

L'électrophorèse capillaire pour le nucléaire

L'électrophorèse capillaire est une technique de séparation électrocinétique

L'électrophorèse capillaire est une technique séparative basée sur la migration différentielle d'espèces sous l'influence d'un champ électrique, dans un capillaire rempli d'électrolyte. Cette technique analytique permet la séparation d'ions chargés en phase aqueuse ou organique par la mesure de leur vitesse. En première approximation, plus un ion est chargé, plus il est rapide, et à charge identique, un ion volumineux est moins rapide qu'un ion de petite dimension. Cette loi n'est toutefois bien définie qu'à dilution infinie et ne tient pas compte de la présence d'autres ions au voisinage de l'ion central.

L'électrophorèse capillaire regroupe un grand nombre de modes selon la nature de l'électrolyte de séparation et du capillaire utilisé (électrophorèse de zone, électrophorèse micellaire, isoélectrofocalisation, isotachophorèse...). Les détecteurs habituellement associés sont les spectrophotomètres d'absorption UV-Visible, de fluorescence, d'émission atomique, ou encore des détecteurs électrochimiques et plus récemment les spectromètres de masse, que ce soit pour la détection des molécules ou des éléments. En raison des résolutions et efficacités importantes, de la rapidité d'analyse et des faibles quantités d'échantillons nécessaires, ces techniques se sont largement implantées dans le secteur industriel et médical, que ce soit en format capillaire ou en microsystèmes [1-2]. Le cœur de l'instrument est un fin capillaire de silice de quelques dizaines de micromètres de diamètre interne et de quelques dizaines de centimètres de longueur (figure 1). Les deux extrémités de ce capillaire plongent dans des récipients remplis d'une solution électrolytique. Une différence de potentiel pouvant aller jusqu'à 30 kV est appliquée dans les récipients d'électrolyte. L'injection de l'échantillon peut avoir lieu du côté anodique ou cathodique. L'électrolyte est généralement composé d'un tampon aqueux de pH et de force ionique bien déterminés. Il peut également contenir divers réactifs.

Les premiers appareils d'électrophorèse capillaire (CE) ont été commercialisés en 1989, et les interfaces de couplage sont apparues rapidement vers 1995, d'abord avec détection par spectrométrie de masse à source électrospray (ESI-MS) pour les espèces organiques, puis inorganiques avec la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (ICPMS). Le point clé du couplage consiste en la réalisation d'une interface permettant de maintenir le contact électrique pour la CE tout en adaptant les différences de débits entre la sortie de la CE et le nébuliseur de l'ICPMS. Le choix d'un spectromètre de masse comme détecteur est apparu évident car ce dernier possède une très grande sensibilité, très largement supérieure aux techniques de détection optique ou électrochimique, ce qui permet d'améliorer les performances de la CE en raison de la sensibilité et de la sélectivité de ces détecteurs multi-élémentaires.

La très grande sensibilité des ICPMS a vite attiré l'attention des radiochimistes pour l'étude des éléments radioactifs

Les actinides sont particulièrement difficiles à étudier de par leur toxicité et leur radioactivité. De fait, les données thermodynamiques font souvent défaut, même avec des ligands simples. De nombreux auteurs ont donc étudié ces systèmes à l'aide du couplage CE-ICPMS car les limites de détection sont basses. En 2009, Topin *et coll.* obtinrent, par exemple, une limite de

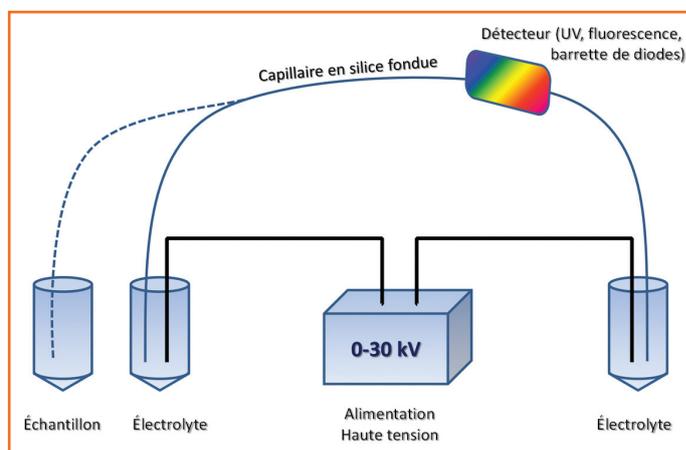


Figure 1 - Schéma simplifié d'un appareil d'électrophorèse capillaire.

détection de 10^{-12} M pour les actinides avec un ICPMS Axiom équipé d'un secteur magnétique [3].

De telles limites de détection autorisent des études sur des échantillons réels. Ainsi, Kuczewski *et coll.* furent probablement les premiers à entreprendre des études d'oxydo-réduction du plutonium dans des échantillons d'eaux souterraines riches en substances humiques [4]. Pour étudier la réduction de PuO_2^{2+} par les substances humiques, les auteurs ont sélectionné l'acide acétique (ac, 1 M) comme électrolyte capable de « geler » la spéciation redox. Les espèces chimiques ont ainsi été séparées de la plus rapide à la plus lente : $\text{Pu}^{\text{III}}(\text{ac})^{2+}$, $\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{ac})^+$, $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ et $\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{ac})_4$, et pour le neptunium, l'ion « nu » $\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2^+$ est plus rapide que le complexe, plus volumineux, de même charge $\text{Np}^{\text{IV}}(\text{ac})_3^+$. Le même électrolyte a été récemment utilisé pour étudier la réduction de Pu^{VI} par Fe^{II} [5], et pour quantifier la spéciation redox du neptunium [6].

Un autre intérêt du couplage CE-ICPMS est de pouvoir limiter les effets induits par les rayonnements, l'instabilité de certains degrés d'oxydation (ex. plutonium pentavalent PuO_2^+) ou d'atteindre les complexes limites en travaillant avec des rapports métal/ligand extrêmement petits, jusqu'à 10^{-10} . Le plutonium pentavalent Pu^{V} est un cas intéressant. Il est instable et diminue en Pu^{III} et Pu^{VI} , ces derniers réagissant de nouveau avec Pu^{V} pour former finalement les quatre degrés d'oxydation. En raison de l'instabilité de Pu^{V} , il n'existe que très peu de données thermodynamiques. C'est d'autant plus dommageable que Pu^{V} semble être le degré d'oxydation majeur dans l'environnement. À l'échelle des indicateurs (env. 10^{-10} M), la réaction de dismutation est stoppée et Pu^{V} est donc stable. Une succession d'études fut entreprise pour combler les manques de données thermodynamiques nécessaires à la compréhension du comportement physico-chimique du plutonium dans les eaux de surface. Ces études conduisirent à affiner des données pour des systèmes Pu^{V} /ligands environnementaux comme les carbonates [7] (figure 2), les chlorures et les sulfates, les nitrates ou encore les oxalates.

Un système similaire a été résolu par Leguay *et coll.* dans le cas du système actinide trivalent/acide diéthylènetriamin pentaacétique (DTPA) [8]. Ils ont séparé par CE-ICPMS trois

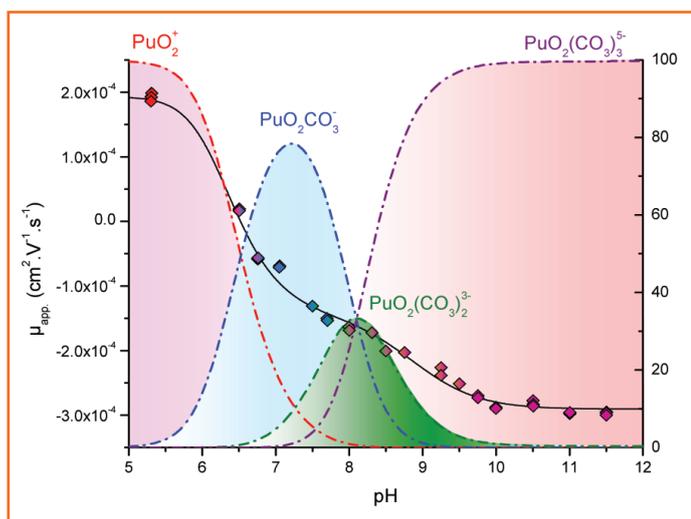


Figure 2 - Variation de la mobilité globale du Pu^V à une concentration fixe en carbonate total (C = 0,1 M). À pH acide, la mobilité est positive, représentative d'une seule espèce PuO₂⁺, tandis qu'à pH basique, la mobilité tend vers un plateau correspondant à l'existence d'un complexe limite PuO₂(CO₃)₃⁵⁻ [7].

actinides, Am, Cm et Cf, ce qui a permis d'en déduire les constantes de complexation et ainsi de trancher en faveur du caractère principalement ionique des interactions An^{III}-DTPA.

Enfin, un champ de recherche en devenir est apparu très récemment pour la technique CE-ICPMS : la radiotoxicologie. Pour les chimistes impliqués dans cette discipline, elle couvre deux champs d'applications : l'étude de nouvelles molécules appliquées à la décontamination de métaux toxiques et l'utilisation d'éléments radioactifs en théranostique.

L'ICPMS est une technique très utilisée pour la détermination précise de l'abondance isotopique des éléments

Cependant, il existe de nombreuses interférences isobariques entre les radionucléides qui ne peuvent être résolues par les spectromètres de masse, même à haute résolution. Des séparations chimiques des éléments sont ainsi indispensables en amont de leur mesure isotopique.

Concernant l'analyse isotopique des lanthanides, Vio *et coll.* [9] ont développé la séparation et l'analyse de treize lanthanides en utilisant un appareil commercial avec une séparation sur capillaire et une détection par conductimétrie sans contact. L'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique (HMBA) a été utilisé comme agent complexant. Les treize lanthanides sont séparés avec un volume d'échantillon de 1,3 μL et 6,5 ng pour chaque lanthanide. Les durées de plateaux sont de 10 à 30 s (figure 3).

L'électrophorèse capillaire est une technique séparative efficace, rapide, sélective, et qui ne nécessite qu'un très faible volume injecté

Son couplage avec l'ICPMS a encore augmenté sa sensibilité et son universalité, en particulier dans le domaine de la spéciation

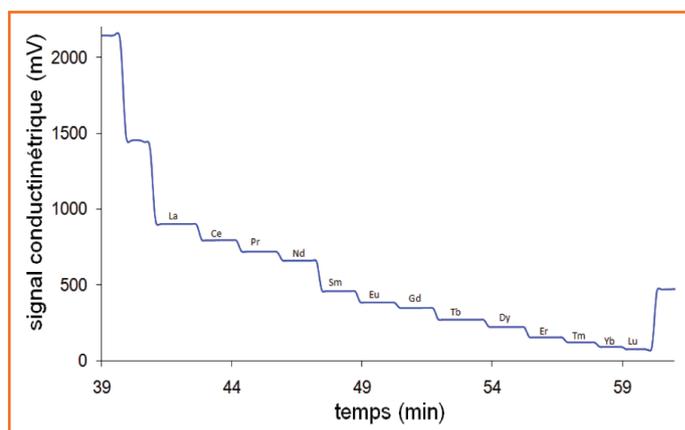


Figure 3 - Séparation des treize lanthanides en présence d'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique (HMBA) et d'acide acétique [9].

des éléments où les applications sont de plus en plus nombreuses, que ce soit dans l'environnement, la toxicologie, la biologie, la pharmacie, l'agroalimentaire, le nucléaire etc. Sa miniaturisation permet de concevoir de nouveaux outils analytiques en combinant efficacement séparations des composés sur une seule puce et sensibilité de détection.

Le futur est certainement dans la miniaturisation de l'électrophorèse capillaire, ne serait-ce que pour limiter les quantités de déchets dans le cadre d'une chimie analytique plus respectueuse de l'environnement.

Références

- [1] Altria K.D., Elder D., Overview of status and applications of capillary electrophoresis to the analysis of small molecules, *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1023, p. 1.
- [2] Subirats X., Blaas D., Kennler E., Recent developments in capillary and chip electrophoresis of bioparticles: viruses, organelles, and cells, *Electrophoresis*, **2011**, 32, p. 1579.
- [3] Topin S., Aupiais J., Baglan N., Vercoüter T., Vitorge P., Moisy P., Trace metal speciation by capillary electrophoresis hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry: sulfate and chloride complexes of Np(V) and Pu(V), *Anal. Chem.*, **2009**, 81, p. 5354.
- [4] Kuczewski B., Marquardt C.M., Seibert A., Geckis H., Kratz J.V., Trautmann N., Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis – inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, p. 6769.
- [5] Graser C.H., Banik N.L., Bender K.A., Lagos M., Marquardt C.M., Marsac R., Montoya V., Geckis H., Sensitive redox speciation of iron, neptunium, and plutonium by capillary electrophoresis hyphenated to inductively coupled plasma sector field mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **2015**, 87, p. 9786.
- [6] Stöbener N., Amayri S., Gehl A., Kaplan U., Malecha K., Reich T., Sensitive redox speciation of neptunium by CE-ICP-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**, 404, p. 2143.
- [7] Topin S., Aupiais J., Moisy P., Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS, *Electrophoresis*, **2009**, 30, p. 1747.
- [8] Leguay S., Vercoüter T., Topin S., Aupiais J., Guillaumont D., Miguiditchian M., Moisy P., Le Naour C., New insights into formation of trivalent actinides complexes with DTPA, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, p. 12638.
- [9] Vio L., Crétier G., Chartier F., Geertsen V., Gourgiotis A., Isnard H., Separation and analysis of lanthanides by isotachopheresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta*, **2012**, 99, p. 586.

Cette fiche a été préparée par **Jean Aupiais**, directeur de recherche au CEA (DAM – Bruyères-le-Châtel, jean.aupiais@cea.fr), **Frédéric Chartier**, directeur de recherche au CEA (DEN – Saclay, frederic.chartier@cea.fr) et **Philippe Moisy**, directeur de recherche au CEA (DEN – Marcoule, philippe.moisy@cea.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.