

# Résine CL - Méthodes pour la séparation et détermination de Cl-36 et I-129 dans des échantillons de l'environnement et du démantèlement

# Sommaire

- Introduction
- Caractérisation de la résine CL
- Optimisation de la séparation
- Applications à la décontamination en I-129
- Conclusions

# Introduction

- **Intérêt:** surveillance des installations nucléaires pour les RN à vie longue
- Cl-36 (et I-129) souvent mesurés par scintillation liquide
  - Cl-36 ( $3.01 \text{ E}+04 \text{ y}$ ,  $E_{\beta\text{max}} = 708.6 \text{ keV}$ ),
  - I-129 ( $1.61 \text{ E}+07 \text{ y}$ ,  $E_{\beta\text{max}} = 151.2 \text{ keV}$ )
  - Les méthodes existantes sont longues, utilisent des réactifs dangereux et génèrent des déchets liquides

# Introduction

## ➤ Objectifs:

- Développer et caractériser une résine adaptée
- Développer une méthode simple et rapide pour séparer Cl-36 et I-129 dans les échantillons de l'environnement et du démantèlement
- Cl et I fixés dans leur forme chlorure et iodure
  - ajustement du degré d'oxydation éventuel (p.ex. Sn(II))

# Caractérisation

- Détermination des coefficients de distribution  $D_w$ 
  - Pour des raisons pratiques, travail en milieu  $H_2SO_4$  (Sn(II))

Analyte	$D_w$
Mn	<1
Fe	<1
Ni	<1
Co	<1
Cu	<1
Zn	25
Cd	<1
Ce	4
Pd	87000

- $D_w$  (Ag):
  - 1M  $H_2SO_4$ : 6,5E+05
  - $H_2SO_4$  (pH 3): 6,0E+05
  - $H_2SO_4$  (pH 5): 3,5E+05
- sorption de  $Ag^+$ :
  - 17 – 20 mg  $Ag^+$  par colonne de 2 mL
  - Equilibre d'extraction atteint < 30 min

$D_w$  values pour divers éléments  
en milieu 1M  $H_2SO_4$  sur Résine  
CL

- Sélectivité pour Pd et Ag (et aussi Au, Hg)
- $D_w(Ag) > 1E+5$  entre  $H_2SO_4$  1M et  $H_2SO_4$  pH 5

# Caractérisation

## Résine CL chargée en Ag<sup>+</sup>

- Capacité en chlorure et iodure sur colonne de 2mL chargée avec 13 mg Ag<sup>+</sup>)
  - I: 16.3±1.6mg; Cl: 4.3 ±0.2mg
  - Accroissement de la capacité en augmentant la quantité de Ag<sup>+</sup> sur la résine ou le temps de contact
- D<sub>w</sub> des chlorures et iodures
  - Conditions d'extraction: 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - Conditions d'élution :
    - Chlorures: 0.01 – 0.2M SCN<sup>-</sup>
    - Iodures: 0.01 – 0.2M SCN<sup>-</sup>; 0.04 – 0.35M Na<sub>2</sub>S
- Tests en batch

# Caractérisation

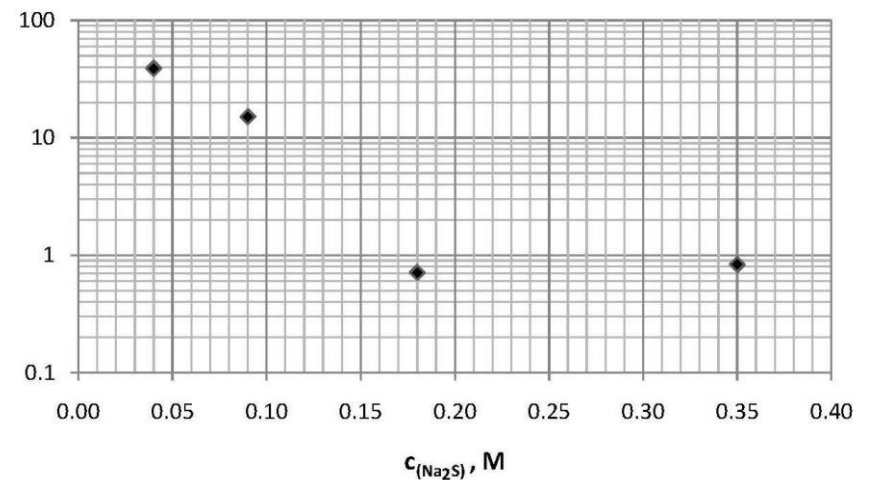
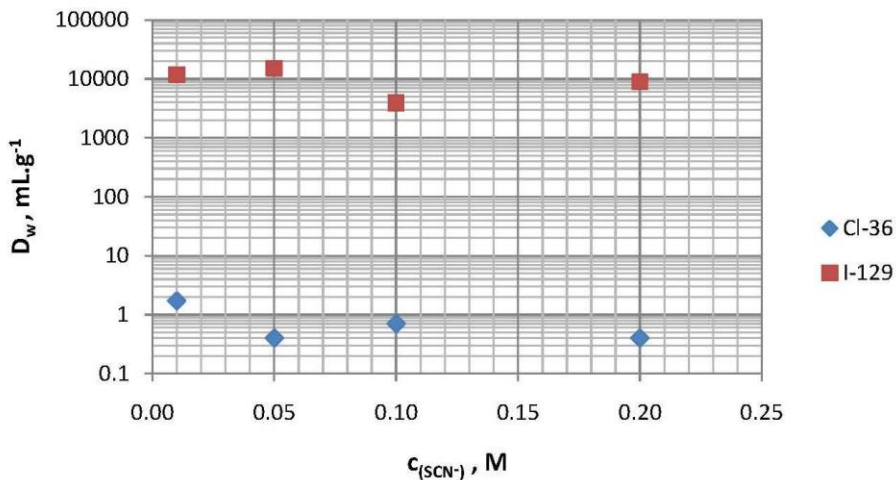
## Résine CL chargée en Ag<sup>+</sup>

Isotope	D <sub>w</sub> rétention
Cl-36	1600
I-129	1980

➤ chlorures et iodures fortement fixés en milieu 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

➤ iodates retenus, chlorates non retenus

Rétention dans 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



D<sub>w</sub> des chlorures (<sup>36</sup>Cl) et iodures (<sup>129</sup>I) sur résine CL chargée en Ag<sup>+</sup> à pH 7 et concentrations SCN<sup>-</sup> variables

D<sub>w</sub> des iodures (<sup>129</sup>I) sur résine CL chargée en Ag<sup>+</sup> à pH 7 et concentrations Na<sub>2</sub>S variables

- Chlorures: faibles D<sub>w</sub> pour toutes les [SCN<sup>-</sup>] testées
- Iodures: D<sub>w</sub> > 5E+03 pour toutes les [SCN<sup>-</sup>] testées, faibles D<sub>w</sub> pour [Na<sub>2</sub>S] > 0,15M

# Détails des échanges sur la résine CL

- Charge de l'échantillon après activation de la résine avec  $\text{Ag}^+$ :



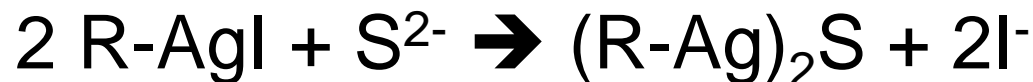
- Elution de  $\text{Cl}^-$ :

$$K_{\text{S}_{\text{AgCl}}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-9,5}; K_{\text{S}_{\text{AgSCN}}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{SCN}^-] = 10^{-11,7}; K_{\text{S}_{\text{AgI}}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-] = 10^{-16,07}$$



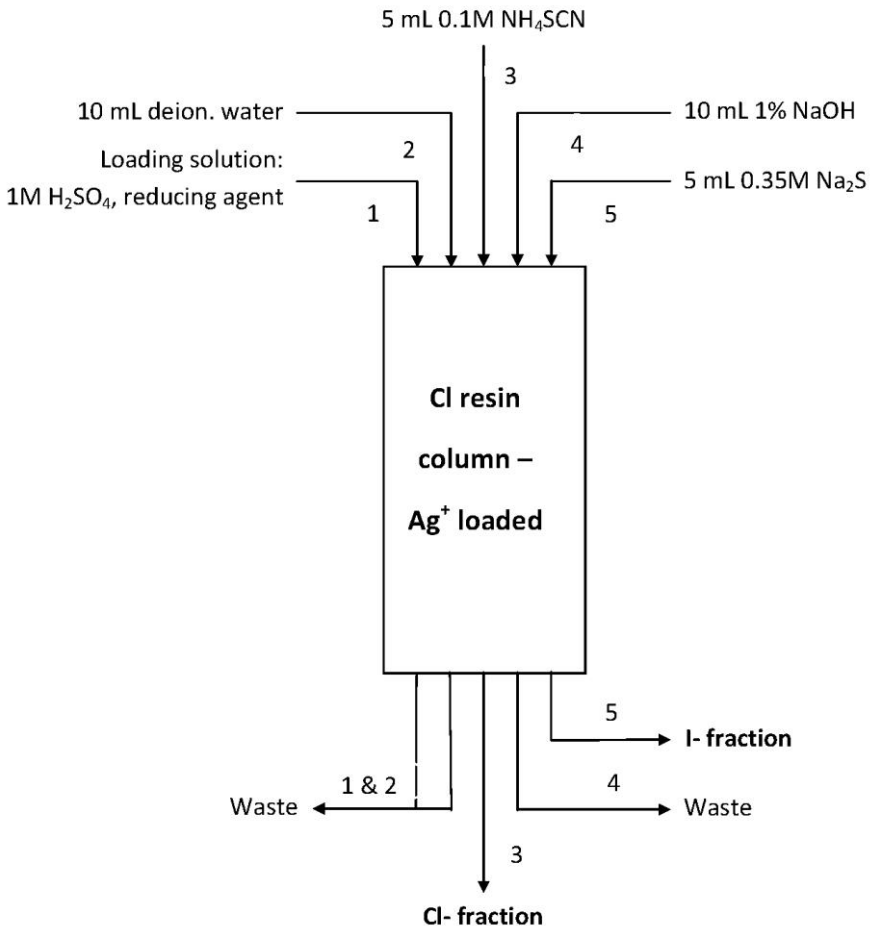
- Elution de  $\text{I}^-$ :

$$K_{\text{S}_{\text{Ag}_2\text{S}}} = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}] = 10^{-24,1}; K_{\text{S}_{\text{AgI}}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-] = 10^{-16,07}$$





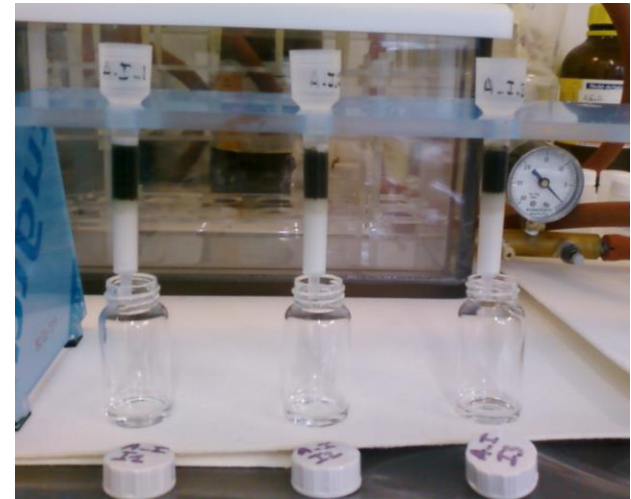
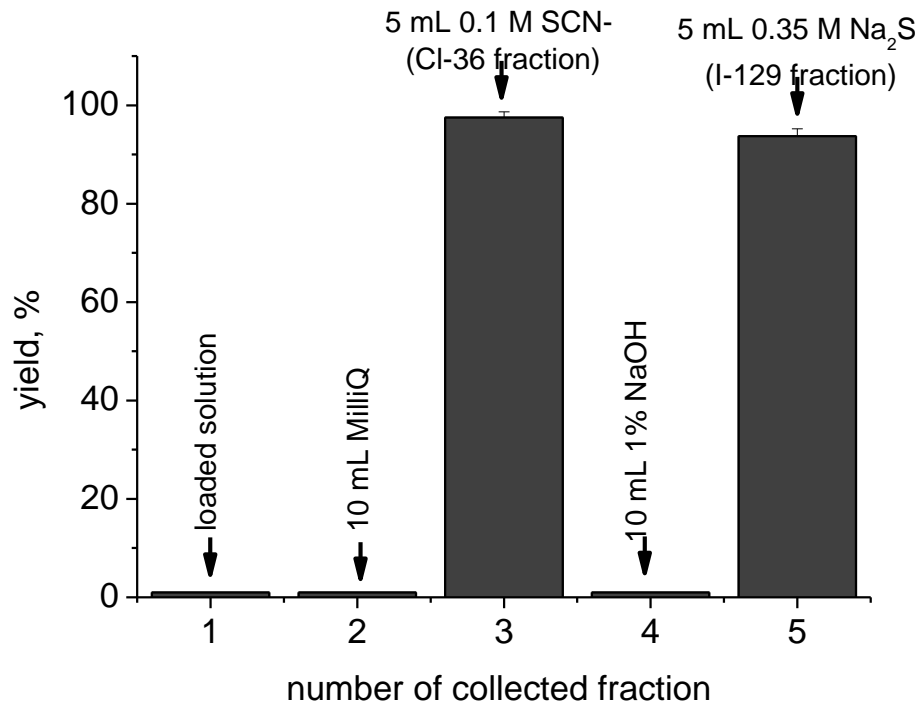
# Procédure de séparation



- Charge: 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - des conditions de charge peu acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>), neutres ou légèrement basiques sont possibles
  - Ajout d'un réducteur si besoin (p.ex. Sn(II))
- Rinçage avec 10ml H<sub>2</sub>O
- Elution Cl<sup>-</sup> avec 5ml de 0.1M SCN<sup>-</sup>
- Rinçage avec 10ml de 1% NaOH
  - augmente le rendement d'éluion des iodures
- Elution I<sup>-</sup> avec 5ml de 0.35M Na<sub>2</sub>S

# Etude d'éluion

➤ Méthode appliquée à une solution contenant  $^{36}\text{Cl}$  et  $^{129}\text{I}$



*Elution de I<sup>-</sup>*

Profil d'éluion de Cl<sup>-</sup>/I<sup>-</sup> suivant le protocole de séparation

- Séparation  $^{36}\text{Cl}$  /  $^{129}\text{I}$  propre
- Fractions directement mesurables en scintillation liquide

# Facteurs de Decontamination ( $D_f$ )

Analyte	$D_f$ fraction Cl	$D_f$ fraction I
Mn	>210	>370
Co	>170	>1500
Ni	>170	>320
Cu	>210	>190
Sr	>180	>17000
Cd	>6900	>7700
Cs	>200	>6200
Ba	>1000	>600
Pb	>300	>720
U	>1900	>200
Cs-137	>150	>150
Co-60	>320	>320
Sr/Y-90	>180	>160
Cl-36	NA	>160
I-129	>420	NA

Méthode appliquée à

- solution multi-éléments
  - ICP-MS
- solutions dopées en Cs-137, Co-60, Sr-90, Cl-36 or I-129
  - LSC
- bons facteurs de décontamination dans les fractions  $\text{SCN}^-$  and  $\text{Na}_2\text{S}$
- Séparation propre  $\text{I}^- / \text{Cl}^-$

# Tests I – Echantillons liquides dopés

- 50ml d'eau du robinet ajustée à 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Surcharge avec des activités connues de Cl-36, I-129
- Entraîneurs NaCl et NaI (0.5 mg de chaque)
- Ajout de 17Bq de Co-60, Sr-90 et Cs-137
- 3 aliquotes de 10ml mesurés suivant la procédure
- rendements chimiques obtenus dans les tests de reproductibilité utilisés
  - Détermination du rendement chimique pour chaque échantillon préférable (p.ex. chromatographie ionique)
- Mesure par scintillation liquide des fractions chlorures et iodures

# Tests I – Echantillons solides dopés

- 250mg de filtre, sol et béton
- Surcharge avec des activités connues de Cl-36, I-129
- Minéralisation avec 1M NaOH à 70°C pendant 4h
- Centrifugation, résidu rincé avec 2 mL H<sub>2</sub>O
- Surnageants combinés, ajustés à 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et complétés à 50 mL
- Mesures sur 3 aliquotes de 10 mL
- Rendements moyens\* de minéralisation et de séparation utilisés pour le calcul
  - \*Déterminés au préalable suivant les conditions de minéralisation et la matrice

# Tests I – Résultats

	expérimental		activités ajoutées		Bias / %	E <sub>n</sub>
	A(I-129) / Bq	U <sub>A(I-129)</sub> / Bq	A(I-129) / Bq	U <sub>A(I-129)</sub> / Bq		
<b>I-129</b>						
eau du robinet	8,09	1,95	8,22	1,31	-1,53%	0,06
filtres	7,92	2,83	8,22	1,31	-3,68%	0,11
sol	7,57	1,58	8,22	1,31	-7,84%	0,32
béton	7,69	1,96	8,22	1,31	-6,47%	0,23
<b>Cl-36</b>	A(Cl-36) / Bq	U <sub>A(Cl-36)</sub> / Bq	A(Cl-36) / Bq	U <sub>A(Cl-36)</sub> / Bq	Bias / %	E <sub>n</sub>
eau du robinet	9,07	1,06	9,44	0,94	-4,03%	0,27
filtres	9,49	1,45	9,44	0,94	0,55%	0,12
sol	9,51	1,78	9,44	0,94	0,75%	0,05
béton	9,36	1,55	9,44	0,94	-0,89%	0,05

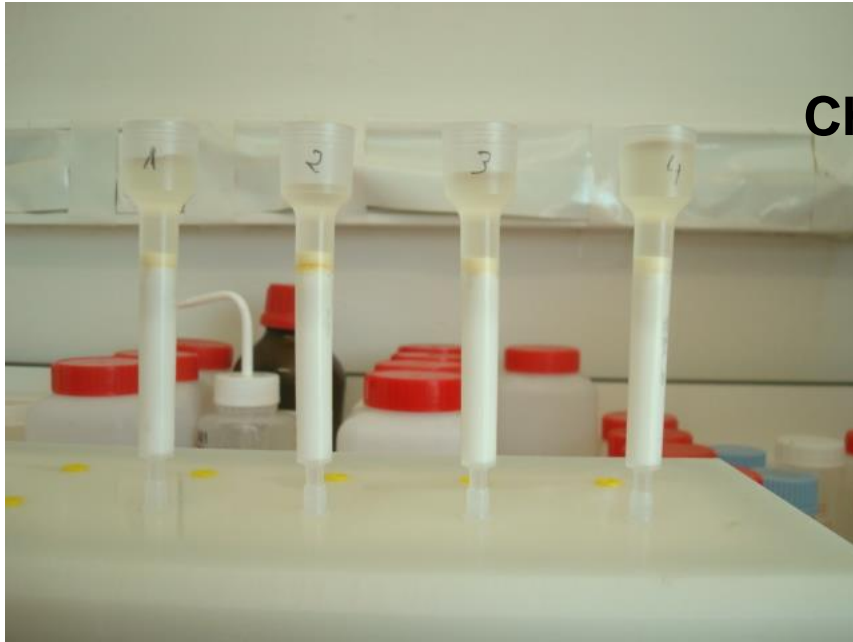
Comparaison entre activités expérimentales et de référence dans divers matrices, 3 réplicats, biais et E<sub>n</sub>, k=2

- Pour l'ensemble des matrices, les valeurs expérimentales sont similaires aux valeurs de référence à l'incertitude près.
- Pour les échantillons d'eau et béton, il existe un faible biais négatif pour <sup>36</sup>Cl
- Pour tout type de matrice il y a un faible biais négatif pour <sup>129</sup>I
  - Préalable d'utiliser des entraîneurs internes pour déterminer au plus juste le rendement de récupération de chaque échantillon

# Tests II – effluents (Subatech)

- 4 échantillons d'effluent dopés
  - Cl 0: Blanc
  - Cl 1 et Cl 2: absence de  $^{129}\text{I}$ , activités en  $^{36}\text{Cl}$  identiques
  - Cl 3: activités  $^{36}\text{Cl}:^{129}\text{I}$  avec un ratio 1:1
  - Cl 4: activités  $^{36}\text{Cl}:^{129}\text{I}$  avec un ratio 1:10
- Préparation des solutions de charge:
  - 2.5 mL solution étalon (Cl 1 – Cl 4)
  - 0.5 mL 0.1M NaCl et 0.5 mL 0.1M NaI
  - 6.5 mL 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Ajout de 5 mL 0.1M NaSCN à chaque fraction Cl collectée
- Ajout de 10 mL Cocktail
- LSC (TriCarb 3170TR/SL, 12 – 250 keV, 60min)

# Tests II – effluents (Subatech)



Charge des colonnes



Elution des chlorures



# Tests II – Résultats

Echantillon	CI-36 Activité théorique		I-129 Activité théorique		Perkin Elmer TriCarb 3190TR/SL				Comparaison de l'activité en CI-36	
	A (Bq.L <sup>-1</sup> )	U <sub>A</sub> (Bq.L <sup>-1</sup> )	A (Bq.L <sup>-1</sup> )	U <sub>A</sub> (Bq.L <sup>-1</sup> )	tSIE	cpm	A CI-36 (Bq.L <sup>-1</sup> )	U <sub>A</sub> CI-36 (Bq.L <sup>-1</sup> )	Deviation (%)	Zeta test
CI 0	Blanc	-	Blanc	-	236.3	5.22	< LOD	-	-	-
CI 1	1.873E+04	6.556E+02	0	-	239.8	1774.8	1.809E+04	1.191E+03	-3.44	0.47
CI 2	1.873E+04	6.556E+02	0	-	243.9	1871.4	1.905E+04	1.255E+03	1.72	0.23
CI 3	1.873E+04	6.556E+02	1.889E+04	5.100E+02	252.0	1865.3	1.806E+04	1.189E+03	-3.57	0.49
CI 4	1.873E+03	6.556E+01	1.897E+04	5.121E+02	254.2	189.85	1.792E+03	1.226E+02	-4.35	0.59

Comparaison entre activités expérimentales et de référence dans effluents, biais et valeurs test Zeta

- Concordance entre valeurs théoriques et expérimentales
- Répétabilité CI 1/CI 2: 3.7% (N = 2, k = 1)
- La surcharge en activité <sup>129</sup>I d'un facteur 10 n'impacte pas la récupération en <sup>36</sup>Cl

➤ Séparation Cl-/I- sélective

# Méthode avec Pyrolyseur



- permet de travailler sur des échantillons plus importants (plusieurs g)
- Décomposition thermique des échantillons + désorption des espèces volatiles à 900°C (pendant 2h)
- Système rincé avec de l'air humide; les échantillons sont aussi humidifiés pour favoriser la désorption (ajout 1ml H<sub>2</sub>O)
- Produits décomposés volatiles piégés dans des bulleures contenant solutions alcalines
  - 6 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (rendement > 80%)
  - Alternative: 1M NaOH (sorption quantitative)

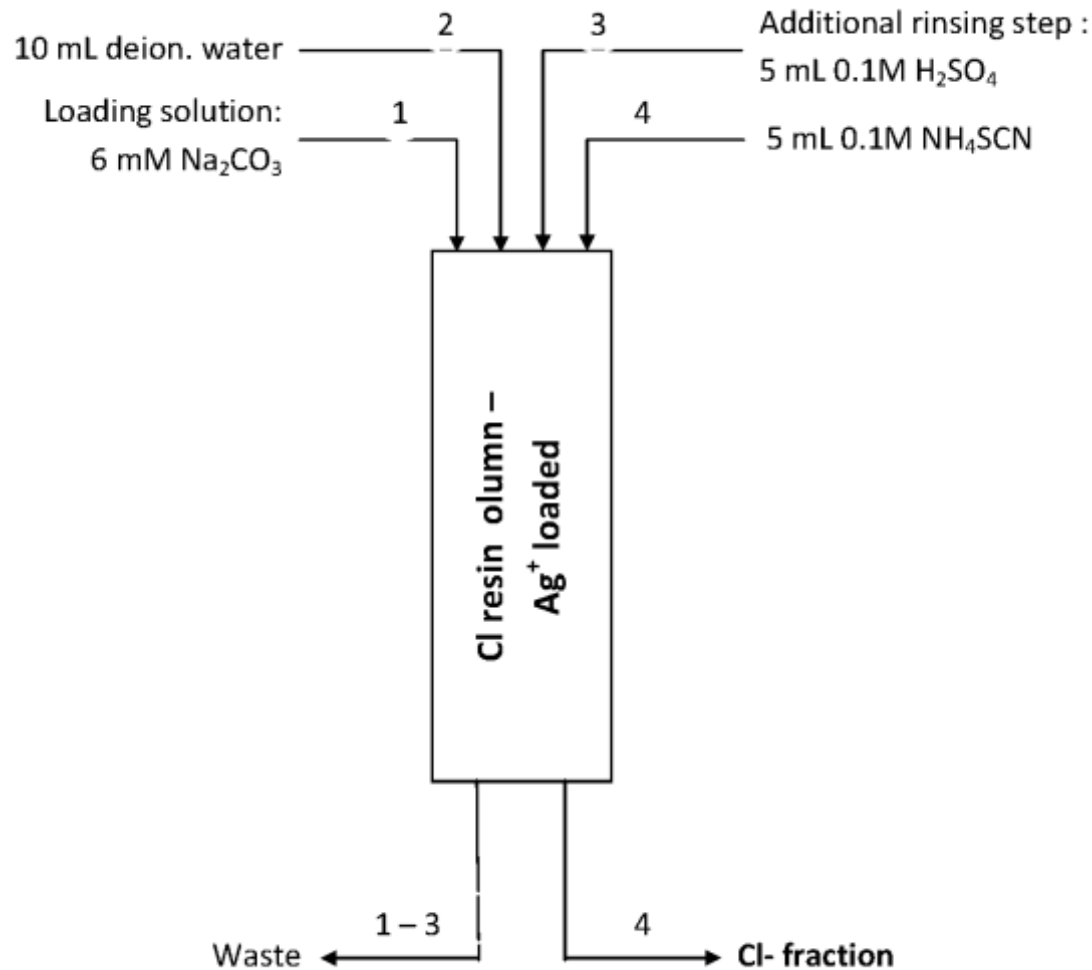
# Méthode avec Pyrolyseur



- Bulleurs directement connectés au four avec connecteur verre
  - Limite/évite les pertes liées à la condensation dans la verrerie
- $^{36}\text{Cl}$  piégé est ensuite séparé sur Résine CL activée en  $\text{Ag}^+$ 
  - Méthode de séparation standard avec charge directe de la solution issue du bulleur (6 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sur la résine
    - Dans ce cas, une étape supplémentaire de rinçage avec 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est réalisée pour améliorer la décontamination de la fraction Cl par rapport au  $^{14}\text{C}$  (« modified wash »)
- Méthode similaire en test pour l'iode

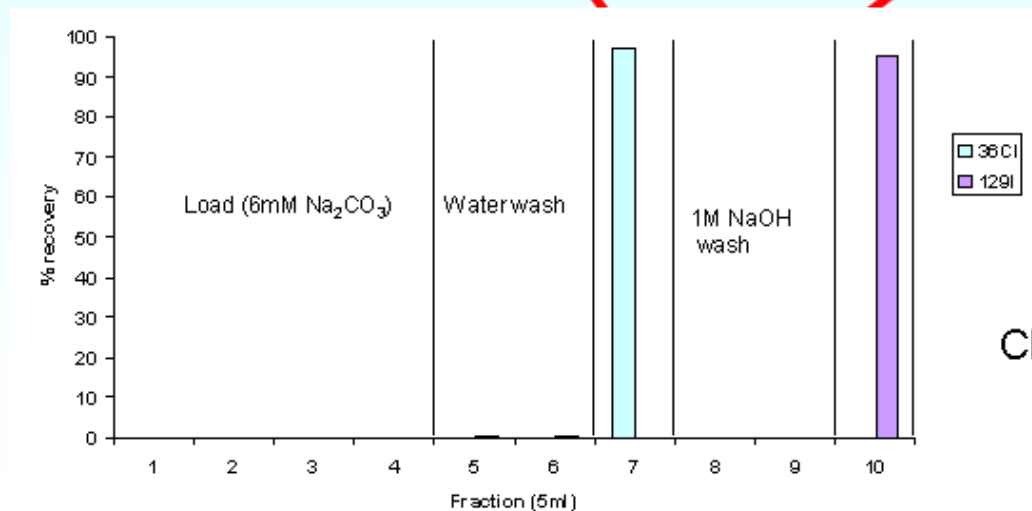
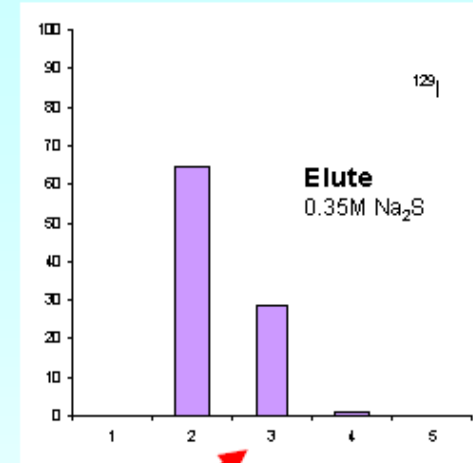
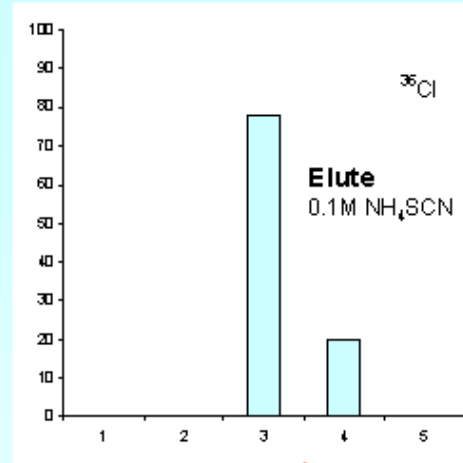
P E Warwick, A Zulauf, S Happel, I W Croudace: Determination of  $^{36}\text{Cl}$  in decommissioning samples using a Pyrolyser furnace and extraction chromatographic separations. Presentation at the 11th ERA Symposium, 16/09/2010, Chester (UK)

# Méthode avec Pyrolyseur (GAU, charge en 6 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )



# Méthode avec Pyrolyseur (GAU, charge en 6 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Separation  
from 6 mM  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



Cl recovery 98%

# Méthode avec Pyrolyseur

- Facteurs de Décontamination  $D_f$ :

	$^{36}\text{Cl}$ fraction	$^{129}\text{I}$ fraction
$^3\text{HTO}$	> 500	> 2000
$^{14}\text{CO}_3$	7	5000
$^{14}\text{C}$ modified wash	700	
$^{35}\text{S}$ modified wash	1500	1000
$^{36}\text{Cl}$		> 2000
$^{129}\text{I}$	1300	

- forts  $D_f$
- Séparation propre  $^{36}\text{Cl} / ^{129}\text{I}$
- Ajout de l'étape de rinçage avec 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permet d'avoir une fraction  $^{36}\text{Cl}$  propre
- Rendement de séparation  $^{36}\text{Cl} > 95\%$

- Résultat sur échantillon réel: résine issue du démantèlement

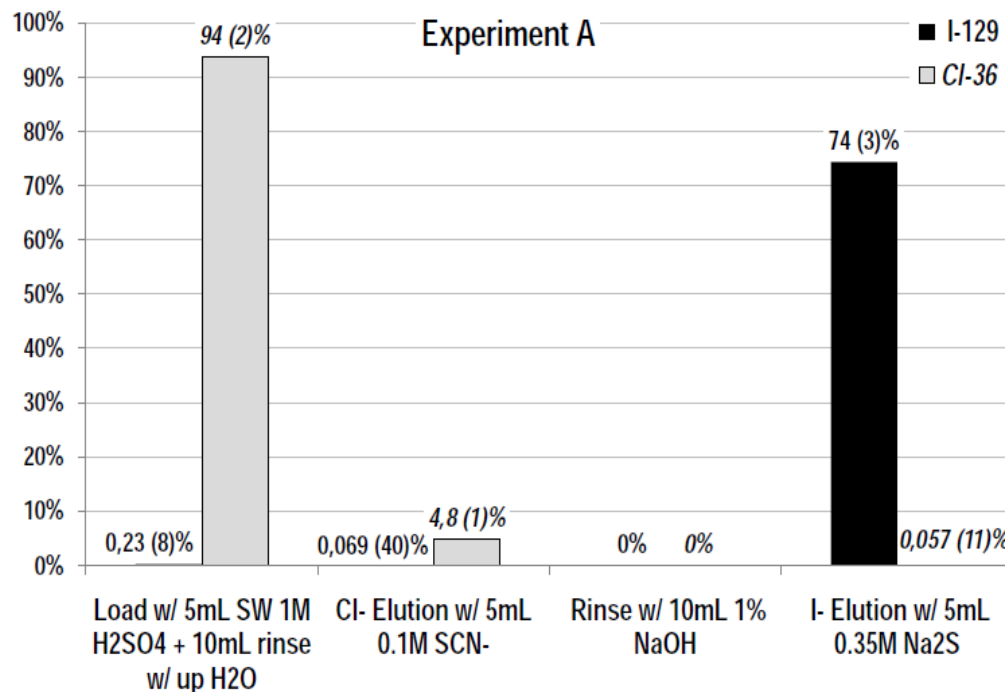
Sample type	Expected value	Measured value
Ion exchange resin	4.1 kBq	$4.3 \pm 0.1$ kBq

- concordance entre valeurs théorique et expérimentale

All Data from P. Warwick, GAU Radioanalytical, Southampton (UK)

# I-129 dans l'eau de mer

- 10 ml d'eau de mer dopée avec Cl-36 et I-129
- Séparation standard



Etude d'élution sur eau de mer dopée

- Capacité de la résine en Cl- dépassée => relargage de l'excès de Cl-
- Pas de relargage de I-129 durant la charge et les rinçages
- Elution de I- à optimiser (concentration Na<sub>2</sub>S, Volume) => R<sub>c</sub>(I-) ~ 75%
- Optimisation de la méthode pour des échantillons de plusieurs litres à 100L

# Décontamination d'effluents contenant de l'iode radioactif

C. Decamp (IRE), S. Happel: Utilization of a mixed-bed column for the removal of iodine from radioactive process waste solutions, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, online April 2013, DOI: 10.1007/s10967-013-2503-1

- Coopération avec IRE (Belgique)
- Production de Mo-99 à partir d'irradiation de cible U
- Effluents issus du process fortement actifs en iode
- Décontamination en iode avant stockage
- Effluents acides et oxydants
  - Radio-iode présent sous différents degrés d'oxydation et espèces



# Décontamination d'effluents contenant de l'iode radioactif

- Iode extrait via colonne d'alumine puis colonne à lit mélangé
- Lit mélangé
  - Résine XAD-4 pour  $I_2$
  - Résine CL activée en  $Ag^+$  pour iodures et iodates restants
- Mélange optimisé: 4g XAD-4 / 3g Résine CL (L grade)
- Débit jusqu'à  $160 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
- Rétention de l'iode : 89% - 98%
- Rétention jusqu'à 2000 GBq par colonne de 7g

# Conclusions

- Résine CL sélective pour les métaux du groupe du Pt (et Hg, Ag et Au)
  - Méthode robuste aux interférences potentielles
- Sélectivité pour  $\text{Cl}^-$  et  $\text{I}^-$  induite par la charge en  $\text{Ag}^+$
- Développement de méthodes de préconcentration, séparation et détermination de  $^{36}\text{Cl}$  et  $^{129}\text{I}$ 
  - pour  $\text{Cl}^-$  et  $\text{I}^-$
  - Utilisation d'un réducteur si besoin -  $\text{Sn(II)}$
- Mesures dans échantillons réels dopés montrent de bons résultats
  - eau, échantillons solides lixiviés ou thermiquement décomposés
- Détermination du rendement chimique par échantillon préférable
- Concentration de l'iode (p.ex. déchets de médecine nucléaire)
- Extraction de l'iode (déchets/eau de mer)