



HAL
open science

Développement de polymères à empreintes ioniques pour l'étude de la migration des contaminants radioactifs (^{226}Ra , ^{137}Cs) dans l'environnement

Marine Boudias, Na Astou Fall, Alkiviadis Gourgiotis, Charlotte Cazala, Valérie Pichon, Nathalie Delaunay

► To cite this version:

Marine Boudias, Na Astou Fall, Alkiviadis Gourgiotis, Charlotte Cazala, Valérie Pichon, et al.. Développement de polymères à empreintes ioniques pour l'étude de la migration des contaminants radioactifs (^{226}Ra , ^{137}Cs) dans l'environnement. 13ème Congrès de l'Association Francophone des Sciences Séparatives SEP 2019, Mar 2019, PARIS, France. 2019. <hal-03427115>

HAL Id: hal-03427115

<https://hal.science/hal-03427115v1>

Submitted on 12 Nov 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Copyright - All rights reserved

Développement de polymères à empreintes ioniques pour l'étude de la migration des contaminants radioactifs (^{137}Cs , ^{226}Ra) dans l'environnement

Marine Boudias^{1,2}, Na Astou Fall^{1,2}, Alkiviadis Gourgiotis², Charlotte Cazala², Valérie Pichon^{1,3}, Nathalie Delaunay¹

¹Laboratoire des Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation, UMR 8231 CBI CNRS - ESPCI Paris, PSL University, Paris, France

²Laboratoire sur le devenir des pollutions des sites radioactifs, Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, Fontenay-aux-Roses, France

³Sorbonne Université, Paris, France



Résumé

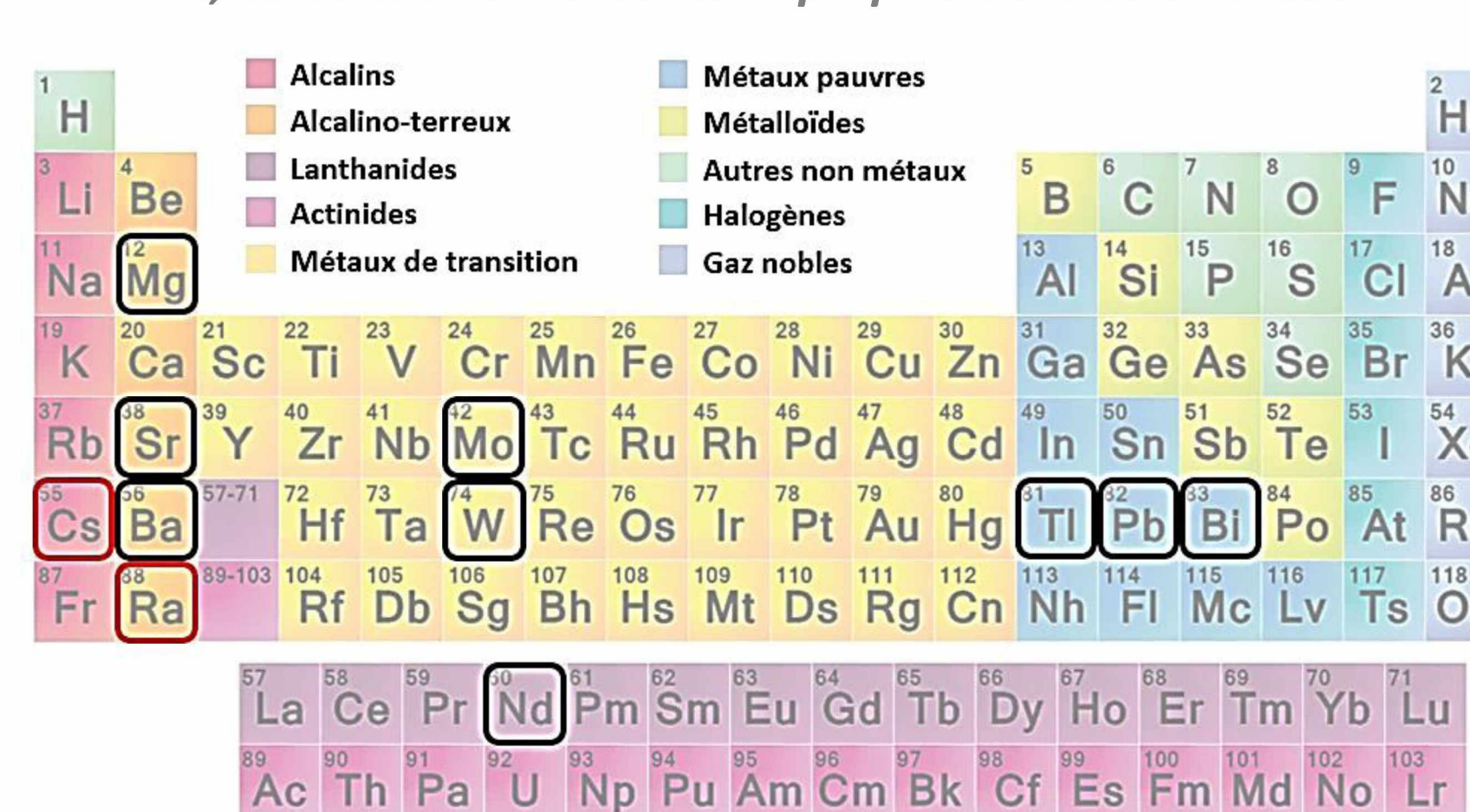
Le Césium-137 et le Radium-226 sont deux radionucléides au centre de la **surveillance radiologique de l'environnement**. En raison de leurs propriétés chimiques similaires à celles du calcium et du potassium, ils sont susceptibles d'**augmenter la dose interne** et d'induire des **modifications sur l'organisme**. Il est donc primordial de mieux comprendre les **processus responsables du transport** de ces radionucléides dans l'environnement. Cependant, la quantification dans les **zones de transport** (ex : eaux porales...) comporte de nombreux **défis** : faibles volumes d'échantillons (<10 mL), matrices complexes et concentrations inférieures aux limites de détection instrumentales. Indépendamment de la technique d'analyse utilisée (radiométrie ou spectrométrie de masse), les méthodes de **traitement de l'échantillon** conventionnelles sont souvent multi-étapes, chronophages et **pas assez sélectives**. L'objectif de ce travail est donc de développer de nouveaux supports d'extraction présentant une **grande sélectivité** pour ces deux radionucléides, afin de permettre leur analyse par **spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)**. Dans ce but, la synthèse de **polymères à empreintes ioniques (IIP)** a pour la première fois été expérimentée pour l'extraction et la préconcentration du Cs-137 et du Ra-226.

1. ^{137}Cs & ^{226}Ra

1 Sources de libération

Tableau périodique des éléments

Ra, Cs et autres éléments impliqués dans cette étude



^{137}Cs

→ Essais nucléaires : 1×10^{18} Bq

→ Accidents nucléaires :

Tchernobyl : $8,5 \times 10^{16}$ Bq

Fukushima : 1×10^{16} Bq

→ Centrales nucléaires : $\sim 10^{12}$ Bq

Radionucléide artificiel

Produit de fission de l'U-235

^{226}Ra

→ Exploitation minière d'uranium

→ Industrie du phosphate

→ Industrie du charbon

→ Extraction du gaz de schiste

Radionucléide naturel

Produit de filiation de l'U-238

2 Méthode de quantification

➤ Spectrométrie de masse à plasma par couplage inductif (ICP-MS)

AVANTAGES

- ✓ Sensible (ng/L)
- ✓ Faible volume d'échantillon requis
- ✓ Temps d'analyse court
- ✓ Technique multi-élémentaire
- ✓ Mesure de ratio isotopiques

INCONVENIENTS

- ✗ Coût de l'équipement
- ✗ Effets de matrice
- ✗ Interférences :

- Isobariques

$^{137}\text{Cs}^+ \rightarrow ^{137}\text{Ba}^+$

- Polyatomiques

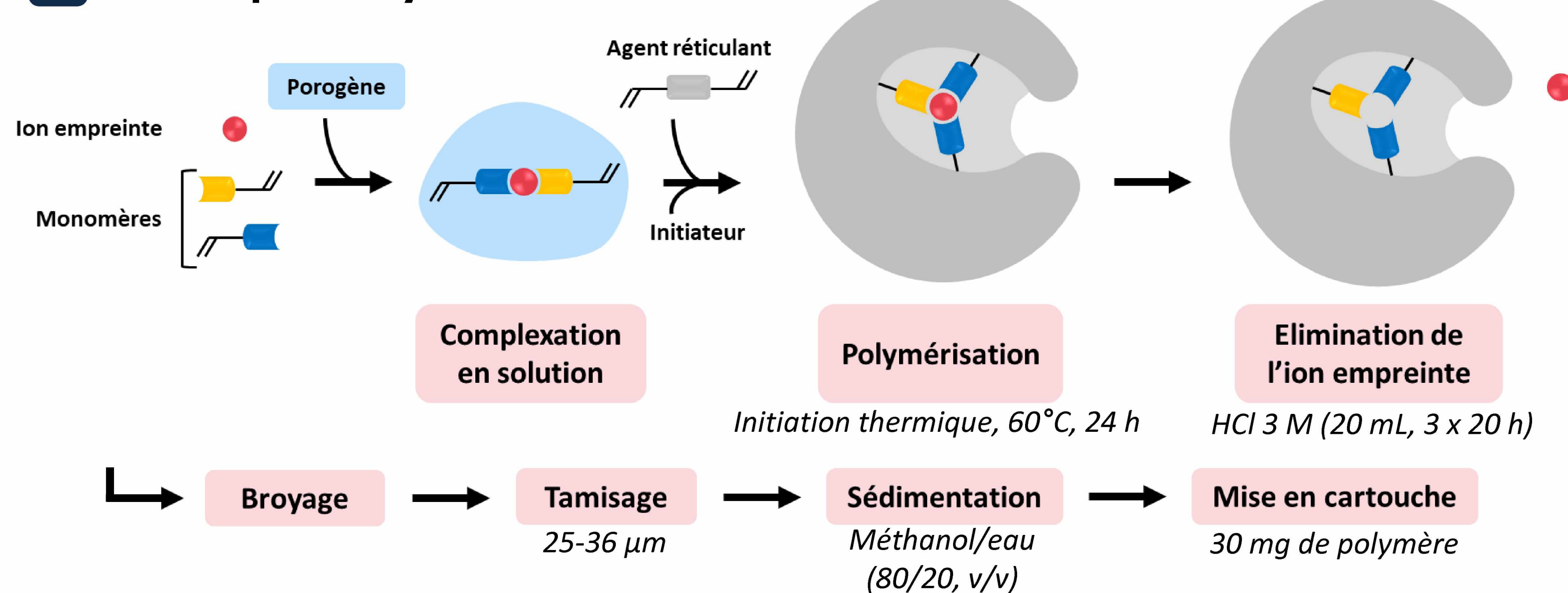
$^{137}\text{Cs}^+ \rightarrow ^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$, $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$...

$^{226}\text{Ra}^+ \rightarrow ^{88}\text{Sr}^{138}\text{La}^+$, $^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$...

→ Besoin d'une technique de **traitement de l'échantillon sélective**

2. Synthèse des IIP

1 Principe de synthèse



- Cavités complémentaires à l'empreinte en **taille, forme** et **groupements complexants**
 - En parallèle : synthèse d'un **support non imprimé (NIP)**, sans ion empreinte

2 Conditions de synthèse

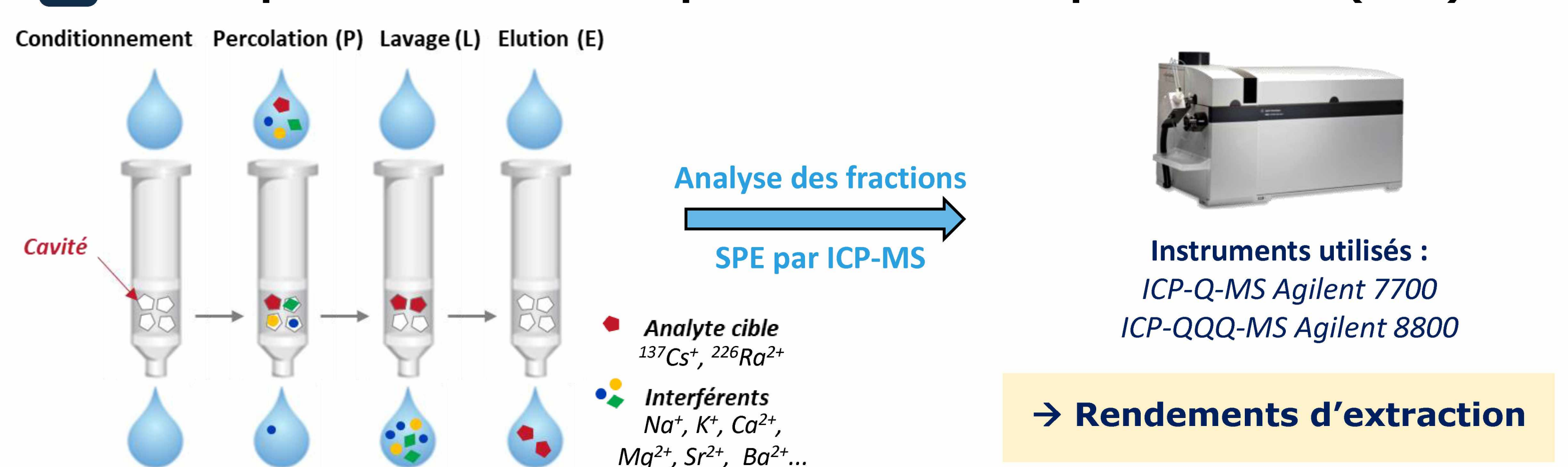
Nom IIP	Ion empreinte	Monomère	Agent réticulant	Porogène
Ba-MAA	$^{138}\text{Ba}^{2+}$	MAA	Éthylène glycol diméthacrylate	ACN/DMSO
Cs-MAA	$^{133}\text{Cs}^+$			
Cs-MAA/HEMA		MAA/HEMA		

Polymérisation (60°C, 24 h), initiateur (azobisisobutyronitrile)

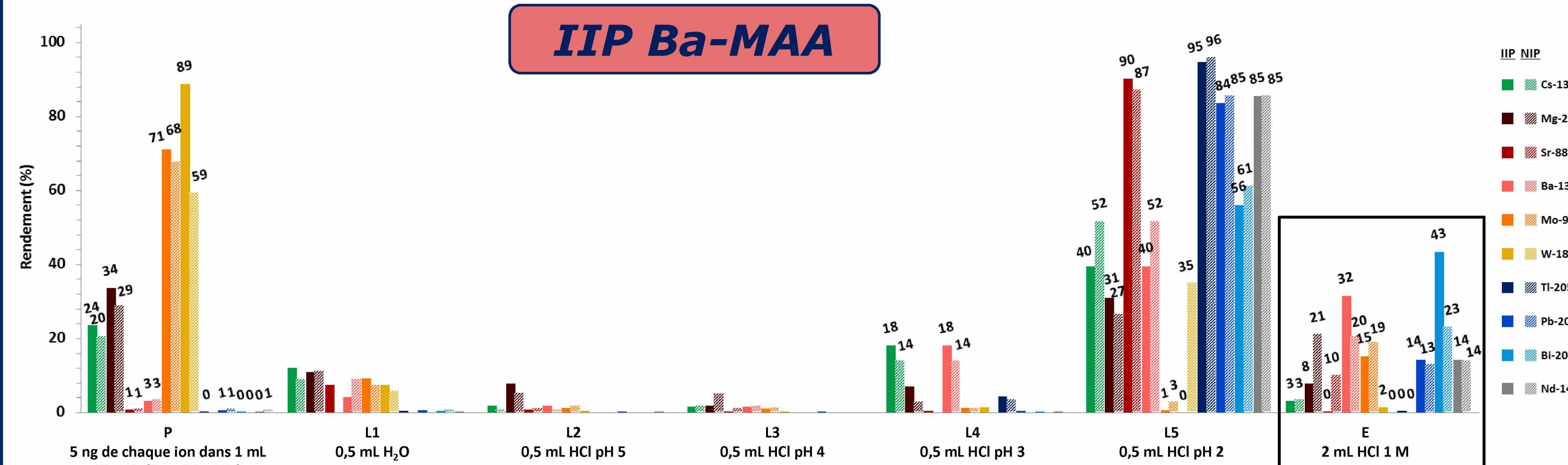
- Ions empreintes : **éléments stables, voisins dans le tableau périodique** car synthèses dans un laboratoire non habilité à manipuler des sources radioactives

3. Caractérisation des IIP

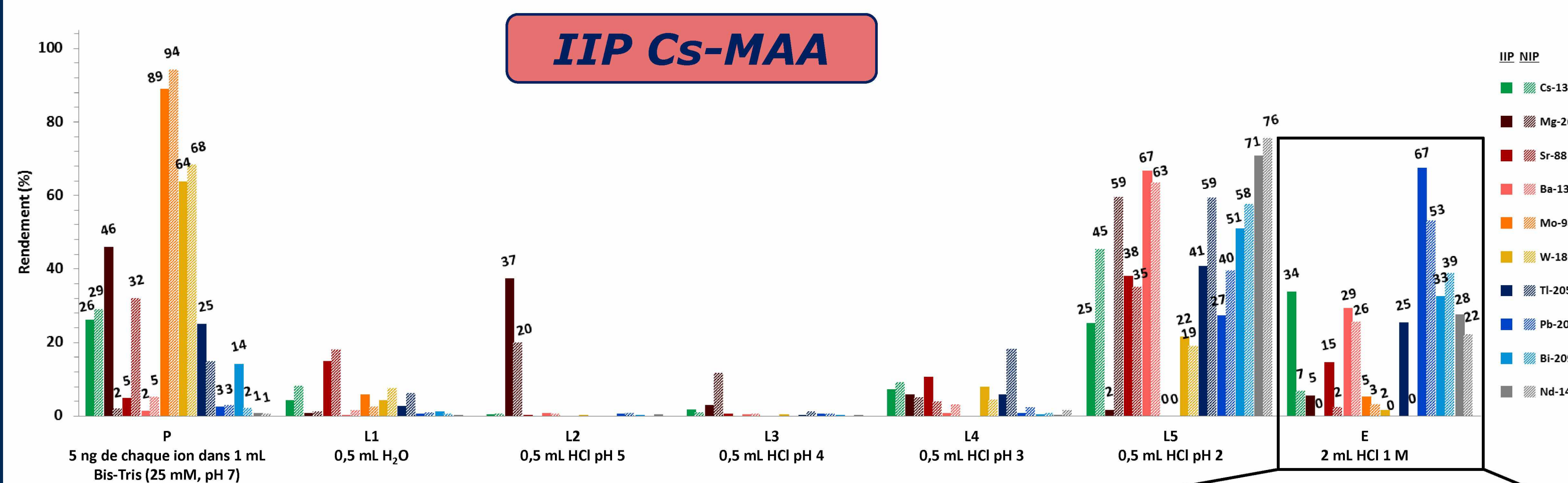
1 Principe : caractérisation par extraction sur phase solide (SPE)



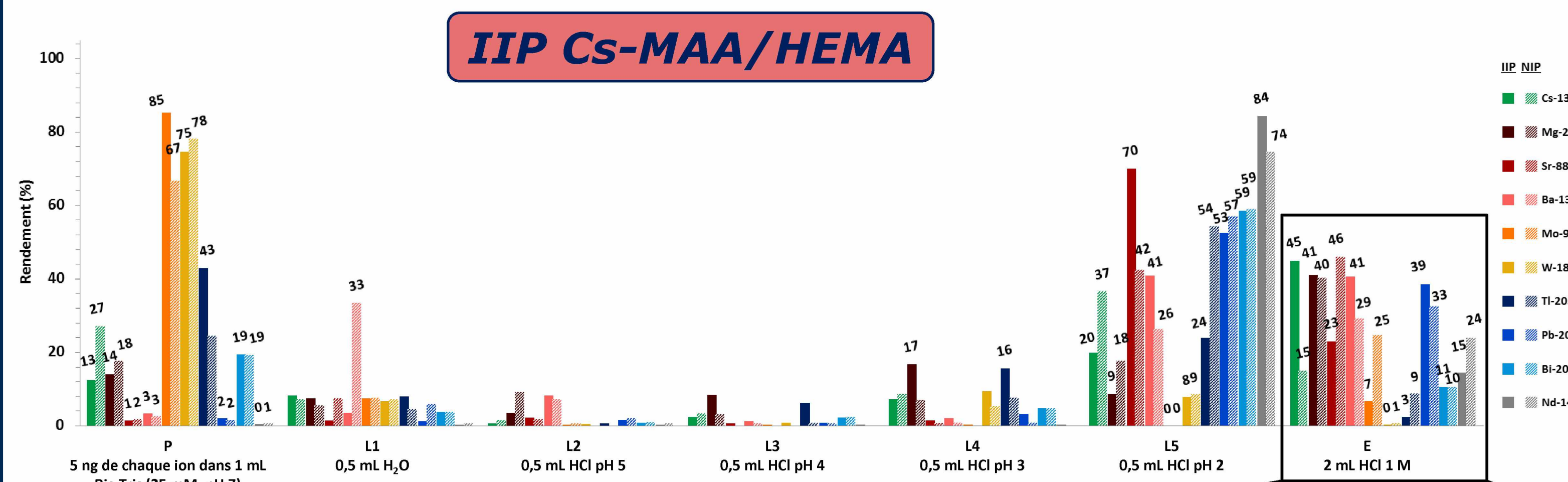
2 Résultats



- Lavage à pH 2 → majeure partie des **interférents éliminés**
- **Ba retenu** mais **faible sélectivité** IIP/NIP (12% d'écart)
- **Pas de rétention, ni de sélectivité** pour **Cs, Mg, Sr** (voisins dans la classification périodique) ni pour **Mo, W, Ti, Pb** et **Nd**
- **Rétention et sélectivité** pour **Bi** → source potentielle de l'**interférence** polyatomique $^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$



- Lavage à pH 2 → majeure partie des **interférents éliminés**
- **Cs retenu** et **meilleure sélectivité** IIP/NIP (27% d'écart)
- **Ba** est le seul alcalino-terreux **retenu** mais **aucune sélectivité** IIP/NIP → rétention par **interactions non spécifiques**
- **Mo** et **W** **non retenus**. **Bi** et **Nd** **retenus** mais **aucune sélectivité**.
- **Pb** **retenu** mais **faible sélectivité** IIP/NIP (14% d'écart)



- Lavage à pH 2 → **élimine une partie** des interférents (Sr, Bi, Nd)
- **Cs retenu** et **meilleure sélectivité** IIP/NIP (30% d'écart)
- **Mg, Ba** et **Pb** **fortement retenus** jusqu'à l'éluion mais **aucune sélectivité** IIP/NIP
- **Mo, W** et **Ti** **non retenus**. **Bi** et **Nd** **retenus** mais **aucune sélectivité**.

➔ **Poursuivre l'optimisation du protocole SPE, en particulier l'étape de lavage, pour améliorer la sélectivité**

Conclusion et perspectives

La caractérisation par SPE des IIP synthétisés a montré un **potentiel de rétention** pour les ions empreintes. Une **première optimisation de l'étape de lavage** en présence d'éléments interférents, a permis de mettre en évidence la sélectivité des IIP par rapport aux NIP, avec des écarts de rendements d'extraction compris entre **12 et 30% pour les ions empreintes**. Les IIP à base de MAA seul présentent à ce stade les **meilleures performances** en termes de rétention et de sélectivité. Dans la **continuité de cette étude**, une optimisation plus poussée de l'étape de lavage, notamment en ajustant le pH à 0,1 près entre pH 3 et pH 2, devrait permettre d'**améliorer la sélectivité**. De **nouvelles synthèses** pourront également être réalisées, en modifiant la **nature des réactifs**, notamment monomère, agent réticulant et ion empreinte, afin d'étudier leur influence sur la sélectivité. Il conviendra ensuite d'évaluer les performances de ces supports (rendements, capacité, volume de fin de fixation) en présence des analytes cibles **Cs-137** et **Ra-226**, en milieu pur et pour des **échantillons réels**.