

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⁺

- Capacité en chlorure et iodure sur colonne de 2mL chargée avec 13 mg Ag⁺)
 - I: 16.3±1.6mg; Cl: 4.3 ±0.2mg
 - Accroissement de la capacité en augmentant la quantité de Ag⁺ sur la résine ou le temps de contact
- D_w des chlorures et iodures
 - Conditions d'extraction: 1M H₂SO₄
 - Conditions d'élution :
 - Chlorures: 0.01 – 0.2M SCN⁻
 - Iodures: 0.01 – 0.2M SCN⁻; 0.04 – 0.35M Na₂S
- Tests en batch

Caractérisation

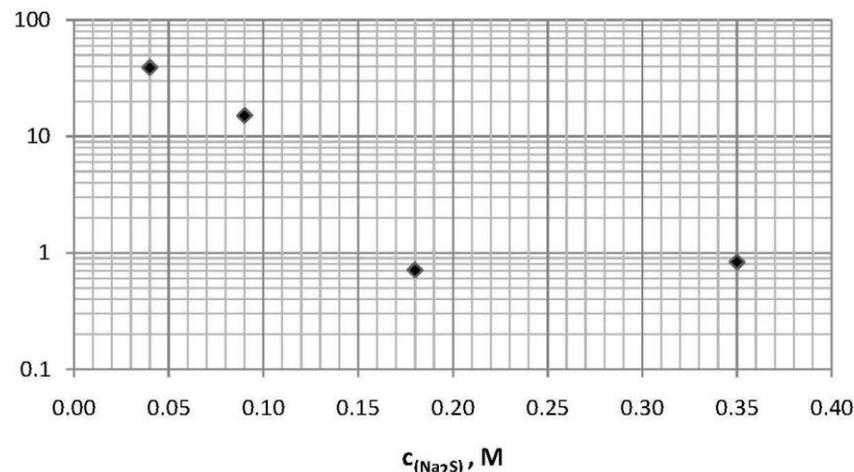
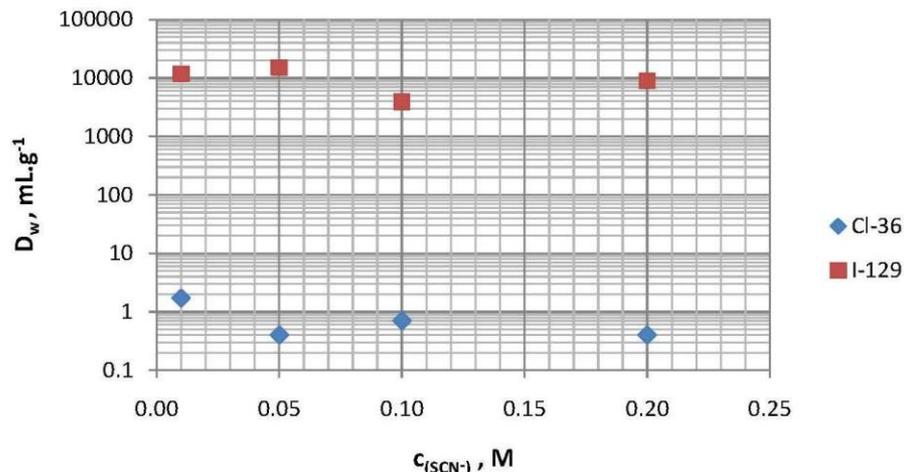
Résine CL chargée en Ag⁺

Isotope	D _w rétention
Cl-36	1600
I-129	1980

➤ chlorures et iodures fortement fixés en milieu 1M H₂SO₄

➤ iodates retenus, chlorates non retenus

Rétention dans 1M H₂SO₄



D_w des chlorures (³⁶Cl) et iodures (¹²⁹I) sur résine CL chargée en Ag⁺ à pH 7 et concentrations SCN⁻ variables

D_w des iodures (¹²⁹I) sur résine CL chargée en Ag⁺ à pH 7 et concentrations Na₂S variables

- Chlorures: faibles D_w pour toutes les [SCN⁻] testées
- Iodures: D_w > 5E+03 pour toutes les [SCN⁻] testées, faibles D_w pour [Na₂S] > 0,15M

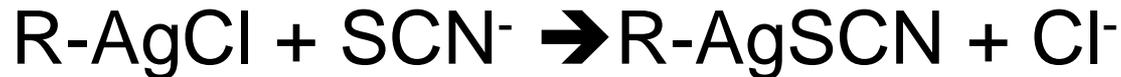
Détails des échanges sur la résine CL

- Charge de l'échantillon après activation de la résine avec Ag^+ :



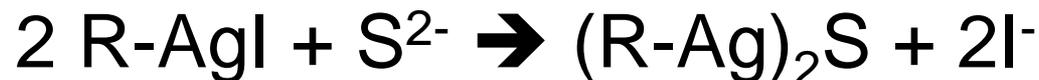
- Elution de Cl^- :

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

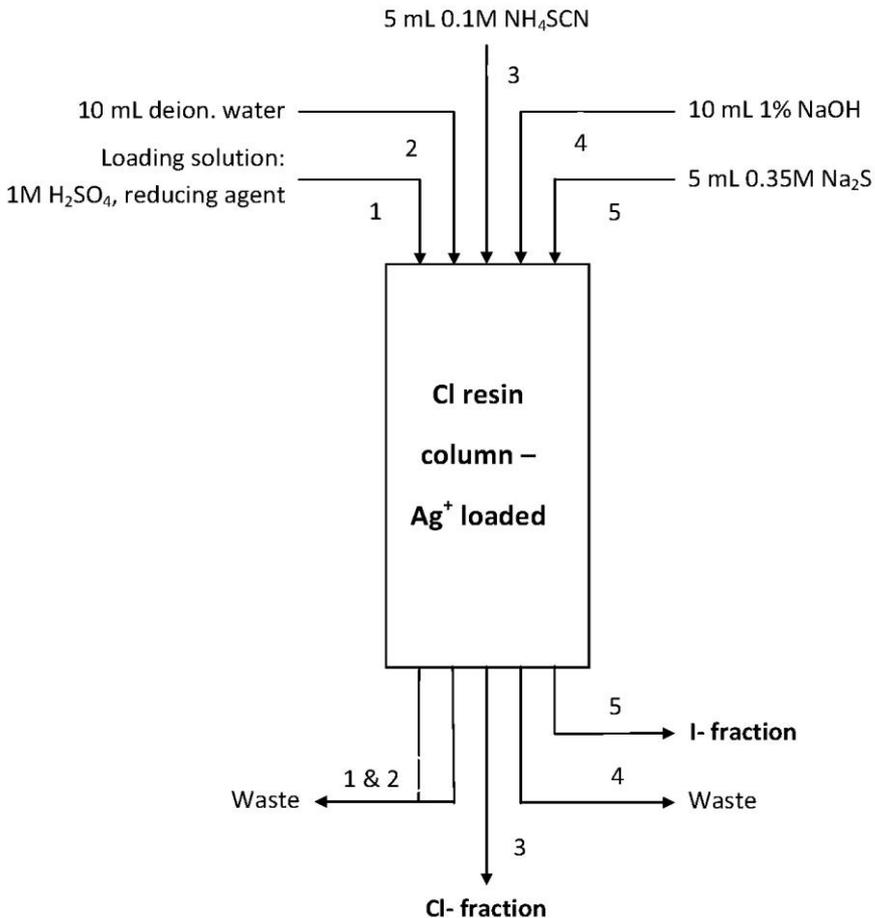


- Elution de I^- :

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



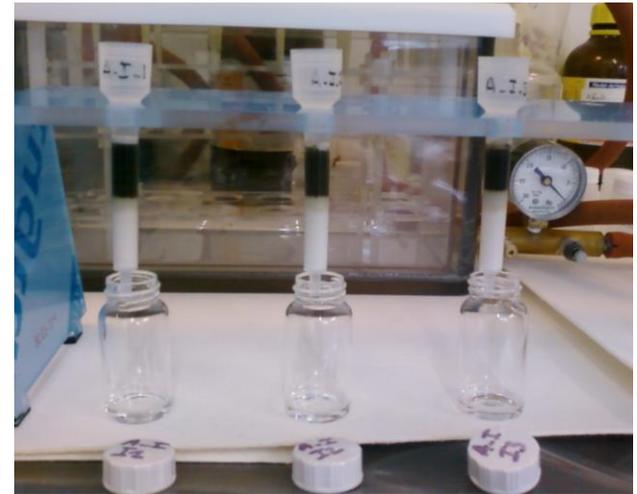
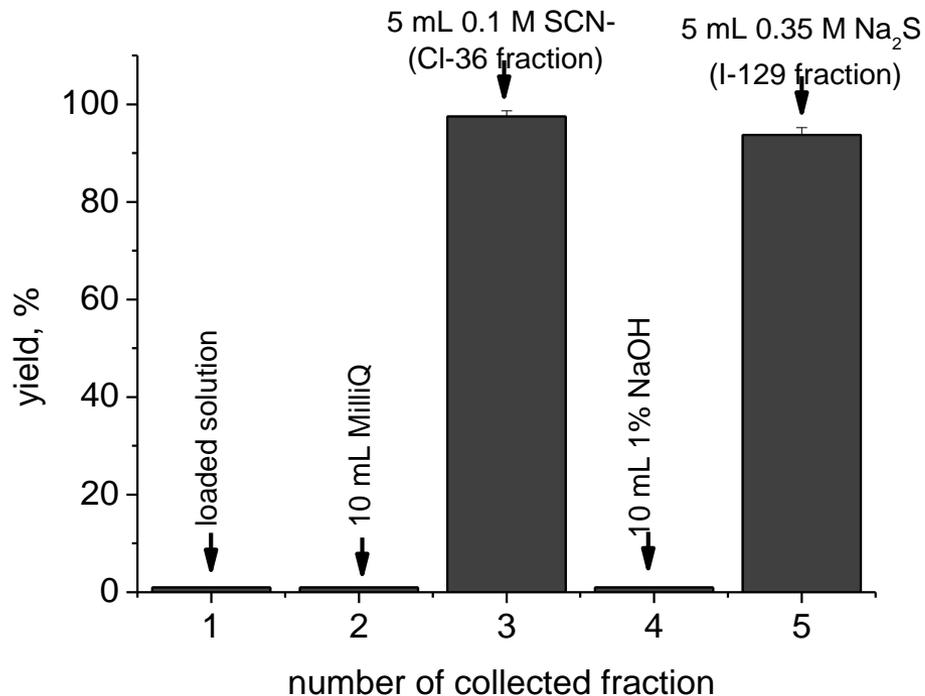
Procédure de séparation



- Charge: 1M H₂SO₄
 - des conditions de charge peu acides (H₂SO₄ ou HNO₃), neutres ou légèrement basiques sont possibles
 - Ajout d'un réducteur si besoin (p.ex. Sn(II))
- Rinçage avec 10ml H₂O
- Elution Cl⁻ avec 5ml de 0.1M SCN⁻
- Rinçage avec 10ml de 1% NaOH
 - augmente le rendement d'éluion des iodures
- Elution I⁻ avec 5ml de 0.35M Na₂S

Etude d'éluion

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



Elution de I⁻

Profil d'éluion de Cl⁻/I⁻ suivant le protocole de séparation

- Séparation ^{36}Cl / ^{129}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 SCN^- and Na_2S
- Séparation propre I^- / Cl^-

Tests I – Echantillons liquides dopés

- 50ml d'eau du robinet ajustée à 1M H₂SO₄
- 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 H₂O
- Surnageants combinés, ajustés à 1M H₂SO₄ 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 _n
	A(I-129) / Bq	U _{A(I-129)} / Bq	A(I-129) / Bq	U _{A(I-129)} / Bq		
I-129						
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
Cl-36	A(Cl-36) / Bq	U _{A(Cl-36)} / Bq	A(Cl-36) / Bq	U _{A(Cl-36)} / Bq	Bias / %	E _n
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

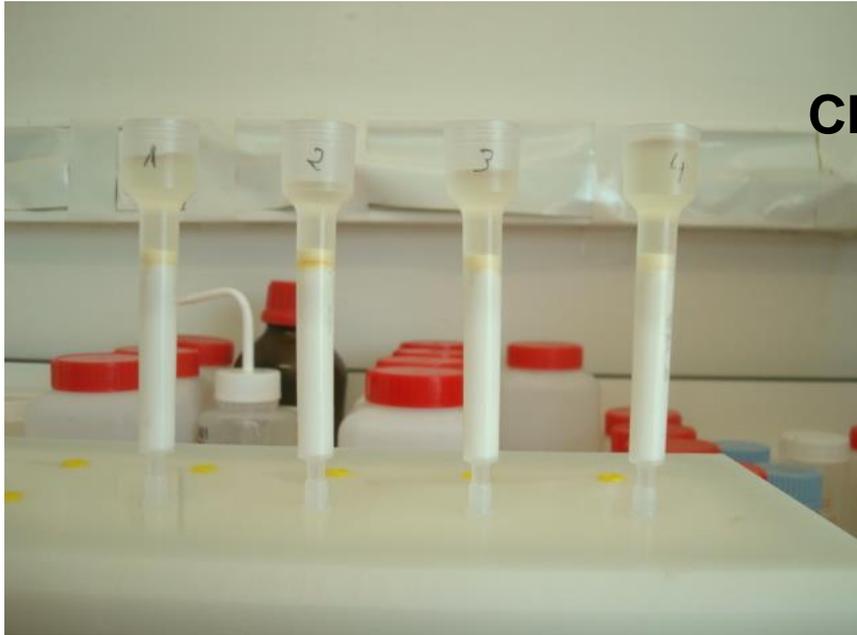
Comparaison entre activités expérimentales et de référence dans divers matrices, 3 réplicats, biais et E_n, k=2

- 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 ³⁶Cl
- Pour tout type de matrice il y a un faible biais négatif pour ¹²⁹I
 - 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}I , activités en ^{36}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 H_2SO_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

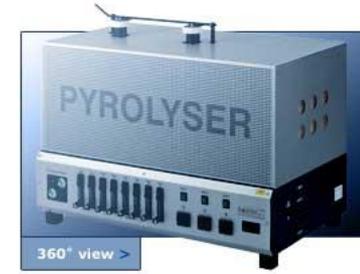
Echantillon	CI-36 Activité théorique		I-129 Activité théorique		Perkin Elmer TriCarb 3190TR/SL				Comparaison de l'activité en CI-36	
	A (Bq.L ⁻¹)	U _A (Bq.L ⁻¹)	A (Bq.L ⁻¹)	U _A (Bq.L ⁻¹)	tSIE	cpm	A CI-36 (Bq.L ⁻¹)	U _A CI-36 (Bq.L ⁻¹)	Deviation (%)	Zeta test
CI 0	Blanc	-	Blanc	-	236.3	5.22	< LOD	-	-	-
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 ¹²⁹I d'un facteur 10 n'impacte pas la récupération en ³⁶Cl

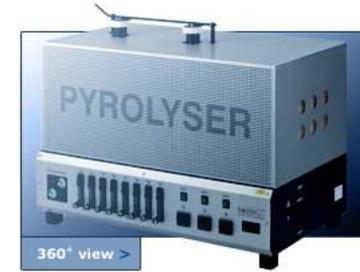
➤ Séparation CI-/I- sélective

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 H₂O)
- Produits décomposés volatiles piégés dans des bulleurs contenant solutions alcalines
 - 6 mM Na₂CO₃ (rendement > 80%)
 - Alternative: 1M NaOH (sorption quantitative)

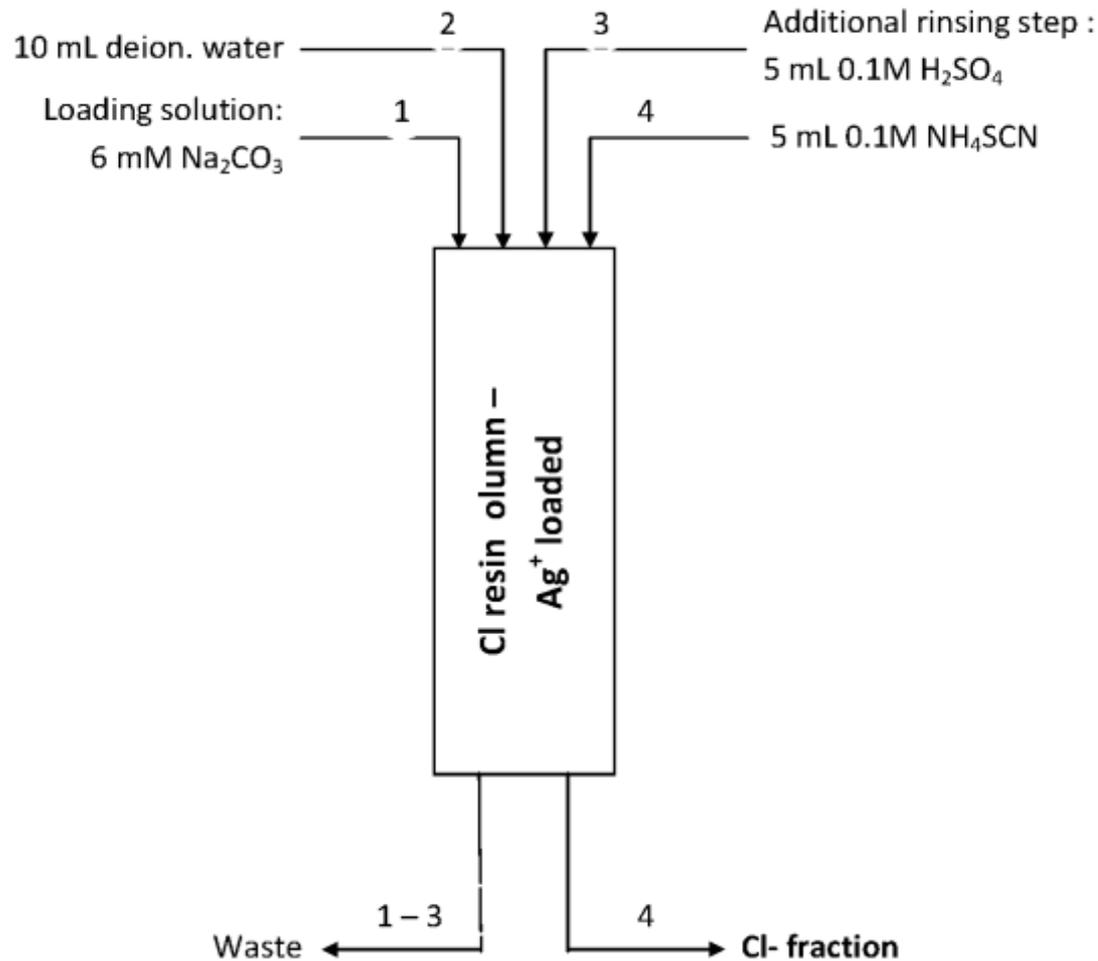
Méthode avec Pyrolyseur



- Bulleurs directement connectés au four avec connecteur verre
 - Limite/évite les pertes liées à la condensation dans la verrerie
- ^{36}Cl piégé est ensuite séparé sur Résine CL activée en Ag^+
 - Méthode de séparation standard avec charge directe de la solution issue du bulleur (6 mM Na_2CO_3) sur la résine
 - Dans ce cas, une étape supplémentaire de rinçage avec 0.1M H_2SO_4 est réalisée pour améliorer la décontamination de la fraction Cl par rapport au ^{14}C (« modified wash »)
- Méthode similaire en test pour l'iode

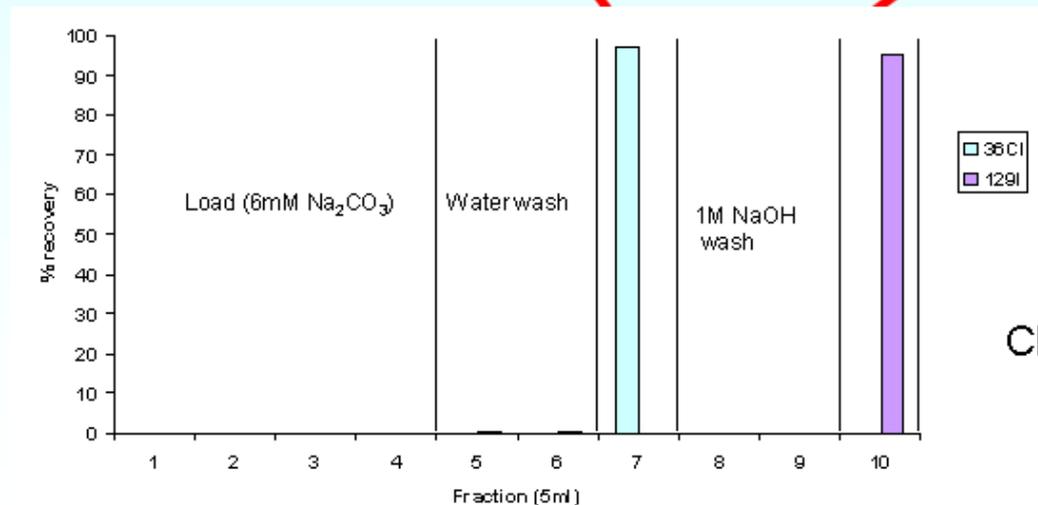
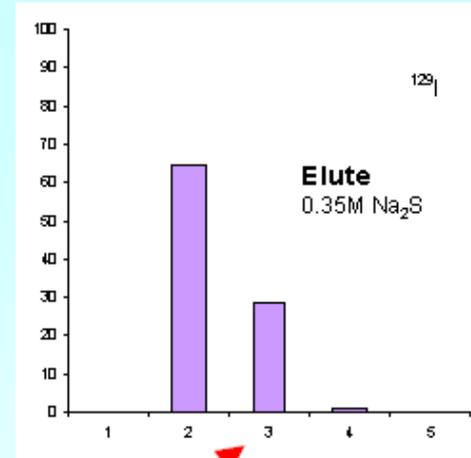
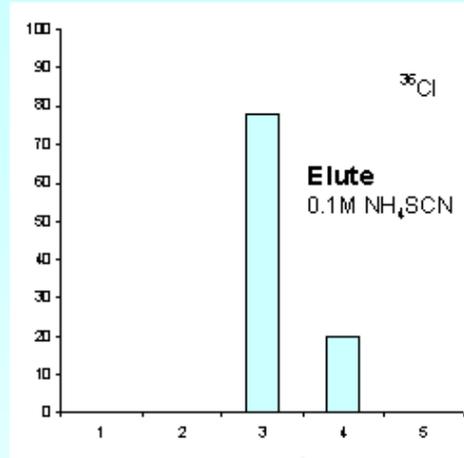
P E Warwick, A Zulauf, S Happel, I W Croudace: Determination of ^{36}Cl in decommissioning samples using a Pyrolyser furnace and extraction chromatographic separations. Presentation at the 11th ERA Symposium, 16/09/2010, Chester (UK)

Méthode avec Pyrolyseur (GAU, charge en 6 mM Na_2CO_3)



Méthode avec Pyrolyseur (GAU, charge en 6 mM Na₂CO₃)

Separation
from 6 mM
Na₂CO₃



Cl recovery 98%

Méthode avec Pyrolyseur

- Facteurs de Décontamination D_f :

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

- forts D_f
- Séparation propre $^{36}\text{Cl} / ^{129}\text{I}$
- Ajout de l'étape de rinçage avec 0.1M H_2SO_4 permet d'avoir une fraction ^{36}Cl propre
- Rendement de séparation $^{36}\text{Cl} > 95\%$

- Résultat sur échantillon réel: résine issue du démantèlement

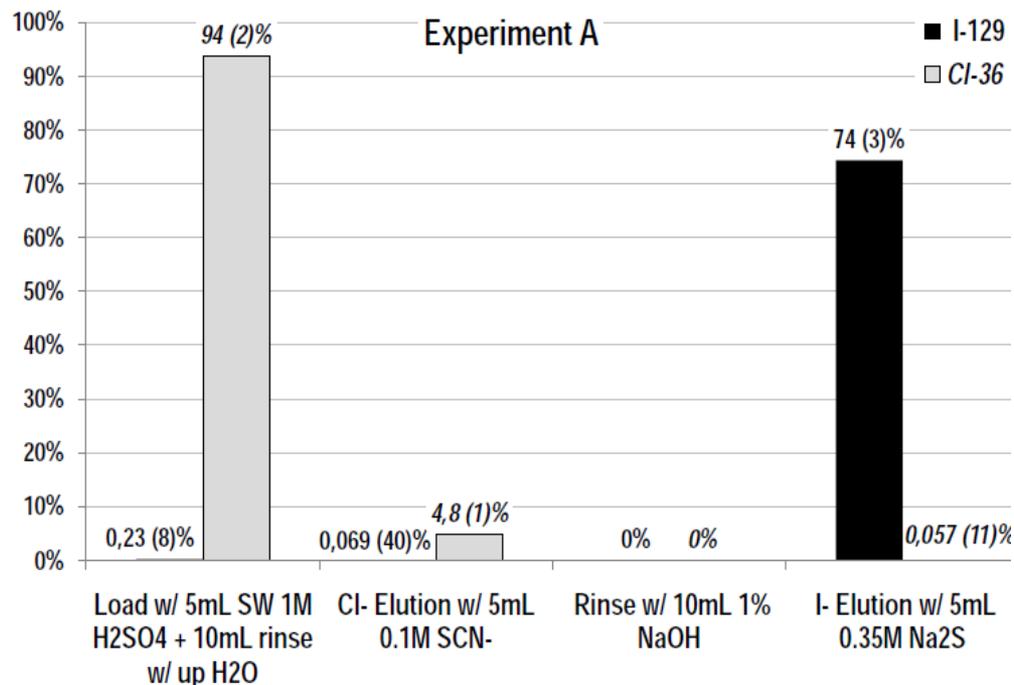
Sample type	Expected value	Measured value
Ion exchange resin	4.1 kBq	4.3 ± 0.1 kBq

- 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 Na₂S, Volume)=> R_c(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 Cl^- et I^- induite par la charge en Ag^+
- Développement de méthodes de préconcentration, séparation et détermination de ^{36}Cl et ^{129}I
 - pour Cl^- et I^-
 - Utilisation d'un réducteur si besoin - 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)