

Les microsystèmes au service de la chimie analytique verte pour le nucléaire

Thomas Vercouter, Clarisse Mariet, Laurent Vio et Frédéric Chartier

Résumé

La miniaturisation des dispositifs analytiques offre, pour le domaine nucléaire, des perspectives nouvelles pour la sécurisation, l'optimisation et la diversification des procédés (réduction des transports de matière, réduction des quantités stockées, économie d'énergie, conditions réactionnelles inaccessibles aux réacteurs macroscopiques...). Cette échelle réduite satisfait la plupart des critères de la chimie analytique verte, ainsi que le principe de minimisation des risques et nuisances associés aux échantillons radioactifs, par une réduction très importante des quantités d'échantillons, des réactifs, des déchets générés par les installations, du temps d'analyse et par l'automatisation. Un nombre croissant de développements de microsystèmes ou « laboratoires sur puce » spécifiques sont réalisés dans ce sens, en particulier pour les étapes de purification et séparation de radionucléides, et pour leurs mesures dans des échantillons complexes et difficiles à manipuler. Cet article propose d'illustrer le développement de microsystèmes analytiques appliqués à des problématiques d'analyse isotopique, élémentaire et de spéciation rencontrées dans le nucléaire, et de souligner les principaux défis qui restent à relever.

Mots-clés

Microsystèmes analytiques, radionucléides, analyse isotopique et élémentaire, spéciation, méthodes séparatives miniaturisées.

Abstract

Microsystems serving green analytical chemistry in the nuclear industry

Miniaturization of analytical devices provides new perspectives for safety improvement, optimisation, and diversification of processes (reduction of matter shipment, reduction of stored materials, energy savings, reaction conditions that are inaccessible with macroscopic reactors...). This reduced scale satisfies most of the criteria of green analytical chemistry as well as the principle of minimization of hazards associated to radioactive samples, thanks to a major reduction of sample quantities, reactants, wastes, and analysis time, and to automation. An increasing number of specific microsystems or "labs-on-a-chip" have been developed with this ambition, particularly for radionuclides purification and separation steps, and for their analyses in complex and hard-to-handle samples. This article illustrates the development of analytical microsystems for isotopic, elemental and speciation analysis as in nuclear-related activities, and underlines the main challenges to take up.

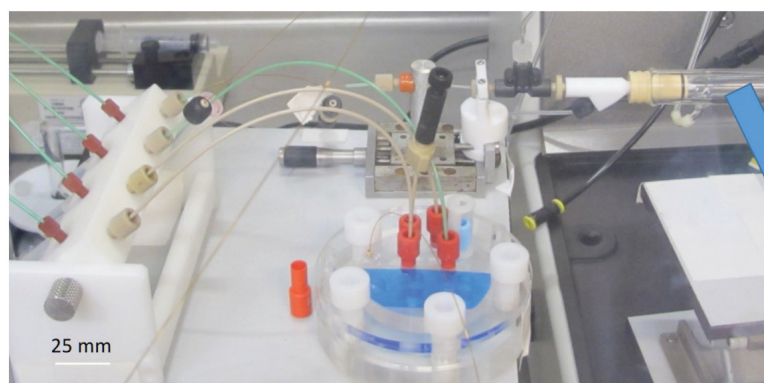
Keywords

Analytical microsystems, radionuclide, isotopic and elemental analysis, speciation, miniaturized separation methods.

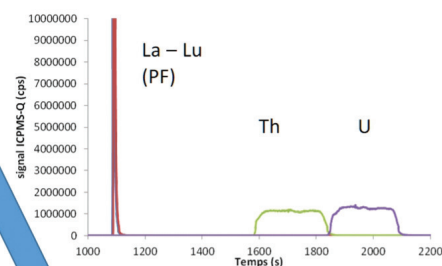
La miniaturisation des techniques analytiques, et en particulier le développement de systèmes d'analyse intégrés appelés aussi « micro total analytical system » (μ TAS) ou laboratoire sur puce (« lab on a chip »), est une approche particulièrement intéressante dans le cadre de la chimie analytique verte pour la caractérisation des espèces chimiques. Ces laboratoires sur puce consistent en des dispositifs miniaturisés comprenant tout ou partie des étapes du processus analytique (préparation des échantillons, séparation, détection). Ces microsystèmes analytiques de faibles dimensions (quelques cm^2) peuvent intégrer, dans des microcanaux de quelques dizaines de μm , les différentes étapes de préparation (comme la micro-extraction) et de séparation (comme l'électrochromatographie ou l'électrophorèse capillaire) des constituants. La détection est souvent basée sur les techniques spectrométriques (fluorescence, chimiluminescence, absorption UV/Vis...) ou électrochimiques directement implantées sur le microsystème, de façon à disposer d'un système totalement autonome et utilisable sur site.

Un deuxième axe de développement pour la détection des composés consiste à coupler les microsystèmes séparatifs avec des spectromètres de masse (organique ou inorganique) de laboratoire, de façon à conserver les hautes performances analytiques tout en travaillant sur des microquantités d'échantillons.

L'avantage majeur de cette miniaturisation est la réduction significative des volumes d'échantillon, des réactifs et des déchets produits ainsi que du temps d'analyse. Ces microsystèmes présentent de plus une forte capacité de traitement en parallèle et une remarquable aptitude à l'automatisation. Le principal inconvénient de ces systèmes est leur architecture fixe, spécifique à une application particulière. Les principales applications concernent la biologie (puces à ADN, à protéines...), mais de plus en plus d'applications en chimie analytique apparaissent actuellement. Compte tenu de leurs caractéristiques, les microsystèmes d'analyse sont ainsi particulièrement intéressants dans le domaine de l'analyse physico-chimique pour le nucléaire.



Microsystème de séparation ITP nucléarisé



ICPMS à multicollection

Figure 1 - Mise en œuvre d'un microsystème d'isotachophorèse en boîte à gants pour la séparation et l'analyse isotopique d'actinides (U, Th) et de lanthanides (La-Lu) par ICPMS à multicollection.

Dans ce cas particulier de l'analyse chimique d'échantillons radioactifs, des précautions spécifiques dues à la nature et au niveau de radioactivité doivent être prises. Les échantillons sont par conséquent confinés et manipulés dans des boîtes à gants, voire des cellules blindées, afin de minimiser l'impact pour le personnel et l'environnement. La miniaturisation des procédés analytiques dans le domaine nucléaire est par conséquent une voie d'avenir pour réduire les risques et nuisances liés aux échantillons radioactifs, qui sont directement fonctions des quantités de matière mises en jeu.

L'analyse de radionucléides intervient dans l'ensemble du cycle nucléaire, avec des objectifs analytiques variés, comme la mesure de la composition isotopique et de la concentration des radionucléides avec des incertitudes de quelques pour mille, ou la détermination de la spéciation des radionucléides dans un milieu complexe. Dans chaque cas, les mesures doivent garantir justesse et fidélité, y compris lorsque l'analyte est en très faible teneur et dans une matrice complexe. C'est la raison pour laquelle les techniques de mesure de haute sensibilité comme la spectrométrie de masse sont souvent choisies pour la détection après avoir réalisé des opérations de préparation et de séparations chimiques, en particulier pour supprimer les interférences isobariques. Les microsystèmes trouvent ainsi naturellement leur place pour la préconcentration et la séparation d'espèces chimiques sur des quantités réduites d'échantillons. Parmi les méthodes séparatives miniaturisables pour des analyses dans le domaine nucléaire, les méthodes électrocinétiques, la chromatographie liquide et l'extraction liquide-liquide concentrent la majeure partie des développements.

Séparation par méthodes électrocinétiques

Les séparations électrocinétiques résultent de la migration des espèces chargées dans un tube capillaire ou un canal de microsystème de faible section (quelques dizaines de micromètres de diamètre ou de côté) sous l'effet d'une différence de potentiel. La séparation des ions est basée sur la différence de mobilité électrophorétique. La sélectivité est

généralement augmentée en ajoutant à l'électrolyte de séparation un agent complexant. L'électrophorèse est une technique électrocinétique efficace et polyvalente. Les très faibles volumes manipulés (quelques nanolitres à quelques dizaines de nanolitres) permettent par exemple d'analyser des éléments à l'état de traces ou de caractériser les espèces formées lors des études de spéciation [1]. La qualité de séparation et la finesse des pics obtenus ont déjà contribué à la réalisation d'inventaires isotopiques en présence d'acide α -hydroxyisobutyrique (HIBA) comme agent complexant et par couplage avec la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (ICPMS) [2].

Dans le cas de l'analyse d'éléments à l'état de traces tels que certains produits de fission, comme les lanthanides, une quantité minimale des analytes, de l'ordre de quelques ng, est nécessaire pour une analyse par spectrométrie de masse. C'est la raison pour laquelle une étape de préconcentration peut être nécessaire. L'isotachophorèse (ITP) est une méthode électrocinétique préparative capable de séparer des volumes d'injection de plusieurs microlitres, et de préconcentrer les analytes dans une bande d'élution d'une durée de plusieurs secondes. Cette technique est basée sur l'utilisation de deux électrolytes différents encadrant l'échantillon : un électrolyte leader, dont la mobilité électrophorétique est supérieure à celles des analytes de l'échantillon, et un électrolyte terminal, dont la mobilité est plus faible que celles des analytes. Les espèces contenues dans l'échantillon sont séparées, par application d'une différence de potentiel, sous forme de bandes en fonction de leurs différences de mobilité. La longueur de ces bandes est proportionnelle à la concentration des espèces. Un microsystème en copolymère d'oléfine cyclique (COC) a ainsi été développé pour la séparation des lanthanides en utilisant de l'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique (HMBA) comme agent complexant [3]. Ce microsystème comprend un canal central de 0,8 μ L de volume auquel sont reliés les canaux d'arrivée des électrolytes leader et terminaux ainsi que l'échantillon. Ce dispositif miniaturisé a été mis en œuvre pour la séparation et la caractérisation isotopique des lanthanides en le couplant à un ICPMS à multicollection à l'aide d'un capillaire (figure 1). Ce couplage ITP-ICPMS est particulièrement intéressant pour des mesures isotopiques

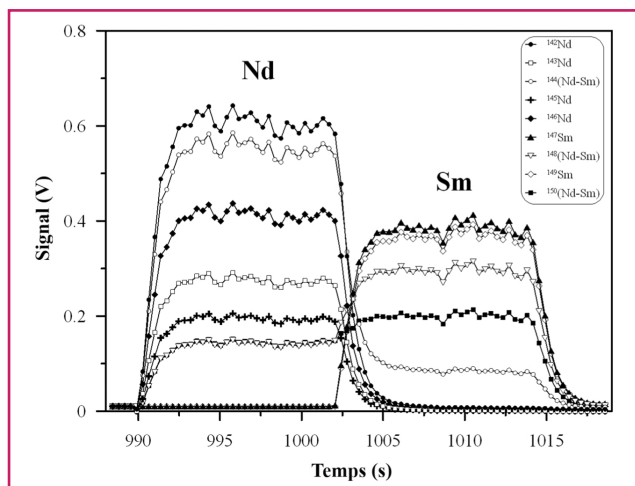


Figure 2 - Intensité des signaux des isotopes Nd et Sm pendant la séparation Nd/Sm pour un volume injecté de $0,8 \mu\text{L}$ avec 5 ng de chaque élément, par couplage direct entre le microsystème et un ICPMS-MC.

après séparation des éléments en raison des signaux transitoires qui se présentent sous forme de plateaux et non de pics gaussiens.

Comme montré sur la figure 2, les plateaux (ici pour Nd et Sm) ont une durée d'une dizaine de secondes. Après correction des biais de masse, la justesse sur les rapports isotopiques était inférieure à 1,2 % pour le néodyme et inférieure à 1,7 % pour le samarium, sur une quantité injectée de 5 ng par élément.

Ce procédé de séparation par ITP, appliqué dans un premier temps à l'analyse des isotopes des lanthanides, a permis de réduire d'un facteur 1 000 les quantités d'échantillon et les volumes d'effluents liquides par rapport au protocole de séparation chimique classiquement mis en œuvre pour les analyses des produits de fission.

Les développements actuels portent sur la séparation de l'uranium, du plutonium et des lanthanides, en vue de l'analyse complète de solutions de combustibles nucléaires en un nombre limité d'étapes analytiques.

Il est à noter que ces développements pour la séparation et l'analyse des lanthanides par ITP couplé à l'ICPMS sont évidemment applicables dans d'autres domaines comme les géosciences ou l'environnement. Le couplage entre les

techniques électrocinétiques miniaturisées et l'ICPMS, grâce à ses avantages, s'impose également de plus en plus comme une technique de spéciation élémentaire incontournable.

Séparation par chromatographie en phase liquide

La séparation d'éléments par chromatographie en phase liquide est très utilisée dans les protocoles de radiochimie pour les analyses élémentaires et isotopiques. Les protocoles sur résines échangeuses d'ions sont largement mis en œuvre sur échantillons actifs pour obtenir des fractions purifiées d'actinides ou de certains éléments (lanthanides, platinoïdes...).

La miniaturisation de ces séparations par chromatographie dans un microsystème est délicate en raison de la difficulté technologique que représente l'intégration d'une phase stationnaire dans un microcanal. En effet, la phase stationnaire doit permettre la rétention des solutés, présenter une capacité d'échange maximale et, souvent, être résistante aux acides mis en œuvre en radiochimie. Plusieurs voies ont été envisagées : revêtement de surface des microcanaux, structuration spécifique du microsystème, remplissage des microcanaux par des particules ou par une phase stationnaire synthétisée *in situ*.

Les phases stationnaires monolithiques, à base organique ou silice, synthétisées *in situ* et de façon localisée dans un microcanal, se sont fortement développées par rapport au remplissage du canal par des particules [4]. Elles allient en effet une bonne résistance mécanique par ancrage covalent aux parois des microcanaux, un bon contrôle de la porosité et de la perméabilité, et de larges possibilités de fonctionnalisations chimiques. La forte acidité des phases mobiles utilisées en radiochimie oriente vers l'utilisation de monolithes organiques pour leur résistance chimique. Cette approche a été retenue pour la conception d'un système séparatif dédié à la séparation uranium, plutonium, produits de fission en milieu acide chlorhydrique concentré [5]. Un monolithe poly(glycidyl méthacrylate-co-éthylène diméthacrylate) fonctionnalisé par la triéthylamine a été synthétisé dans un microsystème dont la conception a été inspirée de celles des « labs-on-a-CD » qui utilisent la force centrifuge pour transporter les fluides (figure 3). L'absence de connexions est parfaitement adaptée à l'automatisation et à la parallélisation des analyses en boîte à gants. Un gain de réduction d'un

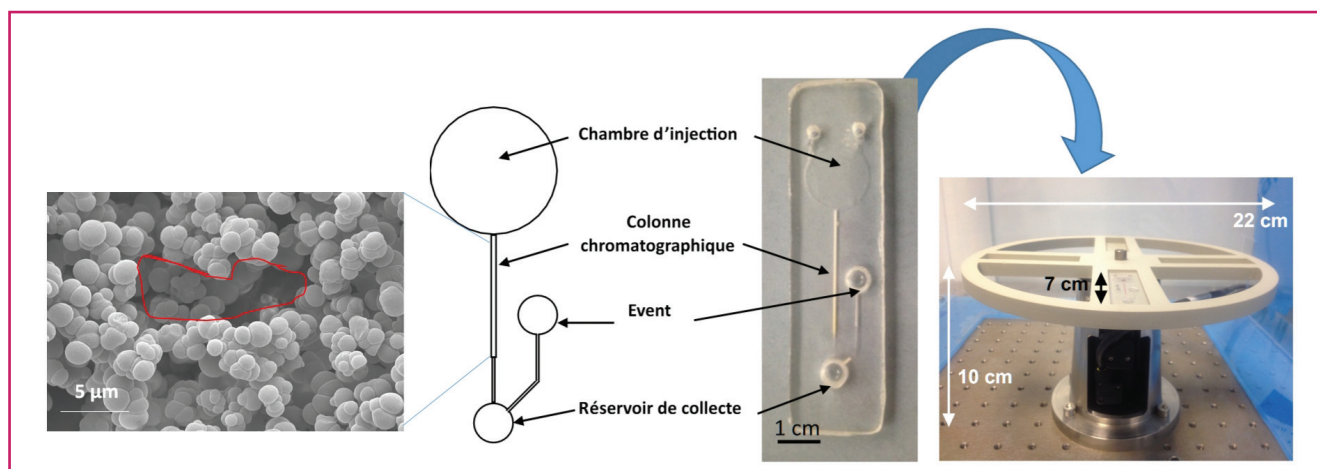


Figure 3 - Développement d'un monolithe organique fonctionnalisé, synthétisé et ancré au sein d'un microcanal d'un microsystème en copolymère d'oléfines cycliques. Ce microsystème peut être opéré sur une plateforme centrifuge pour le déplacement des fluides sans connectiques.

facteur 250 sur le volume des déchets liquides générés par l'analyse a été obtenu. Les développements actuels au laboratoire concernent la synthèse d'un nouveau support monolithique fonctionnalisé afin de transposer cette séparation chromatographique à des solutions en milieu acide nitrique, fréquemment utilisé dans les procédés de dissolution et de traitement de combustibles nucléaires irradiés.

D'autres modes de chromatographie liquide sont utilisés pour caractériser des complexes de radionucléides, parmi lesquels les lanthanides (Ln) et les actinides (An). Ces informations de spéciation sont particulièrement recherchées pour comprendre les interactions métal-ligand mises en jeu ou les mécanismes chimiques intervenant dans un procédé. En particulier, les procédés de retraitement du combustible nucléaire usé reposent, au niveau industriel, sur l'extraction par solvant. Parmi les scénarios de procédé à l'étude, la co-extraction des An(III) et des Ln(III) suivie de la désextraction sélective de façon disjointe des An(III) et des Ln(III) a été développée par l'introduction de complexants spécifiques dans la phase aqueuse (DTPA, TEDGA...). Des analyses de spéciation des An(III) et des Ln(III) à certaines étapes clés du procédé (désextraction, lavage...) peuvent être réalisées à l'aide de la chromatographie d'interaction hydrophile (HILIC), particulièrement adaptée pour la séparation de composés polaires et chargés comme les complexes de lanthanides et d'actinides, suivie d'une analyse simultanée par spectrométrie de masse électrospray (ESI-MS) et spectrométrie de masse à torche plasma (ICPMS) [6]. La réduction des diamètres de colonne à particule submicrométrique d'une part, et la synthèse *in situ* au sein de capillaires de phases monolithiques à greffons polaires (zwitterionique, amide) sont également étudiées, en vue d'une transposition de ces phases stationnaires dans le microcanal d'une puce.

Séparation par extraction liquide-liquide

L'extraction par solvant est l'une des opérations importantes en analyse radiochimique, et offre de réels atouts pour une utilisation dans des microsystèmes. L'échelle microscopique pour l'extraction par solvant permet d'accéder à une zone d'interface spécifique importante, un rapport interface/volume contrôlé et de faibles distances de diffusion qui se traduisent par des temps de diffusion réduits. Plusieurs types d'écoulements laminaires sont réalisés en systèmes biphasiques : les flux segmentés (une phase est dispersée dans l'autre) et les flux parallèles. Les flux parallèles sont avantageux du point de vue de l'analyse car les phases peuvent être collectées séparément en sortie de microsystème en vue de leur analyse. Les flux segmentés offrent un rapport surface/volume plus important mais si la détection n'est pas réalisée *in situ* dans le microsystème, la séparation des phases nécessite une coalescence rapide des gouttelettes dispersées, ou un retour à l'échelle macroscopique (décantation, centrifugation, etc.).

Nichols *et coll.* ont réalisé en 2011 l'un des travaux fondateurs sur l'utilisation d'écoulements segmentés pour la microextraction liquide-liquide de radioéléments [7] ; en contrôlant l'aire interfaciale spécifique, ils ont déterminé les constantes cinétiques de transfert de masse de treize lanthanides et de l'yttrium dans un microcapillaire en Téflon^{MD}.

Depuis une dizaine d'années, plusieurs microsystèmes d'extraction liquide-liquide, majoritairement en flux parallèles, ont été développés dans les laboratoires pour l'extraction de radionucléides à partir d'un milieu acide nitrique ou

chlorhydrique. Ces études ont démontré la possibilité d'atteindre les rendements d'extraction d'équilibre en seulement quelques secondes, par rapport à plusieurs dizaines de minutes avec les méthodes classiques en batch.

Le groupe de Kitamori a réalisé dès 2005 l'extraction de l'uranium(VI) en milieu HNO_3 3 M par le tributylphosphate (TBP) dans le dodécane avec un microsystème en verre à double jonction Y, obtenant un rendement de 94 % en une seconde [8]. Dans ce même type de microsystème, nous avons réalisé l'extraction quantitative de U(VI) d'un milieu (HCl ou HNO_3) avec des extractants tels que le tri-*n*-octylméthylammonium (Aliquat[®] 336) [9], le TBP ou des mono-alkylamides (figure 4). Le contrôle précis de la position de l'interface au centre du canal permet une séparation aisée des phases à la sortie après quelques secondes de contact. Cette approche offre la possibilité d'intégrer des étapes d'extraction et désextraction au sein d'un même microsystème, et de coupler les sorties de fluides à d'autres étapes séparatives ou à une technique de détection performante [9].

Quelques études démontrent aussi l'extraction par solvant de Am(III) et de Pu(IV) en microsystème, respectivement par l'oxyde d'octyl(phényl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylméthylphosphine (CMPO) [10] et par le TBP [11].

Conception, fabrication et mise en œuvre des microsystèmes

La conception et la réalisation de microsystèmes va dépendre de l'application et du système chimique étudié. Il peut ainsi être nécessaire de développer des microsystèmes prototypes. Ces derniers doivent prendre en compte non seulement la fonction recherchée pour l'application du microsystème, mais également la nature du matériau et les moyens de microfabrication. Il s'agit de créer le design du système, les profils et dimensions des canaux, le positionnement et la nature des connectiques, compatibles avec le matériau

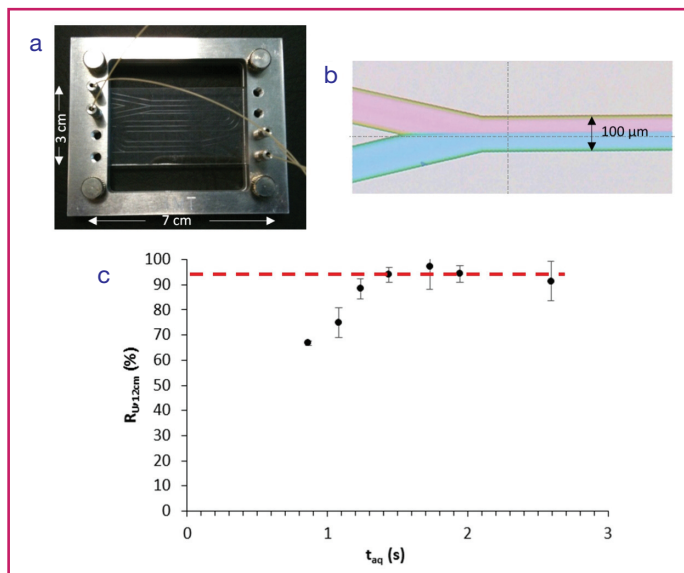


Figure 4 - (a) Photo d'un microsystème en verre constitué d'un canal de 12 cm de longueur, 100 μm de largeur et 40 μm de hauteur, à double entrée et double sortie, dans son portoir. (b) Photo au microscope de l'entrée du microsystème avec un écoulement parallèle d'une phase aqueuse (colorée en bleu) et d'une phase organique (colorée en rose). (c) Évolution du rendement d'extraction de l'uranium R_U en fonction du temps de contact de la phase aqueuse t_{aq} pour le système chimique [HNO_3] = 3 M, [U(VI)] = 10^{-4} M/[TBP] = 30 % (v/v) dans le *n*-dodécane.

et la méthode de fabrication. La conception s'appuie en outre sur les outils de modélisation pour optimiser les paramètres physiques des microsystèmes ou trouver les meilleurs compromis selon les limitations éventuelles liées à la microfabrication [12].

Les techniques de microfabrication varient considérablement en fonction du matériau constitutif des microsystèmes. Il faut que le matériau soit compatible avec les composés chimiques et les réactifs mis en jeu.

Le verre constitue un matériau de choix en raison de sa résistance aux acides concentrés et aux solvants. Plusieurs sociétés commercialisent des microsystèmes en verre ; le choix des designs est cependant encore limité et leur coût relativement élevé. Les microsystèmes en verre sont généralement fabriqués en salle blanche par photolithographie ou lithographie par faisceau d'électrons. Après polissage, ils présentent d'excellents états de surface. Les techniques de gravure par laser sont également développées pour le prototypage rapide de microsystèmes en verre grâce à des lasers impulsifs nano- ou femtoseconde de haute cadence, permettant la réalisation aisée de microstructures. Un exemple de réalisation par microgravure laser est présenté sur la figure 5 : il s'agit de la reproduction d'un design proposé par Kitamori pour l'extraction.

Les matériaux polymères peuvent en revanche être privilégiés dans le cas des séparations électrocinétiques et chromatographiques pour lesquels les fluides sont en général moins agressifs. Les polymères thermoplastiques, comme le poly(diméthylsiloxane) (PDMS), le poly(méthylméthacrylate) (PMMA), le polystyrène (PS), le copolymère d'oléfine cyclique (COC) ou le polycarbonate, sont très largement utilisés pour fabriquer des microsystèmes, notamment pour des applications biologiques. Les techniques de fabrication sont généralement le moulage par injection/moulage à chaud, le micro-usinage mécanique ou laser et la photolithographie douce. En fonction des propriétés mécaniques, chimiques, de transparence, de ces polymères, un très large choix est donc disponible pour concevoir des outils microfluidiques.

Pour des applications analytiques, en particulier dans le domaine nucléaire, le COC a été privilégié, pour des microsystèmes fabriqués par pressage à chaud sur des moules métalliques avec une très bonne qualité de surface. Une étape de micro-usinage est nécessaire pour intégrer les connectiques.

La fabrication par ajout de matière est particulièrement intéressante pour la réalisation de microsystèmes et de micro-ou millidispositifs totalement intégrés. Plusieurs techniques existent pour réaliser des microcomposants en plastiques ou en métal avec une dimension de la dizaine de microns. Les procédés de fabrication additive permettent par exemple de fabriquer des microsystèmes par structuration de la matière couche par couche, permettant l'obtention de structures 3D complexes et fermées, incluant des canaux ou cavités de géométrie complexe.

Compte tenu de l'ensemble de ces contraintes, le matériau choisi pour réaliser un microsystème peut ne pas posséder intrinsèquement toutes les propriétés (chimiques, mécaniques, optiques...) recherchées. Les revêtements ou modifications de surface au sein des canaux apparaissent déterminants dans le développement de microsystèmes optimisés. Les méthodes de fonctionnalisation chimique des surfaces internes peuvent en effet permettre d'ajuster les propriétés hydrophobes/hydrophiles, et donc la nature des écoulements, ou la résistance chimique aux acides et aux solvants.

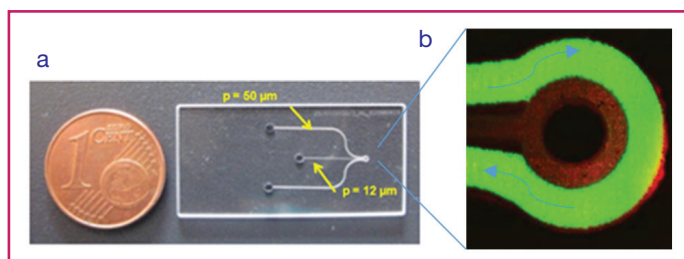


Figure 5 - (a) Microsystème en verre fabriqué par microgravure laser au CEA selon un design proposé par Kitamori pour l'extraction liquide-liquide. (b) Zoom sur la zone de contact entre la phase circulante (vert) et la phase liquide immobile (brun).

Conclusions

Le développement des microsystèmes d'analyse s'avère particulièrement prometteur dans le domaine du nucléaire où les déchets doivent être retraités et où la minimisation de l'exposition du personnel aux radiations est une préoccupation majeure. Deux types de microsystèmes sont développés : ceux comprenant une détection *in situ* pour des analyses sur site, et ceux couplés aux spectromètres de laboratoires pour des analyses élémentaires, isotopiques et/ou moléculaires de précision. Ces microsystèmes, en permettant une diminution drastique des quantités analysées, minimisent à la fois l'ampleur du rayonnement et les coûts d'exploitation des zones contrôlées. Ces plateformes sont de plus hautement automatisables, leur mise en œuvre peut alors minimiser le nombre des tâches les plus répétitives ainsi que l'exposition du personnel aux radiations.

Parmi les études mentionnées précédemment, les microsystèmes utilisant la chromatographie liquide, en particulier avec des monolithes fonctionnalisés, et les techniques d'électromigration (électrochromatographie et électrophorèse capillaire ou isotachophorèse) apparaissent comme étant probablement les plus intéressants pour la transposition à la séparation des molécules et des éléments dans le domaine du nucléaire. En ce qui concerne les systèmes de détection, les couplages avec la spectrométrie de masse, qu'elle soit organique ou inorganique, se développent en raison de sa sensibilité et de sa sélectivité. Ces techniques sont particulièrement appliquées dans le domaine nucléaire compte tenu de leur intérêt pour les études de spéciation, mais aussi dans le cadre des analyses isotopiques et élémentaires de haute exactitude.

Il est à noter que pour les applications nucléaires, les très faibles quantités de matière nécessaires pour mettre en œuvre un essai avec les microsystèmes permettent également de multiplier les conditions opératoires ou les produits à tester, tout en maîtrisant le volume d'effluents générés et en limitant les débits de dose engendrés. À l'échelle du laboratoire, les microsystèmes permettent ainsi de produire des données de base (cinétique et thermodynamique), en nombre ou difficilement accessibles par les techniques classiques et, par exemple, de mieux comprendre les phénomènes chimiques et hydrodynamiques mis en jeu dans les procédés de retraitement du combustible nucléaire usé.

Références

- [1] Petit J., Aupiais J., Topin S., Geertsens V., Beaucaire C., Stambouli M., Stability constants determination of successive metal complexes by hyphenated CE-ICPMS, *Electrophoresis*, **2010**, 31, p. 355.
- [2] Pitois A., de las Heras L.A., Betti M., Determination of fission products in nuclear samples by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS), *Int. J. Mass Spectrom.*, **2008**, 270, p. 118.

- [3] Vio L., Cretier G., Chartier F., Geertsens V., Gourgiotis A., Isnard H., Morin P., Rocca J.L., Coupling between chip based isotachopheresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, 27, p. 850.
- [4] Stachowiak T.B., Svec F., Frechet J.M.J., Chip electrochromatography, *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1044, p. 97.
- [5] Bruchet A., Taniga V., Descroix S., Malaquin L., Goutelard F., Mariet C., Centrifugal microfluidic platform for radiochemistry: potentialities for the chemical analysis of nuclear spent fuels, *Talanta*, **2013**, 116, p. 488.
- [6] Beuvier L., Bresson C., Nonell A., Vio L., Henry N., Pichon V., Chartier F., Simple separation and characterization of lanthanide-polyaminocarboxylic acid complexes by HILIC ESI-MS, *Rsc Adv.*, **2015**, 5, p. 92858.
- [7] Nichols K.P., Pompano R.R., Li L., Gelis A.V., Ismagilov R.F., Toward mechanistic understanding of nuclear reprocessing chemistries by quantifying lanthanide solvent extraction kinetics via microfluidics with constant interfacial area and rapid mixing, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 15721.
- [8] Hotokezaka H., Tokeshi M., Harada M., Kitamori T., Ikeda Y., Development of the innovative nuclide separation system for high-level radioactive waste using microchannel chip-extraction behavior of metal ions from aqueous phase to organic phase in microchannel, *Prog. Nucl. Energy*, **2005**, 47, p. 439.
- [9] Hellé G., Mariet C., Cote G., Liquid-liquid extraction of uranium(VI) with Aliquat® 336 from HCl media in microfluidic devices: combination of micro-unit operations and online ICP-MS determination, *Talanta*, **2015**, 139, p. 123.
- [10] Ban Y., Kikutani Y., Tokeshi M., Morita Y., Extraction of Am(III) at the interface of organic-aqueous two-layer flow in a microchannel, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2011**, 48, p. 1313.
- [11] Yamamoto M., Taguchi S., Sato S., Surugaya N., Evaluation of plutonium(IV) extraction rate between nitric acid and tri-*n*-butylphosphate solution using a glass chip microchannel, *J. Sep. Sci.*, **2015**, 38, p. 1807.
- [12] Hellé G., Roberston S., Cavadias S., Mariet C., Cote G., Toward numerical prototyping of labs-on-chip: modeling for liquid-liquid microfluidic devices for radionuclide extraction, *Microfluidics and Nanofluidics*, **2015**, 19, p. 1245.



T. Vercouter



C. Mariet



L. Vio



F. Chartier

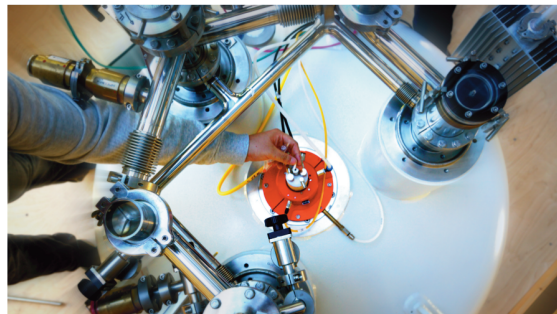
Thomas Vercouter (auteur correspondant), **Clarisse Mariet** et **Laurent Vio** sont chercheurs au Laboratoire de développement analytique nucléaire, isotopique et élémentaire du CEA*.

Frédéric Chartier est directeur de recherche au CEA*.

* Den-Département de Physico-Chimie (DPC), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette.
Courriel : thomas.vercouter@cea.fr



Étudier la Chimie à l'ENS



Le Département de Chimie de l'École Normale Supérieure offre une formation au plus haut niveau en chimie contemporaine :

- **enseignement** au cœur d'une activité de recherche intense,
- **ouvertures aux frontières** de la discipline,
- **stages à l'international** dans les meilleures universités étrangères.



Lieu d'**émancipation intellectuelle** et de **maturation scientifique**, le département de chimie de l'ENS ouvre à des carrières très variées :

- Chercheur (CNRS, Université, Industrie)
- Enseignant (Université, CPGE)
- Haut fonctionnaire
- Chef d'entreprise
- Analyste financier
- Directeur de la communication
- Médecin...



Département de
CHIMIE

www.chimie.ens.fr

