pour les actinides parce qu'en plus d'être trouvés en faible concentration, certains d'entre eux forment des oxydes réfractaires, comme dans le cas du thorium. Dans le cas des terres rares, ceux-ci forment également des oxydes réfractaires et en utilisant une dissolution complète, une augmentation du signal analytique s'en suit, augmentant du même coup la précision des rapports isotopiques pouvant être obtenus.

Le CPE a également permis la détermination de rapports isotopiques lorsque couplé à la spectrométrie de masse. Ces rapports sont importants étant donné qu'ils permettent de déterminer l'impact de l'humanité sur son environnement. De

plus, grâce à ces rapports, il a été possible de déterminer des signatures isotopiques distinctes des matériaux de fission provenant d'incidents impliquant des réacteurs et des explosions nucléaires. Cette technique a été rendue possible par l'utilisation d'une technique de préparation d'échantillon minimisant les interférences dans l'échantillon et aussi d'un instrument permettant l'élimination des interférences résiduelles. En effet, plusieurs tests ont été faits afin de démontrer l'importance de la méthode sur la précision des résultats obtenus. Ainsi, cette méthode a été comparée avec une méthode utilisant seulement la résine d'extraction et utilisant d'ailleurs des paramètres comparables à ceux d'un ICP-MS à simple quadripôle. Ces résultats ont montré la possibilité d'utiliser l'extraction au point trouble pour la détermination de rapports isotopiques de lanthanides pour établir l'impact de l'humanité. Il serait même possible d'envisager l'utilisation d'une telle méthode à des fins de géochronométrie.

Afin de bénéficier des facteurs de préconcentration offerts par le CPE, il serait avantageux de coupler l'extraction avec une boucle d'injection, comme celle utilisée pour l'analyse du mercure²⁹² afin de modifier l'injection de l'échantillon dans l'instrument. Cette modification permettrait d'améliorer le rapport entre le signal et le bruit puisqu'il y aurait injection directe de la phase riche en surfactant dans l'ICP-MS. Il serait même bénéfique pour un laboratoire exécutant des analyses de routine, d'automatiser certains aspects du processus d'extraction au point trouble afin d'augmenter la cadence analytique. Pour ce faire, il serait intéressant de développer des méthodes d'extraction à température pièce ou plus élevée pour des raisons instrumentales. Ceci pourrait être fait en modifiant le surfactant non ionique utilisé par un autre dont la température de point trouble est plus élevée.^{172,293,294}

12. Références

1. Choppin, G. R.; Lijenzin, J.-O.; Rydberg, J., *Radiochemistry and Nuclear Chemistry* 3rd ed.; Butterworth-Heinemann: Woburn, Ma, 2002.
2. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*. Elsevier: Amsterdam, 1997.
3. Myers, W. A.; Lindner, M., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1971**, *33* (10), 3233-&.
4. Wallner, A.; Faestermann, T.; Feige, J.; Feldstein, C.; Knie, K.; Korschinek, G.; Kutschera, W.; Ofan, A.; Paul, M.; Quinto, F.; Rugel, G.; Steier, P., *Nature Communications* **2015**, *6*, 9.
5. Hoffman, D. C.; Lawrence, F. O.; Mewherte, J.; Rourke, F. M., *Nature* **1971**, *234* (5325), 132-&.
6. IAEA live chart of nucleids. <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> (accessed june 9th).
7. Harrison, J.; Day, P., *Journal of Radiological Protection* **2008**, *28* (2), 137-159.
8. Lane, R.; Dagher, E.; Burt, J.; Thompson, P. A., *J. Environ. Protection* **2013**, *4*, 888-913.
9. Harrison, J. D.; Muirhead, C. R., *International Journal of Radiation Biology* **2003**, *79* (1), 1-13.
10. Les différents rayonnements ionisants : alpha, beta, gamma... <http://www.irsn.fr/FR/connaissances/Sante/effet-sur-homme/effets-rayonnements-ionisants/Pages/2-differents-rayonnements-ionisants.aspx#.VD8LoPI5N8E> (accessed 15 octobre).
11. Ametamey, S. M.; Honer, M.; Schubiger, P. A., *Chemical Reviews* **2008**, *108* (5), 1501-1516.
12. Rajan, G.; Izewska, J. Radiation monitoring instruments. http://www.irsn.fr/FR/professionnels_sante/documentation/Documents/syllabus_chapitre_4.pdf (accessed 10 octobre).
13. Nichols, A. L.; Aldama, D. L.; Verpelli, M., *Handbook of Nuclear Data for Safeguards: Data extension* IAEA. Committee, I. N. D., Ed. Vienna, 2008.
14. Champs électrique et magnétique. <http://www.bbemg.be/fr/50hz-information-generale/champs-electriques-magnetiques/notions-champs.html> (accessed 12 mars).
15. Perring, J. K.; Skyrme, T. H. R., *Proceedings of the Physical Society of London Section A* **1956**, *69* (8), 600-609.
16. Fission Product Yield Data for the Transmutation of Minor Actinide Nuclear Waste International Atomic Energy Agency: Vienna, 2008.
17. Lehto, J.; Hou, X., *Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology*. Weinheim, 2010.
18. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Medhi, O. K., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4th edition ed.; Prentice and Hall: Upper Saddle River, NJ, 2006; p 808.
19. Qiao, J. X.; Hou, X. L.; Miro, M.; Roos, P., *Analytica Chimica Acta* **2009**, *652* (1-2), 66-84.

20. Schweitzer, L.; Pesterfield, L. L., *The Aqueous Chemistry of the Elements*. Oxford University Press: New York, 2010; p 434.
21. Evans, D. A.; Hoveyda, A. H., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112 (17), 6447-6449.
22. Guerin, N.; Langevin, M. A.; Nadeau, K.; Labrecque, C.; Gagne, A.; Lariviere, D., *Applied Radiation and Isotopes* **2010**, 68 (12), 2132-2139.
23. Guerin, N.; Nadeau, K.; Lariviere, D., *Talanta* **2011**, 87, 8-14.
24. Loubet, M.; Allegre, C. J., *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1977**, 41 (11), 1539-1548.
25. J.S., B., *Inorganic Mass Spectrometry: Principes and applications*. Wiley and Sons: Chichester, UK, 2007.
26. Beauchemin, D., *Analytical Chemistry* **2002**, 74 (12), 2873-2893.
27. Ammann, A. A., *Journal of Mass Spectrometry* **2007**, 42 (4), 419-427.
28. Nesbitt, R. W.; Hirata, T.; Butler, I. B.; Milton, J. A., *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis* **1997**, 21 (2), 231-243.
29. Thomas, R., *Practical Guide To ICP-MS : A tutorial for beginners, Third edition*. CRC Press Boca Raton, FL, 2013.
30. ICP-MS in thirty minutes.
http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf
(accessed 12 septembre).
31. Boulyga, S. F.; Testa, C.; Desideri, D.; Becker, J. S., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2001**, 16 (11), 1283-1289.
32. Evans, E. H.; Horstwood, M.; Pisonero, J.; Smith, C. M. M., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2013**, 28 (6), 779-800.
33. Boulyga, S. F.; Becker, J. S., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2002**, 17 (9), 1202-1206.
34. Kim, C. S.; Kim, C. K.; Lee, K. J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2004**, 19 (6), 743-750.
35. Feldmann, I.; Jakubowski, N.; Stuewer, D., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365 (5), 415-421.
36. Feldmann, I.; Jakubowski, N.; Thomas, C.; Stuewer, D., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365 (5), 422-428.
37. Koppelaar, D. W.; Eiden, G. C.; Barinaga, C. J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2004**, 19 (5), 561-570.
38. Ohno, T.; Muramatsu, Y.; Shikamori, Y.; Toyama, C.; Okabe, N.; Matsuzaki, H., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2013**, 28 (8), 1283-1287.
39. Ohno, T.; Muramatsu, Y.; Toyama, C.; Nakano, K.; Kakuta, S.; Matsuzaki, H., *Analytical Sciences* **2013**, 29 (2), 271-274.
40. Gueguen, F.; Nonell, A.; Granet, M.; Favre, G.; Isnard, H.; Chartier, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, 25 (2), 201-205.
41. Ardini, F.; Soggia, F.; Rugi, F.; Udisti, R.; Grotti, M., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, 25 (10), 1588-1597.
42. Sugiyama, N.; Woods, G. *Agilent Technology : Application note, Direct measurement of trace rare earth elements (REE's) in high purity REE oxide using the Agilent 8800 triple quadrupole ICP-MS with MS/MS mode*; Agilent technologies: 2012.

43. Kadar, A.; Noel, L.; Chekri, R.; Vastel, C.; Millour, S.; Guerin, T., *Talanta* **2011**, 85 (5), 2605-2613.
44. Latino, J.; Neubauer, K.; Wolf, R. E.; Wallace, G.; Thomsen, M. Advantages of Dynamic Bandpass Tuning in Dynamic Reaction Cell ICP-MS. (accessed 14 mars).
45. Vanhaecke, F. *Agilent 8800 ICP-QQQ APPLICATION HANDBOOK*; 2013.
46. Boting, K.; Treu, S.; Leonhard, P.; Heiss, C.; Bings, N. H., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2014**, 29 (3), 578-582.
47. Balcaen, L.; Bolea-Fernandez, E.; Resano, M.; Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* **2014**, 809, 1-8.
48. Lloyd, N. S.; Schieters, J.; Horstwood, M. S. A.; Parrish, R. R., *Handbook of particle detection and imaging*. Springer: Heidelberg, 2012; Vol. 2.
49. Rehkämper, M.; Shönbachler, M.; Stirling, C. H., *Geostandard Newsletters* **2000**, 25, 23-40.
50. L'Annunziata, M. F., Handbook of Radioactivity Analysis. In *Handbook of Radioactivity Analysis*, 3rd ed.; Becker, J. S., Ed. Academic Press Waltham, MA, 2012; pp 833-865.
51. Grate, J. W.; O'Hara, M. J.; Farawila, A. F.; Douglas, M.; Haney, M. M.; Petersen, S. L.; Maiti, T. C.; Aardahl, C. L., *Analytical Chemistry* **2011**, 83 (23), 9086-9091.
52. Elliot, N. L.; Bickel, G. A.; Linauskas, S. H.; Paterson, L. M., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2006**, 267 (3), 637-650.
53. Dai, M. H.; Buesseler, K. O.; Kelley, J. M.; Andrews, J. E.; Pike, S.; Wacker, J. F., *Journal of Environmental Radioactivity* **2001**, 53 (1), 9-25.
54. Buesseler, K. O.; Halverson, J. E., *Journal of Environmental Radioactivity* **1987**, 5 (6), 425-444.
55. Lariviere, D.; Taylor, V. F.; Evans, R. D.; Cornett, R. J., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2006**, 61 (8), 877-904.
56. Kim, C. S.; Kim, C. K.; Martin, P.; Sansone, U., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2007**, 22 (7), 827-841.
57. Croudace, I.; Warwick, P.; Taylor, R. N.; Dee, S., *Analytica Chimica Acta* **1998**, 371 (2-3), 217-225.
58. Sahoo, S. K.; Yonehara, H.; Kurotaki, K.; Fujimoto, K.; Nakamura, Y., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2002**, 252 (2), 241-245.
59. Jackson, S. E.; Pearson, N. J.; Griffin, W. L.; Belousova, E. A., *Chemical Geology* **2004**, 211 (1-2), 47-69.
60. Becker, J. S., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2003**, 58 (10), 1757-1784.
61. Hou, X. L.; Roos, P., *Analytica Chimica Acta* **2008**, 608 (2), 105-139.
62. Purser, K. H.; Liebert, R. B.; Litherland, A. E.; Beukens, R. P.; Gove, H. E.; Bennett, C. L.; Clover, M. R.; Sondheim, W. E., *Revue De Physique Appliquee* **1977**, 12 (10), 1487-1492.
63. Hou, X.; Roos, P., *Analytica Chimica Acta* **2008**, 608 (2), 105-139.
64. Wilcken, K. M.; Field, K. L.; Barrows, T. T.; Tims, S. G.; Gladkis, L. G., *Nuclear Instruments and methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms* **2008**, 266, 3614-3624.

65. Sakaguchi, A.; Kawai, K.; Steier, P.; Quinto, F.; Mino, K.; Tomita, J.; Hoshi, M.; Whitehead, N.; Yamamoto, M., *Science of the Total Environment* **2009**, 407 (14), 4238-4242.
66. Vockenhuber, C.; Ahmad, I.; Golser, R.; Kutschera, W.; Liechtenstein, V.; Priller, A.; Steier, P.; Winkler, S., *International Journal of Mass Spectrometry* **2003**, 223 (1-3), 713-732.
67. L'Annunziata, M. F., Handbook of Radioactivity Analysis. 3rd ed.; Vajda, N.; Martin, P.; Kim, C.-K., Eds. Academic Press Waltham, MA, 2012; pp 363-422.
68. Amoundry, F.; Burger, P., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **2004**, 2-3, 360-367.
69. Schultz, M. Source Preparation for Alpha Spectroscopy. <https://www.icln.org/index.cfm/documents/doe-educational-webinars/source-preparation-for-alpha-spectroscopy/> (accessed 14 septembre).
70. Garcia-Torano, E., *Applied Radiation and Isotopes* **2006**, 64 (10-11), 1273-1280.
71. Lally, A. E.; Glover, K. M., *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.* **1984**, 223, 259-265.
72. Vajda, N.; Kim, C.-K., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2010**, 284 (2), 341-366.
73. Nilsson, H.; Ramebäck, H.; Skälberg, M., *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A* **2001**, 462, 397-404.
74. Maxwell, S. L., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2008**, 275 (3), 497-502.
75. Vajda, N.; Kim, C. K., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2010**, 283 (1), 203-223.
76. Langer, L. M., *Review of Scientific Instruments* **1949**, 20 (3), 216-216.
77. Hurst, R.; Glover, K. M., *AERE memo AERE C/M*. 1951; p 100.
78. Kaufmann, A. 230Th-234U dating of carbonates from Lakes Laboratory and Bonneville. Columbia University, New York, 1964.
79. Ku, T. L., *Journal of Geophysical Research* **1965**, 70 (14), 3457-&.
80. Gibson, J. A. B.; Lally, A. E., *Analyst* **1971**, 96 (1147), 681-&.
81. L'Annunziata, M. F., Handbook of Radioactivity Analysis. L'Annunziata, M. F.; Kessler, M. J., Eds. Academic Press Waltham, MA, 2012.
82. Broda, R.; Cassette, P.; Kossert, K., *Metrologia* **2007**, 44 (4), S36-S52.
83. McKlveen, J. W.; Klingler, G. W.; McDowell, W. J.; Case, G. N., *Alpha particle analysis using PEARLS spectrometry*. International Radiation Protection Association: 1984.
84. Cadieux, J. R., *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A* **1990**, 299, 119-122.
85. McNaught, A. D.; Wilkinson, A., *Liquid-liquid extraction*. 2nd ed. ed.; Blackwell Scientific Publication: Oxford, 1997.
86. Rao, T. P.; Metilda, P.; Gladis, J. M., *Talanta* **2006**, 68 (4), 1047-1064.
87. Lovins, A. B., *Nature* **1980**, 283 (5750), 817-823.
88. Lumetta, G. J.; Nash, K. L.; Clark, S. B.; Friese, J. I., *Separations for the Nuclear Fuel Cycle in the 21st Century*. American Chemical Society: Washington, DC, 2006.
89. Nash, K. L.; Madic, C.; Mathur, J. N.; Lacquement, J., Actinide Separation Science and Technology. In *The Chemistry of Actinide and Transactinide*

- Elements*, Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J., Eds. Springer: Dordrecht, Netherlands, 2006; pp 2622-2798.
90. Cacuci, D. G., *Handbook of Nuclear Engineering*. Springer: New York, NY, 2003; Vol. Nuclear Engineering Fundamentals.
 91. Horwitz, E. P.; Kalina, D. G.; Diamond, H.; Vandegrift, G. F.; Schulz, W. W., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1985**, 3 (1-2), 75-109.
 92. Horwitz, E. P.; Martin, K. A.; Diamond, H.; Kaplan, L., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1986**, 4 (3), 449-494.
 93. Mathur, J. N.; Murali, M. S.; Nash, K. L., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2001**, 19 (3), 357-390.
 94. Vajda, N.; Kim, C. K., *Analytical Chemistry* **2011**, 83 (12), 4688-4719.
 95. Warwick, P. E.; Croudace, I. W.; Carpenter, R., *Applied Radiation and Isotopes* **1996**, 47 (7), 627-642.
 96. Bernabee, R. P.; Percival, D. R.; Hindman, F. D., *Analytical Chemistry* **1980**, 52 (14), 2351-2353.
 97. Haddad, P. R.; Jackson, P. E., Ion Chromatography - Principles and Applications. In *Handbook on Metal in Clinical and Analytical Chemistry*, Seiler, H. G.; Sigel, A.; Sigel, H., Eds. Elsevier: Amsterdam, 1991; pp 136-147.
 98. D.G., P.; J.M., H.; G.M., H., *Chemical Separations and Measurements*. Saunders: Philadelphia, PA, 1974; p 583.
 99. Choppin, G. R.; Silva, R. J., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1956**, 3 (2), 153-154.
 100. Maxwell, S. L., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2008**, 275 (2), 395-402.
 101. Dai, X. X.; Kramer-Tremblay, S., *Health Physics* **2011**, 101 (2), 144-147.
 102. Rosner, G.; Winkler, R.; Yamamoto, M., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* **1993**, 173 (2), 273-281.
 103. Khalifa, M. E., *Separation Science and Technology* **1998**, 33 (14), 2123-2141.
 104. Chiarizia, R.; Horwitz, E. P.; Alexandratos, S. D.; Gula, M. J., *Separation Science and Technology* **1997**, 32 (1-4), 1-35.
 105. O, R.; D, H. NKS-140, Tartu, Estonia, Tartu, Estonia, 2005; pp 185-186.
 106. Horwitz, E. In *Extraction Chromatography of actinides and Selected Fission Products: Principles and Achievement of Selectivity*, International Workshop on the Application of Extraction Chromatography in Radionuclide Measurement, IRMM, Geel, Belgium, Geel, Belgium, 1998.
 107. Koskinen, A. N., *Nuclear chemistry : new research*. Nova Publishers: New York, NY, 2009.
 108. Horwitz, E. P.; McAlister, D. R.; Dietz, M. L., *Separation Science and Technology* **2006**, 41 (10), 2163-2182.
 109. Connelly, J. N., *Geochemistry Geophysics Geosystems* **2006**, 7, 9.
 110. Connelly, J. N.; Ulfbeck, D. G.; Thrane, K.; Bizzarro, M.; Housh, T., *Chemical Geology* **2006**, 233 (1-2), 126-136.
 111. Vyas, C. K.; Joshirao, P. M.; Manchanda, V. K., *Separation and Purification Technology* **2014**, 124, 179-185.
 112. Adriaensen, L.; Gysemans, M.; Hurtgen, C.; Boulanger, D. ENC 2007 Conference, Brussels, Belgium, September 16–20, 2007; Brussels, Belgium, 2007.

113. Ordonez-Regil, E.; Garcia-Rosales, G.; Gutierrez-Muniz, O. E., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2011**, 289 (1), 197-201.
114. Egorov, O. B.; O'Hara, M. J.; Farmer, O. T.; Grate, J. W., *Analyst* **2001**, 126 (9), 1594-1601.
115. Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Chiarizia, R.; Diamond, H.; Maxwell, S. L.; Nelson, M. R., *Analytica Chimica Acta* **1995**, 310 (1), 63-78.
116. Roane, J. E.; DeVol, T. A.; Leyba, J. D.; Fjeld, R. A., *Journal of Environmental Radioactivity* **2003**, 66 (3), 227-245.
117. Mellado, J.; Llauro, M.; Rauret, G., *Analytica Chimica Acta* **2001**, 443 (1), 81-90.
118. Lariviere, D.; Cumming, T. A.; Kiser, S.; Li, C.; Cornett, R. J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2008**, 23 (3), 352-360.
119. Zgola-Grzeskowiak, A.; Grzeskowiak, T., *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2011**, 30 (9), 1382-1399.
120. Sadi, B. B.; Li, C. S.; Kramer, G. H.; Johnson, C. L.; Ko, Q.; Lai, E. P. C., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2011**, 290 (2), 415-425.
121. Chen, H.; Chen, R. W.; Li, S. Q., *Journal of Chromatography A* **2010**, 1217 (8), 1244-1248.
122. Mallah, M. H.; Shemirani, F.; Maragheh, M. G., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2008**, 278 (1), 97-102.
123. Kumari, N.; Pathak, P. N.; Mohapatra, P. K., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, 52 (43), 15146-15153.
124. Silva, M. F.; Cerutti, E. S.; Martinez, L. D., *Microchimica Acta* **2006**, 155 (3-4), 349-364.
125. Degiorgio, V., In *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions*. Degiorgio, V.; Corti, M., Eds. North-Holland: Amsterdam, 1985; pp 303-335.
126. KomaromyHiller, G.; vonWandruszka, R., *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 177 (1), 156-161.
127. Mukherjee, P.; Padhan, S. K.; Dash, S.; Patel, S.; Mishra, B. K., *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, 162 (1-2), 59-79.
128. Corti, M.; Minero, C.; Degiorgio, V., *Journal of Physical Chemistry* **1984**, 88 (2), 309-317.
129. KomaromyHiller, G.; Calkins, N.; vonWandruszka, R., *Langmuir* **1996**, 12 (4), 916-920.
130. Yamini, Y.; Ghambarian, M., *Comprehensive Sampling and Sample Preparation* Pawliszyn, J., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 657-680.
131. Fiche de Référence Dow Chemical. <http://www.dow.com/surfactants/products/nonylph.htm> (accessed 15 novembre).
132. Fiche de Référence Dow Chemical <http://www.dow.com/surfactants/products/octyl.htm> (accessed 15 novembre).
133. Ghasemi, J. B.; Hashemi, B.; Shamsipur, M., *Journal of the Iranian Chemical Society* **2012**, 9 (3), 257-262.
134. Paleologos, E. K.; Giokas, D. L.; Karayannis, M. I., *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2005**, 24 (5), 426-436.
135. Pytlakowska, K.; Kozik, V.; Dabioch, M., *Talanta* **2013**, 110, 202-228.

136. Tharakeswar, Y.; Kalyan, Y.; Gangadhar, B.; Kumar, K. S.; Naidu, G. R., *J. Sensor Technol.* **2012**, 2, 68-74.
137. Marczenko, Z.; Balcerzak, M., *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*. Elsevier: Amsterdam, 2000.
138. Shar, G. A.; Soomro, G. A., *Journal of the Chemical Society of Pakistan* **2005**, 27 (6), 596-601.
139. Husain, A.; Nami, S. A. A.; Singh, S. P.; Oves, M.; Siddiqi, K. S., *Polyhedron* **2011**, 30 (1), 33-40.
140. Marie, C.; Hiscox, B.; Nash, K. L., *Dalton Transactions* **2012**, 41 (3), 1054-1064.
141. Nagar, M. S.; Ruikar, P. B.; Mathur, J. N.; Iyer, R. H., *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1998**, 28 (4), 621-636.
142. Benay, G.; Wipff, G., *Journal of Physical Chemistry B* **2014**, 118 (11), 3133-3149.
143. Chiarizia, R.; Urban, V.; Thiyagarajan, P.; Herlinger, A. W., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1999**, 17 (1), 113-132.
144. Oboyle, N. C.; Nicholson, G. P.; Piper, T. J.; Taylor, D. M.; Williams, D. R.; Williams, G., *Applied Radiation and Isotopes* **1997**, 48 (2), 183-200.
145. Ansari, S. A.; Pathak, P.; Mohapatra, P. K.; Manchanda, V. K., *Chemical Reviews* **2012**, 112 (3), 1751-1772.
146. Florek, J.; Chalifour, F.; Bilodeau, F.; Lariviere, D.; Kleitz, F., *Advanced Functional Materials* **2014**, 24 (18), 2668-2676.
147. Lebed, P. J.; Potvin, S.; Lariviere, D.; Dai, X. X., *Analytical Methods* **2014**, 6 (1), 139-146.
148. Kannan, S.; Moody, M. A.; Barnes, C. L.; Duval, P. B., *Inorganic Chemistry* **2008**, 47 (11), 4691-4695.
149. Delmau, L. H.; Simon, N.; Schwing-Weill, M. J.; Arnaud-Neu, F.; Dozol, J. F.; Eymard, S.; Tournois, B.; Gruttner, C.; Musigmann, C.; Tunayar, A.; Bohmer, V., *Separation Science and Technology* **1999**, 34 (6-7), 863-876.
150. Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Fisher, D. E., *Analytical Chemistry* **1991**, 63 (5), 522-525.
151. Labrecque, C.; Potvin, S.; Whitty-Leveille, L.; Lariviere, D., *Talanta* **2013**, 107, 284-291.
152. Garten, C. T.; Bondietti, E. A.; Walker, R. L., *Journal of Environmental Quality* **1981**, 10 (2), 207-210.
153. Craft, E. S.; Abu-Qare, A. W.; Flaherty, M. M.; Garofolo, M. C.; Rincavage, H. L.; Abou-Donia, M. B., *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part B-Critical Reviews* **2004**, 7 (4), 297-317.
154. Bleise, A.; Danesi, P. R.; Burkart, W., *Journal of Environmental Radioactivity* **2003**, 64 (2-3), 93-112.
155. Santos, J. S.; Teixeira, L. S. G.; dos Santos, W. N. L.; Lemos, V. A.; Godoy, J. M.; Ferreira, S. L. C., *Analytica Chimica Acta* **2010**, 674 (2), 143-156.
156. Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Chiarizia, R.; Diamond, H.; Essling, A. M.; Graczyk, D., *Analytica Chimica Acta* **1992**, 266 (1), 25-37.
157. Horwitz, E. P.; McAlister, D. R.; Bond, A. H.; Barrans, R. E., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2005**, 23 (3), 319-344.

158. La Rosa, J. J.; Burnett, W.; Lee, S. H.; Levy, I.; Gastaud, J.; Povinec, P. P., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2001**, 248 (3), 765-770.
159. Epov, V. N.; Benkhedda, K.; Cornett, R. J.; Evans, R. D., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2005**, 20 (5), 424-430.
160. Koshy, L.; Saiyad, A. H.; Rakshit, A. K., *Colloid and Polymer Science* **1996**, 274 (6), 582-587.
161. Tani, H.; Kamidate, T.; Watanabe, H., *Journal of Chromatography A* **1997**, 780 (1-2), 229-241.
162. Yazdi, A. S., *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2011**, 30 (6), 918-929.
163. Hebrant, M., *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253 (17-18), 2186-2192.
164. Favre-Reguillon, A.; Murat, D.; Cote, G.; Draye, M., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2012**, 87 (10), 1497-1501.
165. Okada, T., *Analytical Chemistry* **1992**, 64 (18), 2138-2142.
166. da Silva, M. A. M.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2000**, 55 (7), 803-813.
167. Teo, K. C.; Chen, J. R., *Analyst* **2001**, 126 (4), 534-537.
168. Constantinou, E.; Pashalidis, I., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2010**, 286 (2), 461-465.
169. Favre-Reguillon, A.; Murat, D.; Cote, G.; Foos, J.; Draye, M., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2006**, 81 (12), 1872-1876.
170. Jarvis, N. V., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1989**, 7 (6), 1077-1088.
171. Yalcin, S.; Filik, H.; Apak, R., *Journal of Analytical Chemistry* **2012**, 67 (1), 47-55.
172. Ohashi, A.; Ito, H.; Kanai, C.; Imura, H.; Ohashi, K., *Talanta* **2005**, 65 (2), 525-530.
173. Sanaa, N.-T.; Didi, M. A.; Villemin, D., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2012**, 293 (3), 789-795.
174. Laespada, M. E. F.; Pavon, J. L. P.; Cordero, B. M., *Analyst* **1993**, 118 (2), 209-212.
175. Shemirani, F.; Kozani, R. R.; Jamali, M. R.; Assadi, Y.; Milani, S. M. R., *Separation Science and Technology* **2005**, 40 (12), 2527-2537.
176. Ferreira, H. S.; Bezerra, M. D.; Ferreira, S. L. C., *Microchimica Acta* **2006**, 154 (1-2), 163-167.
177. Madrakian, T.; Afkhami, A.; Mousavi, A., *Talanta* **2007**, 71 (2), 610-614.
178. Shariati, S.; Yamini, Y.; Zanjani, M. K., *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 156 (1-3), 583-590.
179. Horwitz, E. P.; Chiarizia, R.; Dietz, M. L., *Reactive & Functional Polymers* **1997**, 33 (1), 25-36.
180. Stepinski, D. C.; Herlinger, A. W., *Synthetic Communications* **2002**, 32 (17), 2683-2690.
181. Bezerra, M. D.; Arruda, M. A. Z.; Ferreira, S. L. C., *Applied Spectroscopy Reviews* **2005**, 40 (4), 269-299.
182. Pepper, S. E.; Peterman, D. R.; Tranter, T. J.; White, B. M., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2009**, 282 (3), 909-912.
183. Favre-Reguillon, A.; Draye, M.; Lebusit, G.; Thomas, S.; Foos, J.; Cote, G.; Guy, A., *Talanta* **2004**, 63 (3), 803-806.

184. Herlinger, A. W.; Ferraro, J. R.; Chiarizia, R.; Horwitz, E. P., *Polyhedron* **1997**, 16 (11), 1843-1854.
185. Safavi, A.; Abdollahi, H.; Nezhad, M. R. H.; Kamali, R., *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2004**, 60 (12), 2897-2901.
186. Rudel, R. A.; Camann, D. E.; Spengler, J. D.; Korn, L. R.; Brody, J. G., *Environmental Science & Technology* **2003**, 37 (20), 4543-4553.
187. Gu, T.; Galeragomez, P. A., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 104 (2-3), 307-312.
188. Afkhami, A.; Madrakian, T.; Siampour, H., *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 138 (2), 269-272.
189. Chappaz, A.; Gobeil, C.; Tessier, A., *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2010**, 74 (1), 203-214.
190. Florin, E.; Kjellander, R.; Eriksson, J. C., *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1984**, 80, 2889-2910.
191. Horwitz, E. P.; Bloomquist, C. A. A., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1975**, 37 (2), 425-434.
192. Chiarizia, R.; Herlinger, A. W., In *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Marcus, Y.; Sengupta, A. K., Eds. Marcel Dekker: New York, NY, 2004; pp 85-165.
193. Chiarizia, R.; Horwitz, E. P.; Gatrone, R. C.; Alexandratos, S. D.; Trochimczuk, A. Q.; Crick, D. W., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1993**, 11 (5), 967-985.
194. Milliard, A.; Durand-Jezequel, M.; Lariviere, D., *Analytica Chimica Acta* **2011**, 684 (1-2), 40-46.
195. Labrecque, C.; Whitty-Leveille, L.; Lariviere, D., *Analytical Chemistry* **2013**, 85 (21), 10549-10555.
196. Novikov, A. P.; Kalmykov, S. N.; Utsunomiya, S.; Ewing, R. C.; Horreard, F.; Merkulov, A.; Clark, S. B.; Tkachev, V. V.; Myasoedov, B. F., *Science* **2006**, 314 (5799), 638-641.
197. Kersting, A. B.; Efurud, D. W.; Finnegan, D. L.; Rokop, D. J.; Smith, D. K.; Thompson, J. L., *Nature* **1999**, 397 (6714), 56-59.
198. Schwantes, J. M.; Orton, C. R.; Clark, R. A., *Environmental Science & Technology* **2012**, 46 (16), 8621-8627.
199. Chiarizia, R.; Horwitz, E. P.; Rickert, P. G.; Herlinger, A. W., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1996**, 14 (5), 773-792.
200. Maxwell, S. L.; Culligan, B. K.; Jones, V. D.; Nichols, S. T.; Bernard, M. A.; Noyes, G. W., *Analytica Chimica Acta* **2010**, 682 (1-2), 130-136.
201. Watanabe, H.; Tanaka, H., *Talanta* **1978**, 25 (10), 585-589.
202. Lian, Y. P.; Zhen, W.; Tai, Z. G.; Yang, Y. L.; Song, J.; Li, Z. H., *Rare Metals* **2012**, 31 (5), 512-516.
203. Ghaedi, M.; Shokrollahi, A.; Ahmadi, F.; Rajabi, H. R.; Soylak, M., *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 150 (3), 533-540.
204. Zhu, X. S.; Zhu, Z.; Wu, S., *Microchimica Acta* **2008**, 161 (1-2), 143-148.
205. Bakircioglu, D., *Environmental Science and Pollution Research* **2012**, 19 (6), 2428-2437.
206. Han, H.; Xu, Y.; Zhang, C., *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **2011**, 42 (14), 1739-1751.

207. Wu, P.; Gao, Y.; Cheng, G.; Yang, W.; Lv, Y.; Hou, X., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2008**, 23 (5), 752-757.
208. Meeravali, N. N.; Jiang, S. J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2008**, 23 (6), 854-860.
209. Baig, J. A.; Kazi, T. G.; Shah, A. Q.; Arain, M. B.; Afridi, H. I.; Khan, S.; Kandhro, G. A.; Naeemullah; Soomro, A. S., *Food and Chemical Toxicology* **2010**, 48 (11), 3051-3057.
210. Dixon, P.; Curtis, D. B.; Musgrave, J.; Roensch, F.; Roach, J.; Rokop, D., *Analytical Chemistry* **1997**, 69 (9), 1692-1699.
211. Roy, P.; Balaram, V.; Bhattacharaya, A.; Nasipuri, P.; Satyanarayanan, M., *Current Science* **2007**, 93 (8), 1122-1126.
212. Constantinou, E.; Pashalidis, I., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2011**, 287 (1), 261-265.
213. Meeravali, N. N.; Jiang, S.-J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2008**, 23 (4), 555-560.
214. Burnett, W. C.; Corbett, D. R.; Schultz, M.; Horwitz, E. P.; Chiarizia, R.; Dietz, M.; Thakkar, A.; Fern, M., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1997**, 226 (1-2), 121-127.
215. Rim, J.; Peterson, D.; Armenta, C.; Unlu, K. In *Development of TIMS procedure for plutonium extracted by the H2DEH[MDP] and HDEHP polymer ligand film (PLF) system*, American Chemical Society: 2013; pp NUCL-33.
216. McCurdy, D.; Lin, Z.; Inn, K. G. W.; Bell, R.; Wagner, S.; Efurd, D. W.; Steiner, R.; Duffy, C.; Hamilton, T. F.; Brown, T. A.; Marchetti, A. A., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 263 (2), 447-455.
217. Kester, D. R.; Duedall, I. W.; Connors, D. N.; Pttkowicz, R. M., *Limnol Oceanogr* **1967**, 12 ((1)), 177-179.
218. Bosch Ojeda, C.; Sanchez Rojas, F., *Microchimica Acta* **2012**, 177 (1-2), 1-21.
219. Larsen, R. P.; Oldham, R. D., *Talanta* **1975**, 22 (7), 577-580.
220. Nilsson, M.; Nash, K. L., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2007**, 25 (6), 665-701.
221. Fettweis, P. F.; Verplancke, J.; Venkataraman, R.; Young, B. M.; Schwenn, H., Semiconductor detectors. In *Handbook of Radioactivity Analysis* L'Annunziata, M. F., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2003; p 301.
222. Ohashi, A.; Hashimoto, T.; Imura, H.; Ohashi, K., *Talanta* **2007**, 73 (5), 893-898.
223. Gagne, A.; Surette, J.; Kramer-Tremblay, S.; Dai, X. X.; Didychuk, C.; Lariviere, D., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, 295 (1), 477-482.
224. Croudace, I. W.; Warwick, P. E.; Greenwood, R., *Analytica Chimica Acta* **2006**, 577 (1), 111-118.
225. Povinec, P. P.; Pham, M. K.; Sanchez-Cabeza, J. A.; Barci-Funel, G.; Bojanowski, R.; Boshkova, T.; Burnett, W. C.; Carvalho, F.; Chapeyron, B.; Cunha, I. L.; Dahlgaard, H.; Galabov, N.; Fifield, L. K.; Gastaud, J.; Geering, J. J.; Gomez, I. F.; Green, N.; Hamilton, T.; Ibanez, F. L.; Ibn Majah, M.; John, M.; Kanisch, G.; Kenna, T. C.; Kloster, M.; Korun, M.; Kwong, L. L. W.; La Rosa, J.; Lee, S. H.; Levy-Palomo, I.; Malatova, M.; Maruo, Y.; Mitchell, P.; Murciano, I. V.; Nelson, R.

- Nouredine, A.; Oh, J. S.; Oregioni, B.; Le Petit, G.; Pettersson, H. B. L.; Reineking, A.; Smedley, P. A.; Suckow, A.; van der Struijs, T. D. B.; Voors, P. I.; Yoshimizu, K.; Wyse, E., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2007**, 273 (2), 383-393.
226. Rout, A.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V., *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 221, 62-67.
227. Kiliari, T.; Pashalidis, I., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2010**, 284 (3), 547-551.
228. Kim, G.; Burnett, W. C.; Horwitz, E. P., *Analytical Chemistry* **2000**, 72 (20), 4882-4887.
229. Bouvier-Capely, C.; Ritt, J.; Baglan, N.; Cossonnet, C., *Applied Radiation and Isotopes* **2004**, 60 (5), 629-633.
230. Shi, Y.; Collins, R.; Broome, C., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, 296 (1), 509-515.
231. Fraser, M. M.; Beauchemin, D., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2001**, 56 (12), 2479-2495.
232. Olivares, J. A.; Houk, R. S., *Analytical Chemistry* **1986**, 58 (1), 20-25.
233. Jakopic, R.; Tavcar, P.; Benedik, L., *Applied Radiation and Isotopes* **2007**, 65 (5), 504-511.
234. Ketterer, M. E.; Hafer, K. M.; Mietelski, J. W., *Journal of Environmental Radioactivity* **2004**, 73 (2), 183-201.
235. Montero, M. P. R.; Sanchez, A. M.; Vazquez, M. T. C.; Murillo, J. L. G., *Applied Radiation and Isotopes* **2000**, 53 (1-2), 259-264.
236. Lee, S. H.; La Rosa, J.; Gastaud, J.; Povinec, P. P., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 263 (2), 419-425.
237. Varga, Z.; Suranyi, G.; Vajda, N.; Stefanka, Z., *Microchemical Journal* **2007**, 85 (1), 39-45.
238. Varga, Z.; Suranyi, G.; Vajda, N.; Stefanka, Z., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2007**, 274 (1), 87-94.
239. Perna, L.; Bocci, F.; de las Heras, L. A.; De Pablo, J.; Betti, M., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2002**, 17 (9), 1166-1171.
240. Truscott, J. B.; Jones, P.; Fairman, B. E.; Evans, E. H., *Journal of Chromatography A* **2001**, 928 (1), 91-98.
241. Zoriy, M. V.; Pickhardt, C.; Ostapczuk, P.; Hille, R.; Becker, J. S., *International Journal of Mass Spectrometry* **2004**, 232 (3), 217-224.
242. Kwong, L. L. W.; Gastaud, J.; La Rosa, J.; Lee, S. H.; Povinec, P. P.; Wyse, E., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2004**, 261 (2), 283-289.
243. Pilvio, R.; Bickel, M., *Applied Radiation and Isotopes* **2000**, 53 (1-2), 273-277.
244. Navarro, N.; Rodriguez, L.; Alvarez, A.; Sancho, C., *Applied Radiation and Isotopes* **2004**, 61 (2-3), 287-291.
245. Mortada, W. I.; Kenawy, I. M.; Hassanien, M. M., *Analytical Methods* **2015**, 7 (5), 2114-2120.
246. Kester, D. R.; Duedall, I. W.; Connors, D. N.; Pytkowic.Rm, *Limnology and Oceanography* **1967**, 12 (1), 176-&.
247. Maxwell, S. L.; Jones, V. D., *Talanta* **2009**, 80 (1), 143-150.

248. Thakur, P.; Mulholland, G. P., *Applied Radiation and Isotopes* **2012**, 70 (8), 1747-1778.
249. Labrecque, C.; Lariviere, D., **Quantification of rare earth elements using cloud point extraction with diglycolamide and ICP-MS for environmental analysis**. Analytical Methods, 2014.
250. Maxwell, S. L.; Nichols, S. T., *Radioact. Radiochem.* **2000**, 72, 46.
251. Labrecque, C.; Lariviere, D., *Analytical Methods* **2014**, 6 9291-9298.
252. Jha, A. R., *Rare Earth Materials: Properties and Applications*. CRC Press: 2014.
253. Gunn, G., *Critical Metals Handbook*. Wiley-Blackwell: 2014; p 454.
254. Pitois, A.; de las Heras, L. A.; Betti, M., *International Journal of Mass Spectrometry* **2008**, 270 (3), 118-126.
255. Mala, H.; Rulik, P.; Beckova, V.; Mihalik, J.; Slezakova, M., *Journal of Environmental Radioactivity* **2013**, 126, 92-98.
256. Ferrat, M.; Weiss, D. J.; Strekopytov, S., *Talanta* **2012**, 93 (0), 415-423.
257. Zawisza, B.; Pytlakowska, K.; Feist, B.; Polowniak, M.; Kita, A.; Sitko, R., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2011**, 26 (12), 2373-2390.
258. Tang, J.; Wai, C. M., *Analytical Chemistry* **1986**, 58 (14), 3233-3235.
259. Li, Y. J.; Hu, B., *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 174 (1-3), 534-540.
260. Lucy, C. A.; Gureli, L.; Elchuk, S., *Analytical Chemistry* **1993**, 65 (22), 3320-3325.
261. Billard, I.; Ouadi, A.; Gaillard, C., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 400 (6), 1555-1566.
262. Mudring, A.-V.; Tang, S., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, (18), 2569-2581.
263. Turanov, A. N.; Karandashev, V. K.; Baulin, V. E., *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 53 (6), 970-975.
264. Geagea, M. L.; Stille, P.; Millet, M.; Perrone, T., *Science of the Total Environment* **2007**, 373 (1), 404-419.
265. Horwitz, E. P.; McAlister, D. R.; Thakkar, A. H., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2008**, 26 (1), 12-24.
266. Jarvis, K. E.; Gray, A. L.; McCurdy, E., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1989**, 4 (8), 743-747.
267. Depoi, F. D.; Bentlin, F. R. S.; Ferrao, M. F.; Pozebon, D., *Analytical Methods* **2012**, 4 (9), 2809-2814.
268. Mustafina, A.; Elistratova, J.; Burilov, A.; Knyazeva, I.; Zairov, R.; Amirov, R.; Solovieva, S.; Konovalov, A., *Talanta* **2006**, 68 (3), 863-868; Perez-Gramatges, A.; Chatt, A., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2006**, 269 (2), 491-497.
269. Yakovlev, N. G.; Kosyakov, V. N.; Kazakova, G. M., *Journal of Radioanalytical Chemistry* **1982**, 75 (1-2), 7-16.
270. Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Manchanda, V. K.; Husain, M.; Prasad, A. K.; Parmar, V. S., *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2005**, 23 (4), 463-479.
271. Matloka, K.; Gelis, A.; Regalbuto, M.; Vandegrift, G.; Scott, M. J., *Dalton Transactions* **2005**, (23), 3719-3721.

272. Nash, K. L.; Jensen, M. P., Analytical separation of the lanthanides: basic chemistry and methods. In *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Schneider, K. A.; Eyring, L., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2000; Vol. 28, p 315.
273. Mackey, E. A.; Christopher, S. J.; Lindstrom, R. M.; Long, S. E.; Marlow, A. F.; Murphy, K. E.; Paul, R. L.; Popelka-Filcoff, R. S.; Rabb, S. A.; Sieber, J. R.; Spatz, R. O.; Tomlin, B. E.; Wood, L. J.; Yen, J. H.; Yu, L. L.; Zeisler, R.; Wilson, S. A.; Adams, M. G.; Brown, Z. A.; Lamothe, P. L.; Taggart, J. E.; Jones, C.; Nebelsick, J., Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II Note, N. T., Ed. U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2010.
274. Abhilash; Sinha, S.; Sinha, M. K.; Pandey, B. D., *International Journal of Mineral Processing* **2014**, 127, 70-73.
275. Wagh, A. S.; Pinnock, W. R., *Economic Geology* **1987**, 82 (3), 757-761.
276. Dupuy, C.; Vidal, P.; Maury, R. C.; Guille, G., *Earth and Planetary Science Letters* **1993**, 117 (1-2), 89-100.
277. Hou, X. L.; Fogh, C. L.; Kucera, J.; Andersson, K. G.; Dahlgaard, H.; Nielsen, S. P., *Sci. Total Environ.* **2003**, 308 (1-3), 97-109.
278. Holland, H. D.; Turekian, K. K., *Isotope Geochemistry A derivative of the Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science: Burlington, 2010; Vol. 6.
279. Zheng, J.; Bu, W. T.; Tagami, K.; Shikamori, Y.; Nakano, K.; Uchida, S.; Ishii, N., *Analytical Chemistry* **2014**, 86 (14), 7103-7110.
280. Hidaka, H.; Masuda, A.; Shimizu, H.; Fujii, I., *Geochem. J.* **1988**, 22 (2), 47-54.
281. Seliman, A. F.; Borai, E. H.; Lasheen, Y. F.; DeVol, T. A., *Transport in Porous Media* **2012**, 93 (3), 799-813.
282. Horwitz, E. P.; McAlister, D. R.; Bond, A. H.; Barrans, R. E.; Williamson, J. M., *Appl. Radiat. Isot.* **2005**, 63 (1), 23-36.
283. Zhang, A. Y.; Kuraoka, E.; Kumagai, M., *Separation and Purification Technology* **2007**, 54 (3), 363-372.
284. Labrecque, C.; Lariviere, D., *Anal. Methods* **2014**, 6, 9291-9298.
285. Taylor, V. F.; Evans, R. D.; Cornett, R. J., *Journal of environmental radioactivity* **2008**, 99 (1), 109-118.
286. Luais, B.; Telouk, P.; Albarede, F., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, 61 (22), 4847-4854.
287. Wee, P. Unsurpassed spectral interference control using triple quadrupole ICP-MS.
http://www.chem.agilent.com/Library/training/Public/Agilent_Maritime_Seminar_ICP-QQQ.pdf (accessed July 15th, 2014).
288. Bohlke, J. K.; de Laeter, J. R.; De Bievre, P.; Hidaka, H.; Peiser, H. S.; Rosman, K. J. R.; Taylor, P. D. P., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34 (1), 57-67.
289. Ganio, M.; Latruwe, K.; Brems, D.; Muchez, P.; Vanhaecke, F.; Degryse, P., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2012**, 27 (8), 1335-1341.
290. Shaw, P. J., *Multivariate statistics for the environmental sciences*. Arnold: London, UK, 2003.
291. Bourgeois, M.; Isnard, H.; Gourgiotis, A.; Stadelmann, G.; Gautier, C.; Mialle, S.; Nonell, A.; Chartier, F., *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, 26 (8), 1660-1666.

- 292. Beauchemin, D.; Siu, K. W. M.; Berman, S. S., *Analytical Chemistry* **1988**, 60 (23), 2587-2590.
- 293. Candir, S.; Narin, I.; Soylak, M., *Talanta* **2008**, 77 (1), 289-293.
- 294. Sato, N.; Mori, M.; Itabashi, H., *Talanta* **2013**, 117, 376-381.