

Résine TK100: Développement d'une méthode rapide pour la concentration et la séparation du radiostrontium et du plomb-210 dans les échantillons d'eau

Jake Surman^a, Carina Dirks^b, Lena Kuhne^b, Steffen Happel^c, Jackie Pates^a and Hao Zhang^a

^a Lancaster Environment Centre, Lancaster University, LA1 4YQ, UK

^a Radiochemistry, Department of Chemistry, Philipps University Marburg, 35043 Marburg, Germany

^c Triskem International, 35170 Bruz, France



Réunion Utilisateurs Paris,
20/05/2014

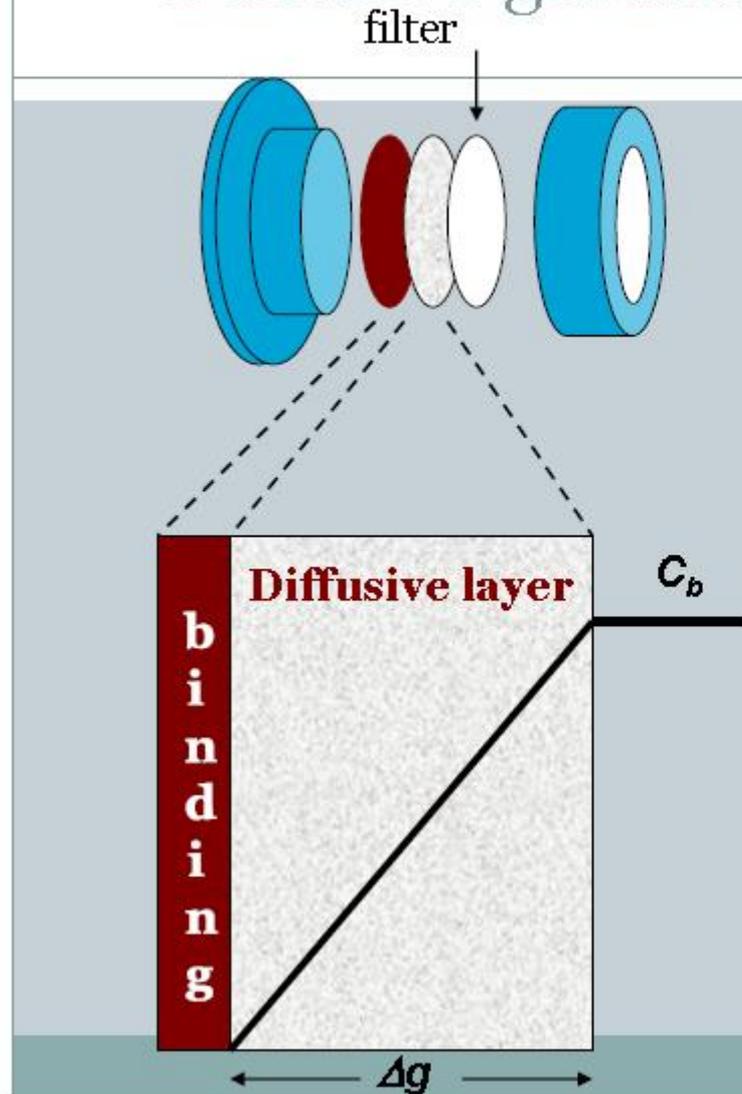
1



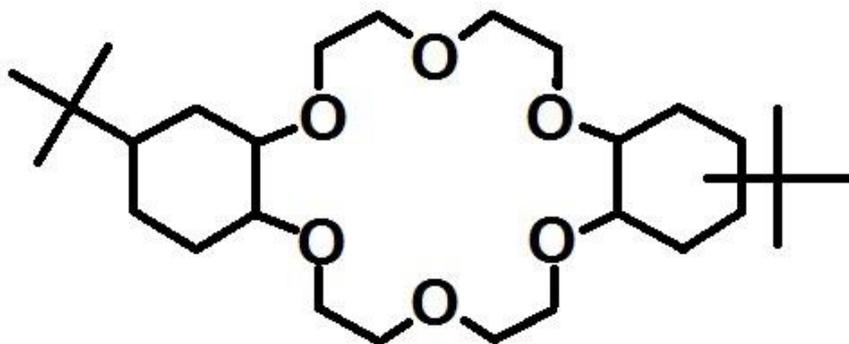
Contexte

- Extraction et séparation rapides de Sr et Pb dans les échantillons d'eau (pH5–8)
- « Echantillonnage Passif »
 - Utilisation de gradient de diffusion en couche mince
 - Surveillance p.ex. eaux souterraines et puits
- Méthode rapide
 - Charge directe de Sr et Pb dans des échantillons de 0,1 – 1 L
 - Séparation sur le même dispositif de résine
 - Dispositif en Batch/colonne/membrane filtrante

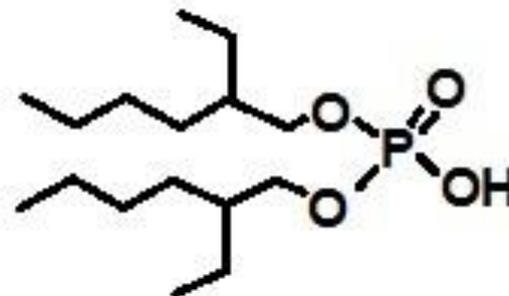
Diffusive gradients in thin-films (DGT)



Résine TK100



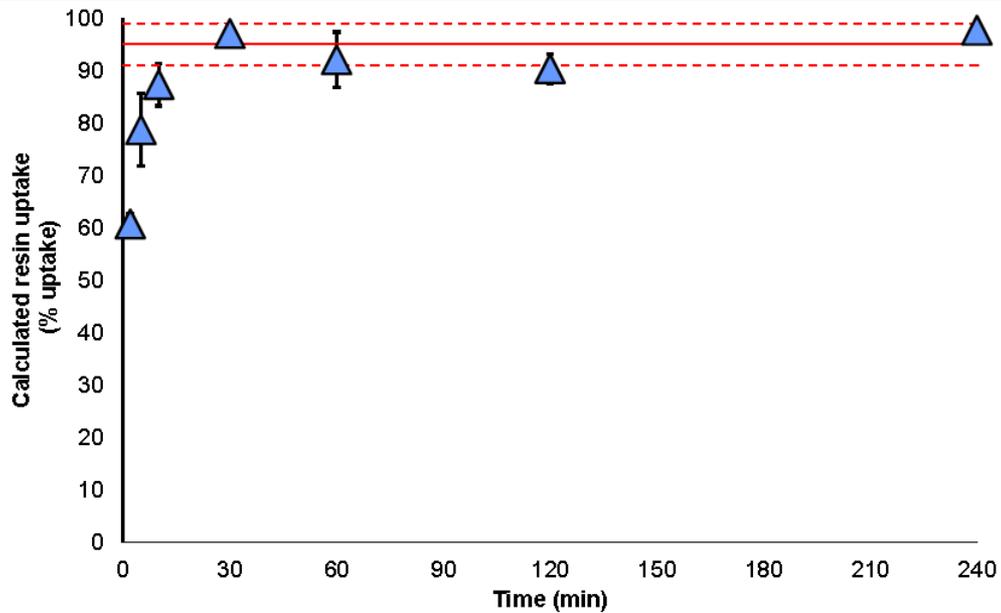
Di-*t*-butyl Dicyclohexyl-18 crown-6



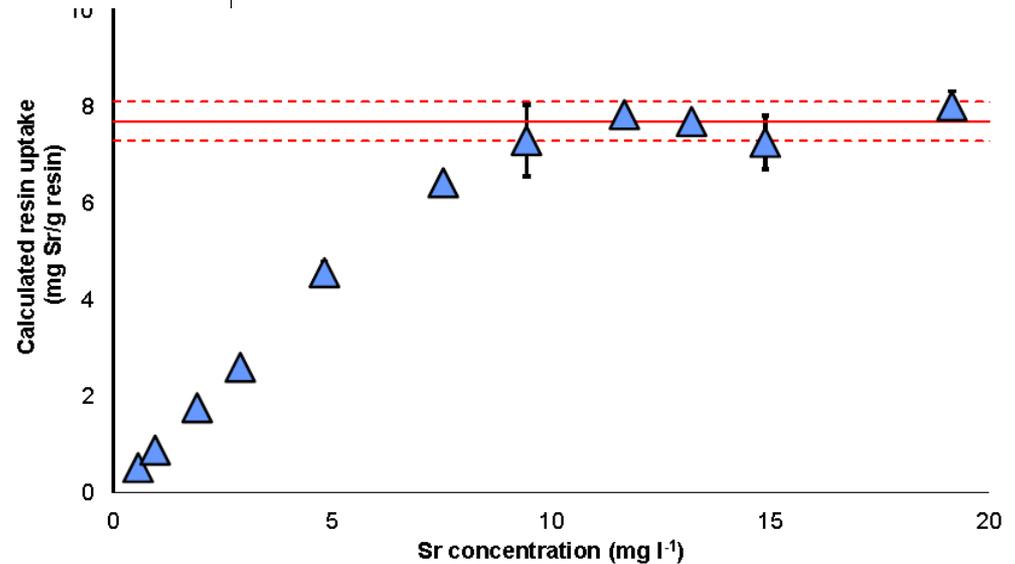
Di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid

- Conservation de la sélectivité de la Résine SR (éther-couronne), augmentation du domaine de pH
- 1^{ère} approche: remplacer octan-1-ol par HDEHP
- Evaluation de plusieurs résines test (variation du taux de HDEHP)
- Caractérisation de la résine prototype donnant les meilleurs résultats
 - Etude des profils d'élutions selon les conditions et premiers tests

Uptake kinetics

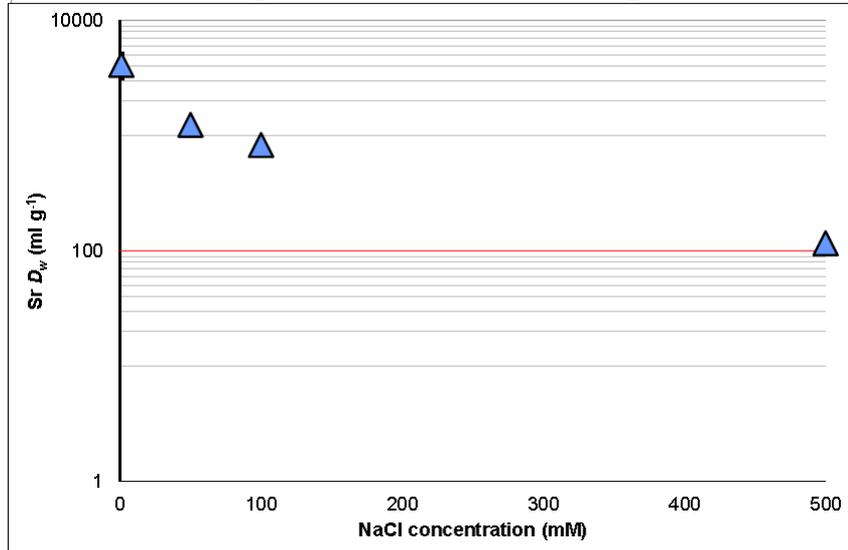


Capacity

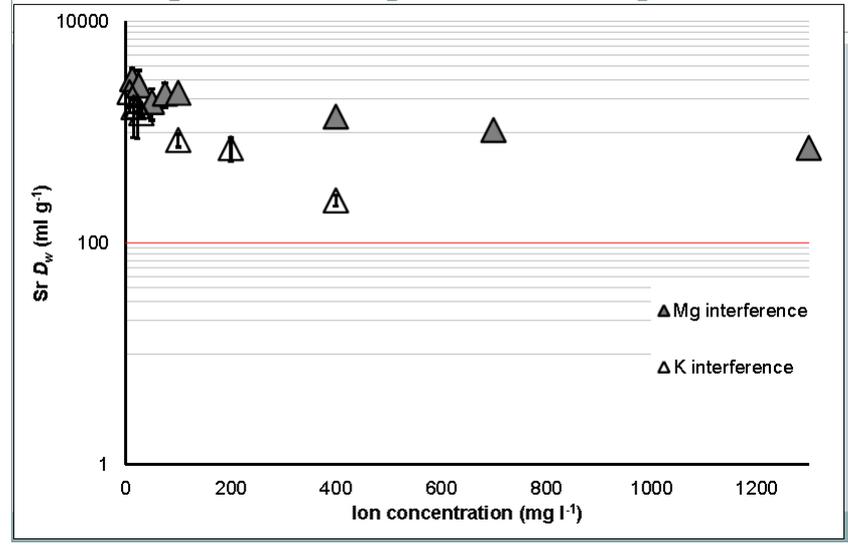


- pH 7
- tests en batch

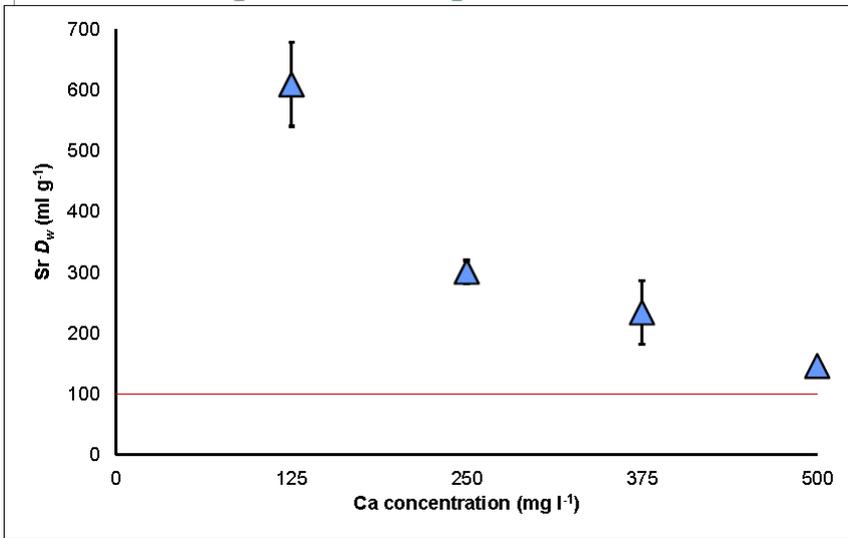
Sr uptake and ionic strength



Sr uptake in the presence of Mg and K

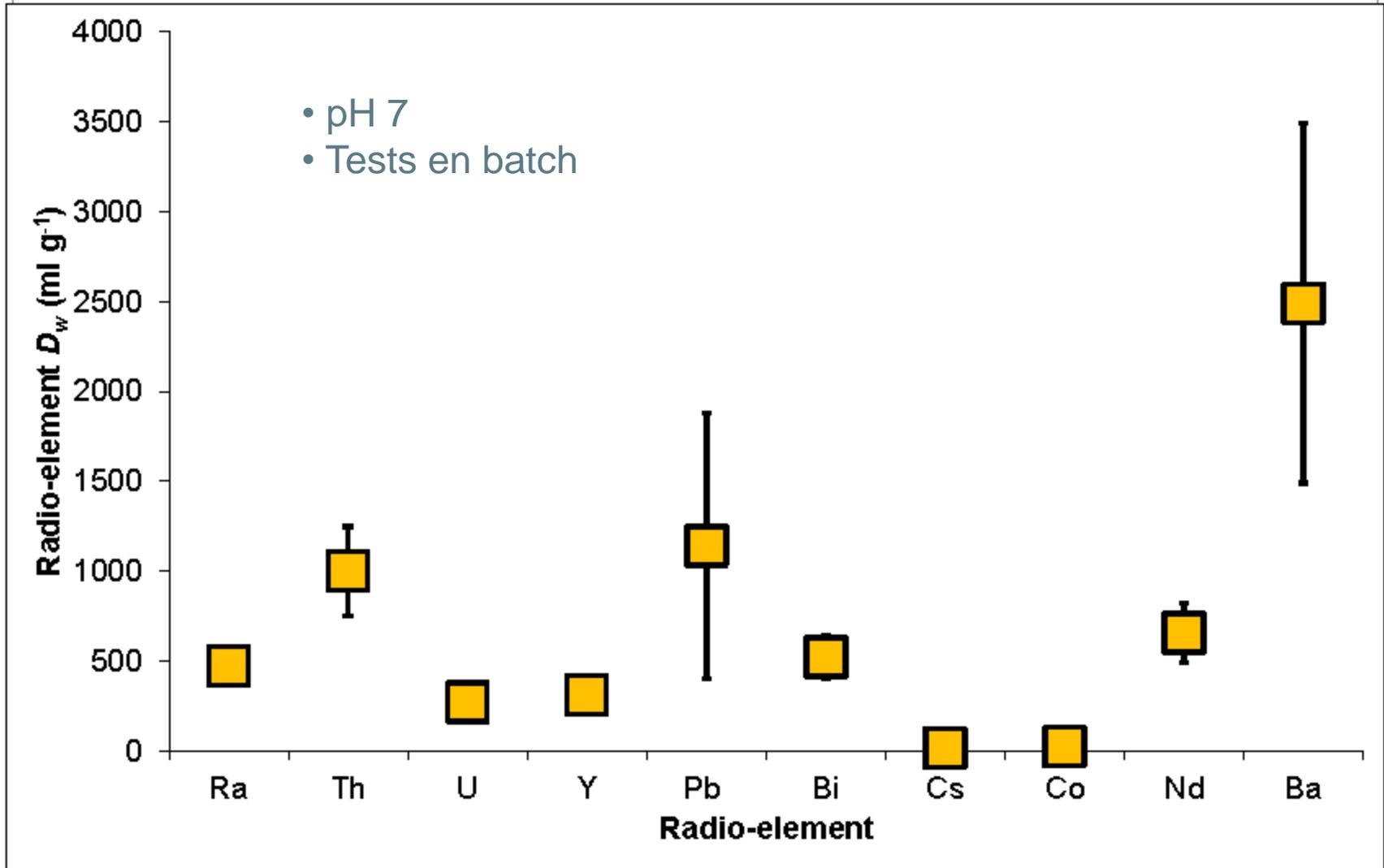


Sr uptake in the presence of Ca

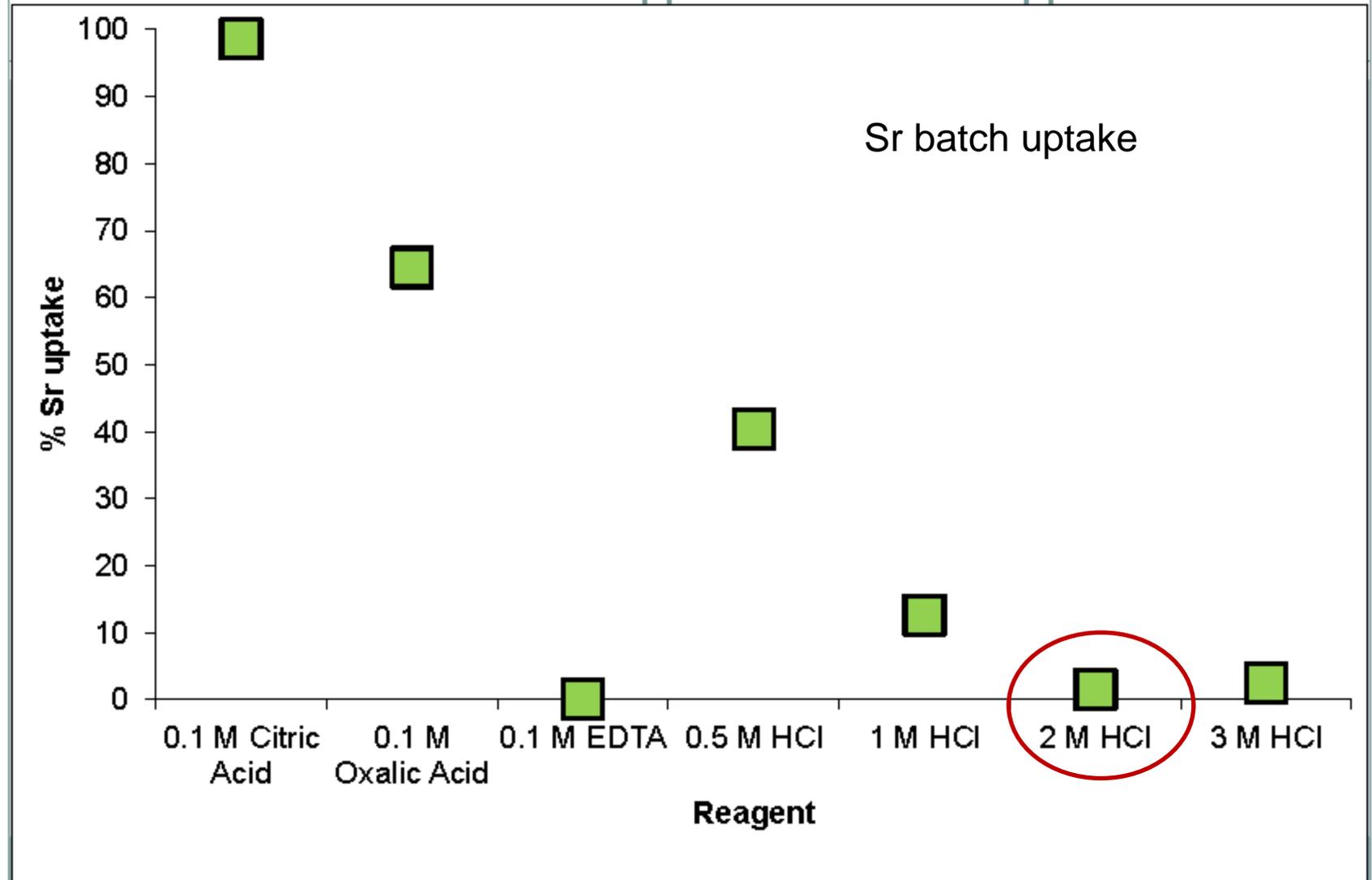


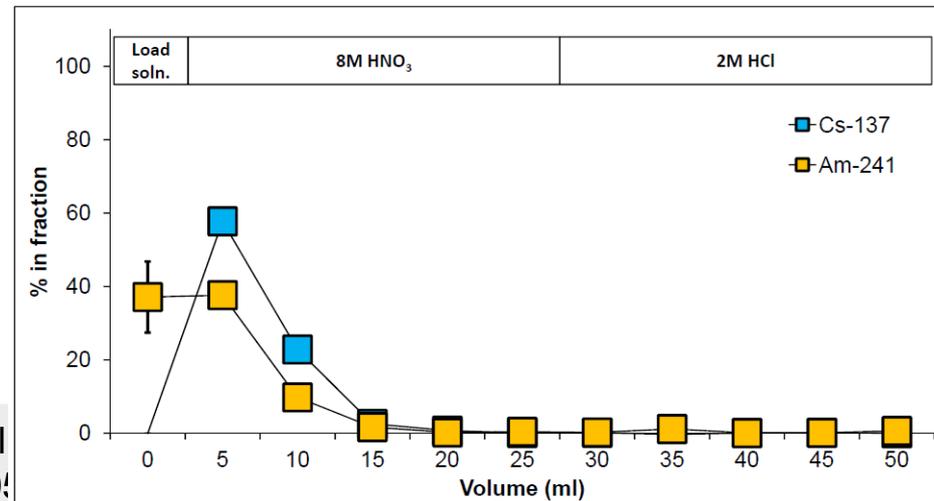
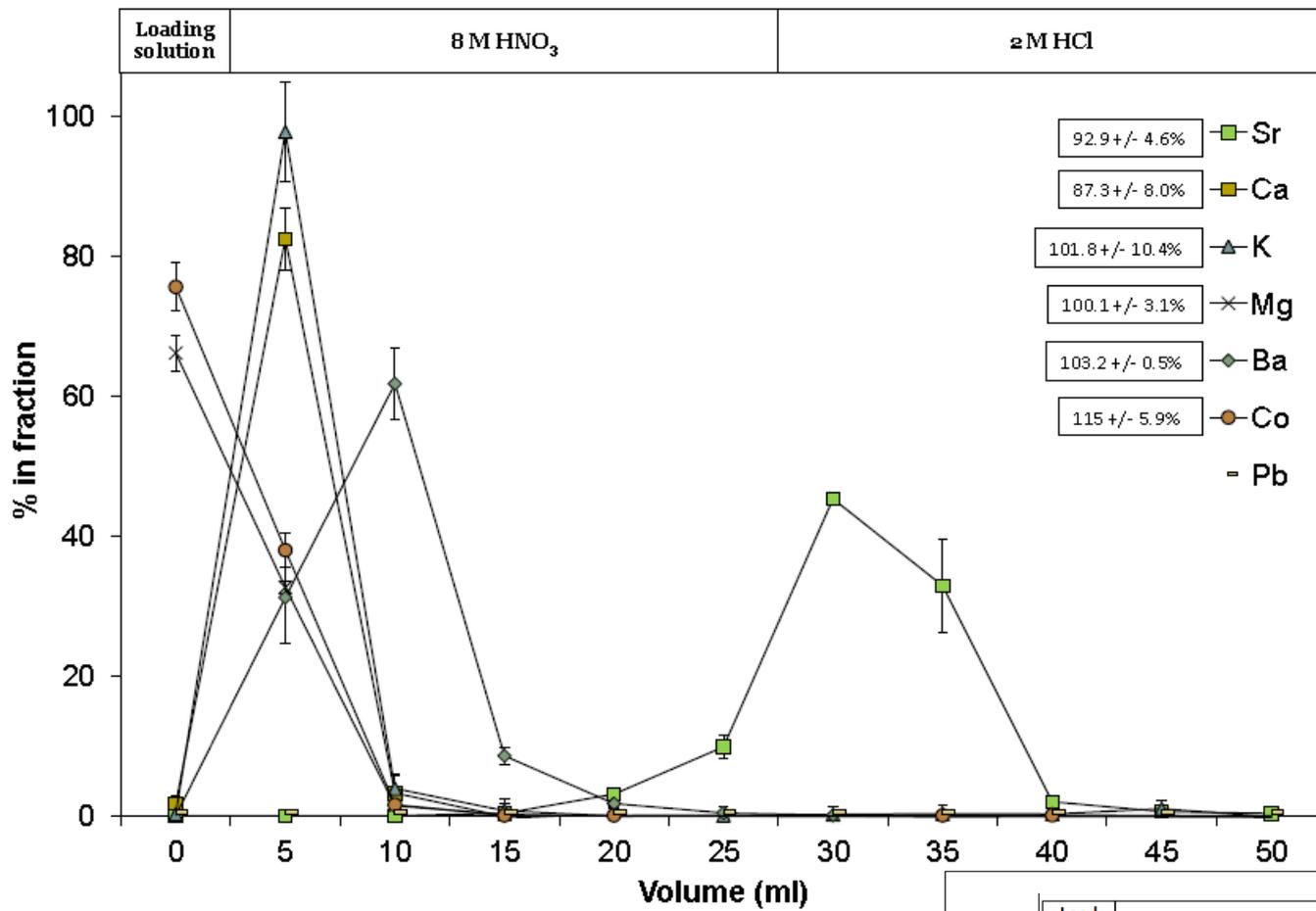
- pH 7
- Tests en batch

Radio-elements interference



Elution reagent screening





Tests

➤ Tests en batch

- Echantillon d'eau dopé avec Sr-90, pH 7, 1L
- 1h d'extraction, vortex
- Transfert sur colonne, séparation/élution
- Mesure en scintillation liquide

➤ Tests en colonne - Etude d'élution

- pH7, 1 mg Sr, 100 mg Ca, 5 mg K, 0.1 mg Pb, Y, U
- Echantillon de 1L, aliquotes de 100 mL
- Séparation sous vide, 5 mL/min
- Mesure par ICP-MS

➤ Tests sur membrane

- Utilisation de membrane de 47 mm \varnothing contenant TK100

Tests en batch - I

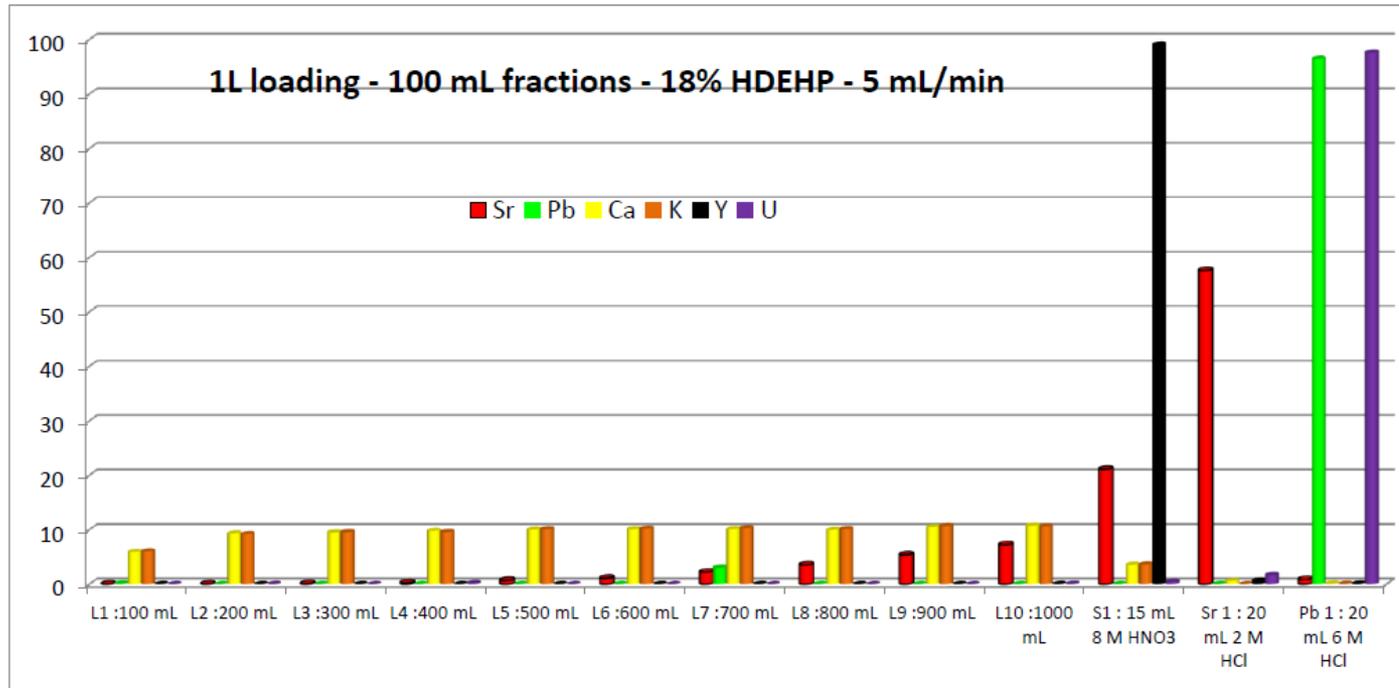
- 0.7 g de résine additionné à 1 litre d'eau déionisée dopée avec ^{90}Sr , agitation pendant 1 heure
- Séparation du surnageant et de la résine
- Résine conditionnée en colonne
- Colonne rincée avec 15 ml HNO_3 8M et 20 ml HCl 2M
- Aliquotes évaporés à sec, résidu repris dans 3 ml HCl 1M et comptés en scintillation liquide
- Méthode rapide mais rendement en Sr de 43%

Tests en batch - II

- 0.5 g de résine additionné à 1 litre d'eau déionisée dopée avec ^{90}Sr , agitation pendant 1 heure
- Séparation du surnageant et de la résine
- Résine conditionnée en colonne avec une "couche de garde" de 0,4g de Résine TK100 neuve pour limiter l'élution de Sr
- Colonne rincée avec 15 ml HNO_3 8M et 20 ml HCl 2M
- Fractions collectées et comptées en scintillation liquide
- Rendement chimique en Sr amélioré à 73%

Tests en colonne - Etude d'élué

- Echantillons de 1L, pH 7, chargement par fractions de 100 mL
- Colonnes de 2 mL (650 mg de résine), Séparation sous vide: 5 mL/min



- K et Ca sont élués pendant la charge
- Sr commence à être élué à environ 600 mL d'échantillon chargé
- Y est élué avec HNO₃ 8M
- Sr est élué avec HCl 2M $R_{Sr} \sim 58\%$
- **Pb est quantitativement élué dans 20 mL HCl 6M, U est co-élué avec Pb**

Tests sur Membrane - I

- **Objectif:** mesure directe des disques en scintillation liquide pour la mesure de ^{210}Pb
- **Procédure:**
 - Echantillons de 5L chargés à 30mL/min
 - Charge de l'échantillon et rinçage (incluant 1 rinçage additionnel avec H_2O pour éliminer les traces acides)
 - Séchage sous vide, transfert de la membrane dans un flacon de scintillation
 - Ajout de 2 mL H_2O et 16 mL de cocktail de scintillation (ProSafe HC+)

Tests sur Membrane - II

➤ Résultats:

- Rétention de Pb $\geq 95\%$
- Volumes de rinçage à optimiser
- 1ers tests de comptage en scintillation liquide:

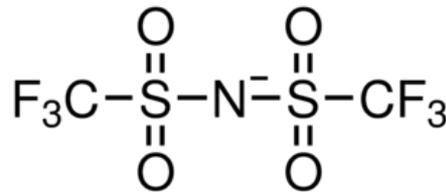
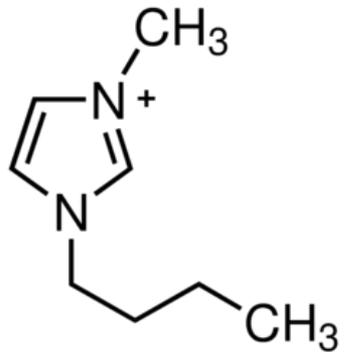
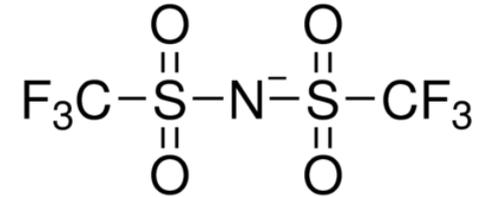
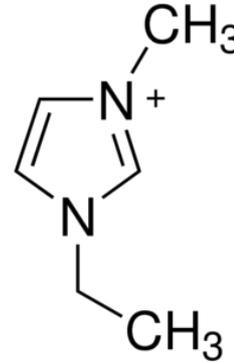
Le taux de comptage est indépendant du positionnement de la membrane dans le flacon de scintillation:

- 3 membranes échantillons préparées avec une activité connue en ^{210}Pb
- Chaque membrane comptée 4 fois (le flacon est “tourné” de 90° après chaque mesure)
- %RSD du taux de comptage $< 1\%$ (N=12, k=1, ~ 100 Bq)

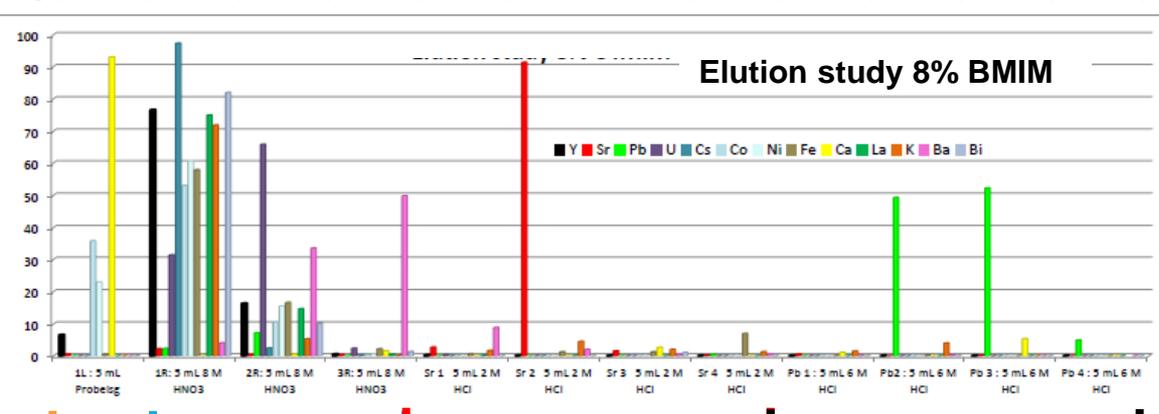
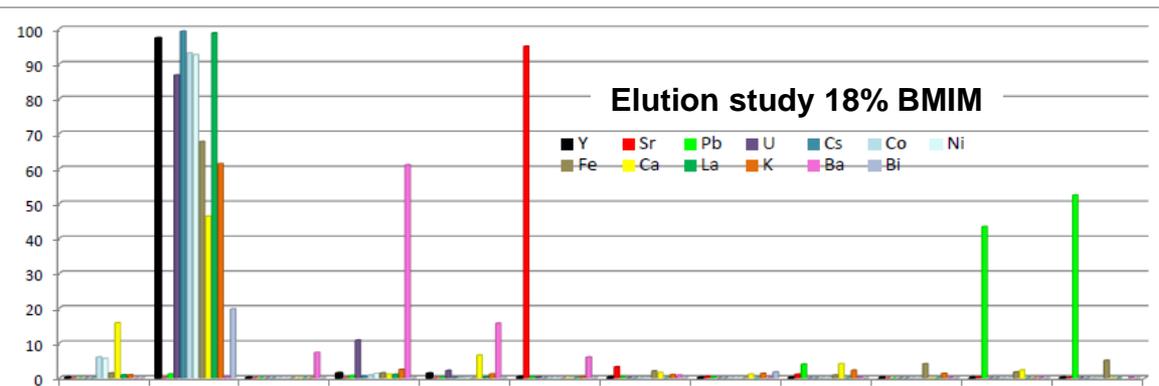
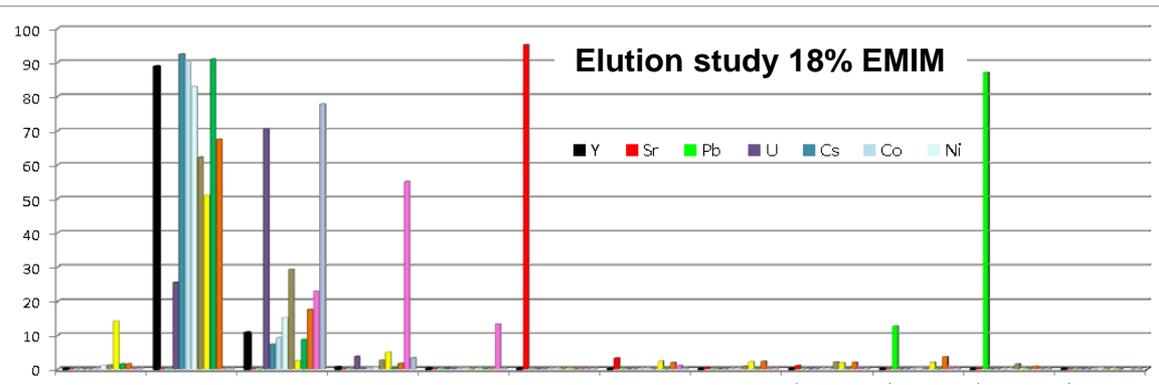
2^{ème} approche: Liquides Ioniques

- Remplacer HDEHP par des liquides ioniques à température ambiante

1-Ethyl-3-methylimidazolium
bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**EMIM**)



1-Butyl-3-methylimidazolium
bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**BMIM**)



Procédure:

- Echantillon: solution multi-éléments de 5 mL, pH7
- Rinçage avec 3x5 mL HNO₃ 8M
- Elution de Sr avec 4x5mL HCl 2M
- Elution de Pb avec 4x5mL HCl 6M

Résultats:

- Caractéristiques d'élué similaires
- Fraction Pb pure, $R_{Pb} > 90\%$
- Y et U sont élués avec HNO₃ 8M
- Elution quantitative de Sr
- Breakthrough experiments on-going
- Additional extractants (synergistic systems)



Conclusions - I

- Travail toujours en cours
- Résine TK100
 - Utilisation de HDEHP et des Liquides Ioniques permet de fixer Sr et Pb sur un domaine de pH plus large (solution d'acide nitrique concentrée 8M à pH 8)
- Sélectivité pour Strontium reste importante avec possibilités de séparation sélective
- Très bonne sélectivité pour Plomb avec séparation sélective
 - Soit fixation sur membrane et mesure directe en SL
 - Taux de comptage indépendant de l'orientation de la membrane dans le flacon
 - Soit élution spécifique dans 15-20mL sur colonne 2mL

Conclusions - II

- Tests en batch et sur colonnes avec des échantillons de 1L
 - À améliorer pour appliquer à des échantillons de l'environnement (plusieurs dizaines L)
- Tests sur membrane avec échantillons de 5L
 - À améliorer pour appliquer à des échantillons de l'environnement (100L)
- Tests sur DGT: soutenance de thèse été 2014

Merci de votre
attention!
Questions?



TRISKEM
SHARING INNOVATION

TRISKEM INTERNATIONAL

Parc de Lormandière Bât. C - Rue Maryse Bastié - Campus de Ker Lann - 35170 Bruz - FRANCE

Tel +33 (0)2.99.05.00.09 - Fax +33 (0)2.99.05.07.27 - www.triskem-international.com - email : contact@triskem.fr