



Écoulement lent, Eichrom riposte grâce à de nouveaux Contrôles Qualité

La vitesse d'écoulement par gravité au sein de nos colonnes a toujours été un critère important de performance pour nos clients. Un certain nombre de facteurs affecte le débit réel au cours des expérimentations. Parmi ceux-ci, nous avons la dimension de la colonne, le type de solution utilisée, la température ainsi que le volume de solution contenu dans l'entonnoir situé au-dessus de la colonne (pression en tête de colonne). La taille des particules de résine reste cependant l'un des facteurs les plus importants.

Nous avons appris que pendant un certain temps, les résines commerciales appropriées à la fabrication de nos matériaux d'extractions chromatographiques ne présentaient pas une distribution uniforme en taille et qu'elles contenaient souvent des quantités inacceptables de particules de résines très fines. L'un ou l'autre de ces paramètres peut contribuer à ralentir la vitesse d'écoulement ou faire apparaître des variabilités de lot à lot. Pour cette raison, nous avons imposé à notre fournisseur de supports chromatographiques des critères spécifiques concernant la taille des particules, de façon à s'assurer qu'il n'y ait plus de fines particules et que la distribution particulière au sein de chaque lot soit uniforme.

Le fractionnement granulométrique des particules, nécessaire à l'obtention des vitesses d'écoulement désirées, a été confié à une entreprise autre que celle fabriquant la résine. Au même moment nous avons effectué une évaluation complète de leur procédé de séparation granulométrique pour nous assurer qu'il en résulterait des lots donnant des débits adéquats. Malheureusement, nous n'avons pas mis en place un système de Contrôle Qualité sur chaque lot que nous avons reçu de ce fournisseur. Au début de l'année 2000, nous avons commencé à recevoir quelques commentaires de nos clients à propos de la vitesse d'écoulement pour notre gamme de produits de catégorie A. Nous avons confirmé ce problème de débit en effectuant des études internes et avons mesuré la distribution des tailles des particules sur un certain nombre de lots de résine, anciens et nouveaux, ainsi que sur la matière première (polymère). Il nous est alors apparu évident que les lots de matériaux que nous recevions, issus du fractionnement granulométrique effectué par cette entreprise, présentaient des répartitions de tailles significativement plus petites que celles spécifiées et que ceux-ci avaient été reçus pendant le processus d'évaluation.

Grâce à cette analyse de la taille des particules issues de nombreux lots de notre support chromatographique, nous avons pu identifier un qui correspondait à nos attentes en terme de distribution de taille des particules et de débit. Toute la production suivante a été faite à partir de ce lot tandis que dans le même temps le reliquat de produits antérieurs montrant des débits trop lents a été retiré de nos stocks. De plus, une nouvelle société spécialisée dans le tri des particules a été choisie pour éliminer toutes les particules fines dans nos lots de supports chromatographiques et, ce qui est le plus important, nous avons rédigé une procédure de Contrôle Qualité que nous avons intégré à notre programme ISO-9002 afin de surveiller la vitesse d'écoulement de tous les matériaux que nous recevons de notre fournisseur.

Même si ce problème s'explique aisément, sa résolution a tout de même pris environ six mois. Il a été montré qu'environ 80% de notre stock présentait les caractéristiques de matériaux à débit lent, soit autant de produits qu'il nous a fallu remplacer. Bien que nous étions capable de fabriquer de nouvelles résines pour reconstituer notre stock, cela nous a pris quelques temps pour retrouver notre niveau d'approvisionnement normal. Certains d'entre vous ont pu noter des délais de livraisons plus long qu'à l'accoutumée de la fin du printemps au début de l'été de cette année, ceci était dû au fait que toute notre équipe de production s'attela à la reconstitution de notre stock par des produits convenables.

Le défi qui consistait à obtenir des débits constants est désormais derrière nous. Nous avons mis en place un programme d'évaluation des vitesses d'écoulements pour toutes les matières premières entrant dans la fabrication de nos produits. Cette procédure de Contrôle Qualité garantit que tous nos produits chromatographiques de catégorie A conditionnés dans nos colonnes auront un débit de 0,70 +/- 0,10 ml/min sous des conditions d'essais spécifiques. Ce programme est en place et joue son rôle. Nous avons traité plusieurs séries de matériaux chromatographiques et avons déjà retirés certains produits présentant des débits trop lents afin qu'ils soient retraités, de façon à éliminer les particules fines pour être par la suite validés.

Les utilisateurs de nos produits pourront toujours constater des variations sur les vitesses d'écoulement en fonction des conditions d'utilisations (type de solution, température, dimension de la colonne, etc.). Cependant, nous assurons que les mesures récentes que nous avons prises garantiront désormais à nos produits de catégorie A une distribution plus homogène de la taille des particules. Merci de bien vouloir nous contacter si vous avez des questions relatives à ce problème cette présentation ou si vous souhaitez obtenir une copie de nos nouvelles procédures de Contrôle Qualité des vitesses d'écoulement.



Europe

Eichrom Europe, S.A.R.L.
50 rue de Paradis
75010 Paris, France
Tel: 33 (0) 1 53 34 17 24
Fax: 33 (0) 1 47 70 36 88
Email: EichromEurope@eichrom.com

du Royaume - Uni

Tel: (01337) 827715
Fax: (01337) 827716

Amérique du Nord

Eichrom Technologies, Inc.
8205 S. Cass Avenue, Suite 111
Darien IL 60561
Email: info@eichrom.com
Web: www.eichrom.com
Tel: 630-963-0320 or 800-422-6693
Fax: 630-963-1928

Dans ce numéro...

- Des méthodes plus rapides utilisant l'association de cartouches d'extraction chromatographique et d'un système d'aspiration sous vide
- Nouvelles méthodes d'analyses biologiques
- Discussion au sujet des vitesses lentes d'écoulements
- Optimisation du site internet d'Eichrom

Communications

- Réunion des utilisateurs européens
 - Vienna, Automne 2001 "la date n'est pas encore fixée" (langue: anglais uniquement)
 - Paris, Printemps 2002 "la date n'est pas encore fixée" (langue: traduction simultanée: anglais/français)
- Réunion des utilisateurs américains
 - Knoville - Oak Ridge Tennessee, USA 16 Mai 2001
 - Biossay, Analytical & Environmental Radiochemistry Honolulu, Hawaii (USA) 3-8 Novembre 2001
- Conférences
 - LSC 2001 Karlsruhe, Allemagne 7-11 Mai 2001

Visualiser les lettres d'informations d'Eichrom en ligne @www.eichrom.com
Nos liens internet vous permettent de:

- Rechercher votre analyte d'intérêt dans notre bibliographie
- Visualiser nos méthodes
- Accéder aux références de nos produits / Accéder à nos notes techniques




Une nouvelle technologie pour une analyse plus rapide !

Le système d'aspiration sous vide



Eichrom perpétue sa tradition et sa volonté de vous "faire gagner du temps" en mettant sur le marché son système d'aspiration sous vide et sa gamme de cartouches d'extraction. Grâce à l'utilisation de ce système d'aspiration sous vide dans le cadre de nos méthodes avancées de séparation, le temps d'analyse est facilement divisé par deux comparé à celui obtenu avec les colonnes traditionnelles d'Eichrom à flux gravitationnel. Les commentaires provenant de nos clients, ainsi que les résultats issus des recherches de notre laboratoire de radiochimie, montrent que nous obtenons invariablement de très bons rendements pour les actinides et le strontium, de la même manière qu'avec nos colonnes conventionnelles. La séparation chromatographique est améliorée avec nos nouvelles cartouches utilisant nos résines de catégorie 'S', composés de grains plus petits. De plus, le design de la cartouche offre l'avantage supplémentaire de permettre des séparations en série grâce à l'empilement de cartouches l'une sur l'autre. La plupart de nos procédures destinées à l'analyse des actinides utilise une solution de

chargement identique qui passe alors dans les deux résines. C'est le cas par exemple de notre méthode ACW03 pour l'utilisation des résines UTEVA et TRU. En utilisant les connections Luer, les cartouches peuvent être très facilement assemblées pendant le chargement de la solution et durant la première étape de rinçage et, ensuite, peuvent être séparées afin de récupérer l'analyte final. Lors du chargement des solutions sur nos cartouches, il est recommandé d'utiliser une seringue type standard possédant un réservoir, bien que beaucoup de réservoir possédant un embout mâle Luer puissent également être utilisés. Les cartouches sont connectées au système d'aspiration sous vide à l'aide de deux embouts jetables. L'embout intérieur blanc assure une parfaite étanchéité avec la cartouche, tandis que l'embout extérieur jaune lui sert de support. De la même manière que pour nos colonnes, chaque cartouche possède un numéro de lot. Outre nos cartouches Sr, Ln, TEVA, TRU et UTEVA actuellement disponibles, il vous est également possible de commander spécifiquement nos autres résines conditionnées sous forme de cartouche. Bien que notre stock de système d'aspiration sous vide, du fait de sa nouveauté sur le marché, soit restreint pour le moment, il vous est déjà possible de le commander. Nous vous invitons à nous demander communication des nouveaux délais de livraison lors de votre prochaine commande.

Le système d'aspiration sous vide

Composé de polycarbonate transparent
Capacité de 24 échantillons
Rack collecteur pour les échantillons dans des tubes de 50 mL
Système de connection entre la cartouche et la boîte bon marché

La cartouche d'extraction

Volume standard de résine : 2 mL
Grains de 50-100µ
Disponible pour les résines Sr, Ln, TEVA, TRU et UTEVA
Associations possibles pour des séparations multiples d'analytes différents

Eichrom et le laboratoire central du Westinghouse Savannah River Site s'efforcent de rendre les méthodes d'analyses biologiques plus rapides.

L'effort pour réduire le temps d'analyse des échantillons biologiques a été initié il y a plus de dix ans, bien avant la création d'Eichrom Technologies. Ainsi, dans les années 1980, un comité constitué de Phil Horwitz, Don Nelson et de leurs collègues, engagea des études pour rendre les méthodes d'analyses biologiques plus rapides suite à l'obtention d'un échantillon d'urine provenant de l'Argonne National Laboratory qui montrait une très grande activité des mois après sa collecte. Ces nouvelles méthodes s'appuyèrent sur la création des mêmes matériaux d'extraction chromatographique aujourd'hui disponibles chez Eichrom. Cette lettre d'information présentera de manière chronologique quelques uns des plus récents développements réalisés dans le domaine des méthodes d'analyses biologiques utilisant des techniques d'extraction chromatographique.

Depuis des années, le laboratoire du Savannah River Site constate les avantages procurés par l'utilisation des matériaux d'extraction chromatographique d'Eichrom. Dans le cadre de ce que nous pouvons appeler un véritable partenariat, nous nous sommes attaqués ensemble à cette technologie pour améliorer leurs méthodes d'analyses radiochimiques dans les domaines de l'environnement, des déchets et des analyses biologiques. Dans le cadre des analyses d'urines, le laboratoire du Savannah River Site utilisait une grande variété de méthodes pour aborder les différentes combinaisons constituées par le Pu, l'U, l'Am, le Np et le Sr. Depuis 1996, afin d'isoler le Pu, l'Am et le Sr, une procédure séquentielle utilisant une résine TRU suivi d'une résine Sr, en colonnes à flux gravitationnel, a été mise en place. Dans le cas d'analyses où le Pu, le Np et l'U étaient présents, des résines échangeuses d'anions étaient alors utilisées. Cependant ces résines d'échanges anioniques avaient tendance à générer des volumes importants de déchets acides et, parfois, dans le cas de reprises successives afin d'obtenir une meilleure limite de détection, pouvaient donner lieu à des évaluations de rendements contradictoires.

Un groupe de recherche, dirigé par Sherrod Maxwell, III et David Fauth, a été chargé de ce qu'on peut raisonnablement appeler le plus grand Programme d'Analyses Biologiques des Etats-Unis, si ce n'est du monde.

David a une longue expérience au niveau du programme d'analyses biologiques du laboratoire du Savannah River tandis que Sherrod a acquis une grande expérience dans le perfectionnement des méthodes d'extraction des actinides sous vide, sur les déchets à forte activité ainsi que dans les procédés de production de plutonium (et autres métaux). Combinant leur savoir-faire respectif avec les compétences d'Eichrom ils commencèrent ensemble à développer de nouvelles méthodes d'analyses biologiques plus rapides et plus fiables.

Tableau 1
Rendements moyens obtenus sur les traceurs d'actinides en appliquant les protocoles décrits dans les figures 1 et 2.

Pu-236	Np-237	Am-243	U-232
98.4(+/-7.9@1σ)%	94.8(+/-7.6@1σ)%	96.9(+/-10.6@1σ)%	84.7(+/-12.9@1σ)%

Sherrod a présenté une vue d'ensemble de ces nouvelles méthodes à l'occasion de notre réunion de travail qui s'est tenu cette année aux Etats-Unis. La méthode utilise une colonne unique à deux étages constituée d'une résine TEVA suivi d'une résine TRU, de façon à obtenir une fraction contenant le Pu et le Np puis l'U et l'Am dans des fractions distinctes. Le strontium quant à lui est séparé ultérieurement sur une résine Sr. Toutes les séparations sur colonne sont réalisées avec l'assistance d'une aspiration sous-vide. Les présentations complètes, ainsi que toutes les discussions échangées lors de la réunion du groupe de travail des utilisateurs de matériels Eichrom (Users' Group Workshops), sont disponibles sur notre site internet, www.eichrom.com. De plus, le travail réalisé par Sherrod et Dave a fait l'objet d'une publication dans Radioactivity and Radiochemistry, Journal of Applied Radioactivity Measurements, 11, 3, 28-33, (2000) dont le titre est « Rapid column extraction methods for urine » (Méthodes rapides d'extraction sur colonne appliquées aux urines).

La nouvelle méthode est appropriée pour le traitement de n'importe quelle combinaison d'actinides et de strontium et ce, sur une quantité aliquote de 500 ml. Après avoir chauffé pendant une heure et demie l'échantillon d'urine acidifié, les actinides ainsi que le strontium sont précipités avec du phosphate de calcium. Le précipité est réduit en cendres à l'état humide afin de détruire tout reste éventuel de matière organique. Une fois que l'échantillon séché est devenu complètement blanc, il est alors possible de le solubiliser pour le passer sur colonne. Tout d'abord l'échantillon est mis en présence d'un mélange d'acide nitrique 3M et de nitrate d'aluminium 1,25M. Les états d'oxydations recherchés sont alors obtenus par ajout d'une solution composée d'acide sulfamique 0,05M et d'acide ascorbique 0,2M, puis par ajout d'une solution de nitrite de sodium 0,4M. La méthode est unique dans le sens où le Fer(II) n'est pas ajouté pour obtenir cet ajustement de valence. A ce moment, le plutonium et le neptunium sont dans leur état de valence (IV). Etant donné que les urines ne contiennent habituellement pas de quantité significative de fer, cette solution de chargement sur colonne est parfaitement adaptée, que ce soit pour la séparation de l'américium sur une résine TRU que pour la séparation du plutonium sur une résine TEVA. Un descriptif complet de cette procédure est fourni sur les figures 1 et 2.

En fonction des conditions et du lieu de travail des personnes concernées par une surveillance biologique, l'échantillon sera traité afin de déterminer toute combinaison d'actinides et de strontium. Dans le cas d'une recherche du plutonium seul et/ou du neptunium, seule l'utilisation d'une résine TEVA est nécessaire. Dans le cas d'une recherche de plutonium et d'uranium, avec utilisation d'un traceur (U-232), une deuxième petite colonne TEVA est alors utilisée afin de s'affranchir de la présence de toutes traces de thorium dans la fraction Pu.

Le tableau 1 montre que les rendements obtenus sur les traceurs sont tous excellents :

Les résultats concernant le strontium 90 sont aussi excellents. En effet, sur des échantillons dont la gamme d'activité variait de 5,4 à 188 pCi/L, l'écart moyen était de l'ordre de 4,8 %. Les critères du DOE-LAP américain exigent un écart moyen compris entre -25 % et +50%. Les écarts moyens obtenus pour une grande variété d'isotopes s'intégraient parfaitement dans cette gamme.

Figure 2
Pu sur résine TEVA (2^{de} colonne pour extraire le ²²⁸Th)

- Redissoudre dans 7,5 mL 3M HNO₃ + 1 mL 2,5M Al(NO₃)₃
- Ajouter 0,5mL 1,5M sulfate ferreux + 1mL 1,5M acide ascorbique
- Ajouter 1mL 4 M nitrite de sodium
- Ajouter 1mL 16M d'acide nitrique

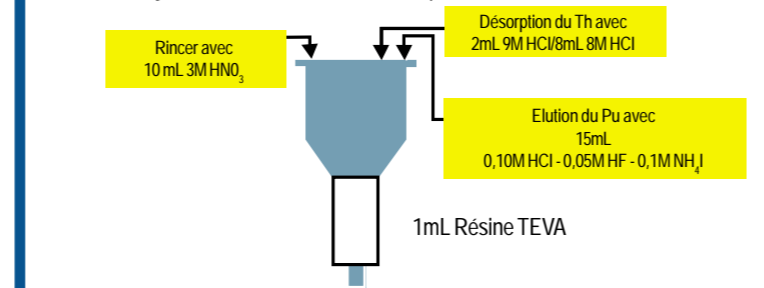
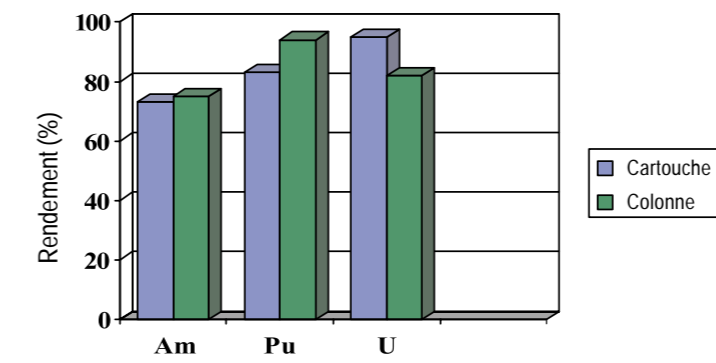


Figure 3

Comparaison des rendements cartouche / colonne réalisée sur des échantillons d'urines naturelles.



fluorhydrique. La solution contenant les actinides, alors totalement dissouts, est injectée sur une résine Diphonix[®] d'Eichrom. La résine Diphonix est exceptionnelle dans le sens où elle peut se charger d'actinides même lorsque les solutions contiennent de l'acide fluorhydrique. Les actinides sont ensuite récupérés après minéralisation de la résine Diphonix puis l'échantillon est traité de la même manière que pour les urines. Etant donné qu'il est probable d'avoir du fer présent dans les fèces, la solution devant être injectée est récupérée après passage sur une résine TEVA, évaporée et ensuite, ramenée dans les conditions optimales nécessaires à la séparation de l'américium sur une résine TRU.

Les résultats obtenus par cette méthode ont été excellents. Ils sont exposés dans le tableau 2.

L'équipe de développement d'Eichrom a également beaucoup travaillé afin d'augmenter votre arsenal de méthodes rapides d'analyses biologiques. Sous la direction d'Anil Thakkar, directeur de notre division Support Technique, Eichrom propose désormais une procédure pour l'américium, le plutonium et l'uranium dans les urines (ACU02). Celle-ci a été évaluée dans notre laboratoire de radiochimie en utilisant à la fois des colonnes et des cartouches UTEVA et TRU. Il vous est possible d'obtenir la méthode complète sur notre site internet ou auprès de notre agence Eichrom à Paris.

La procédure utilise également une précipitation des actinides par du phosphate de calcium, tel que nous l'avons décrit précédemment. L'échantillon calciné est dissout dans notre solution habituelle constituée d'acide nitrique 3M et de nitrate d'aluminium 1M. Le plutonium est réduit à son état

de valence (III) à l'aide de sulfamate ferreux et d'acide ascorbique. La solution contenant l'échantillon est alors chargée en tête d'une colonne UTEVA, sur laquelle resteront fixés les actinides tétravalents restants ainsi que l'uranium. Le plutonium, l'américium et le reste de la matrice sont donc lavés lors du passage sur la colonne UTEVA puis par le rinçage à l'aide de la solution d'acide nitrique. Avec le système cartouche / aspiration sous vide, les cartouches des résines UTEVA et TRU sont liées l'une à l'autre, de sorte qu'il n'y a pas besoin d'une étape séparée pour charger le plutonium et l'américium sur la résine TRU. Ceci se fait automatiquement lors du chargement et lors du premier rinçage. Après cela, les cartouches peuvent être facilement séparées. De façon à décrocher le thorium et le neptunium, une purification complémentaire de l'américium est réalisée sur une cartouche UTEVA en procédant à une étape de rinçage à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique / acide oxalique. Finalement, l'uranium est décroché de la résine grâce au passage d'une solution de 0,01M HCl. Concernant la résine TRU, le plutonium est à nouveau oxydé à la valence (IV) à l'aide d'une solution de nitrite de sodium et l'américium, quant à lui, est décroché suite aux passages de solutions de 9M et de 4M d'HCl. Enfin, le plutonium est récupéré après passage d'une solution 0,01M de dioxalate d'ammonium. Une précipitation de fluorure de cérium est réalisée puis les activités des échantillons sont évalués par spectrométrie alpha.

Typiquement, la séparation par flux gravitationnel sur colonne de résines UTEVA et TRU est rapide, c'est à dire en 5 heures et demie (Avant l'apparition sur le marché de la résine TRU, la seule recherche de l'américium nécessitait 3 jours). Mais, avec l'association cartouche / système d'aspiration sous vide, désormais disponible chez Eichrom, le temps d'analyse pour ces trois analytes est réduit à 2 heures et demie.

La comparaison des résultats obtenus avec l'utilisation des cartouches et l'utilisation de nos colonnes traditionnelles sont présentés en figure 3. Dans tous les cas, les rendements, au niveau du traceur, sont supérieurs à 70 %. Les résultats obtenus par l'utilisation de la cartouche montrent également une excellente corrélation avec ceux provenant de l'Etude Française d'Intercomparaison sur les Analyses Biologiques (PROCORAD).

Il nous est apparu que beaucoup d'entre vous ont contribué à l'obtention de ces résultats. Nous vous remercions de vos apports dans notre volonté de fournir des méthodes rapides et fiables d'analyses biologiques pour les ouvriers professionnellement exposés aux radiations.

Tableau 2
Méthode du DOE-RESL réalisée sur des standards fécaux.

	Pu-239 (picocuries)	% Bias	Am-241 (picocuries)	%Bias
DOE-RESL values	2.18		2.76	
SR-194 #1	1.860		2.405	
SR-194 #2	1.841		2.608	
Avg.	1.850	-15.1%	2.507	-9.2%
SR-234 #1	2.062		2.488	
SR-234 #2	2.139		2.335	
Avg.	2.101	-1.4%	2.411	-10.7%