

Résine TBP

Résultats présentés obtenus par
C. Dirks (Université Marburg),
E. Szeles (Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences),
N. Vajda (Radanal Kft)

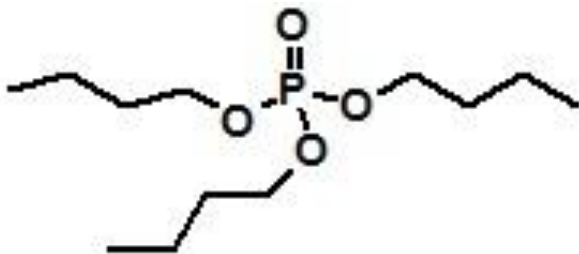
Sommaire

- Pourquoi une résine TBP?
- Caractérisation de la résine
- Applications
- Conclusions

Pourquoi une Résine TBP?

➤ TBP

- Extraction liquide-liquide dans le procès PUREX pour la séparation des actinides/lanthanides
- Utilisation de la résine TRU (composée en partie de TBP) pour la séparation/purification de l'étain en géologie/archéologie
 - => Elimination de la matrice et des interférences isobares
- Séparation Sn-117m pour utilisation en médecine nucléaire
 - => tests sur séparation Sn/Cd/Sb
- Détermination des isotopes d'étain de période longue dans des déchets radioactifs



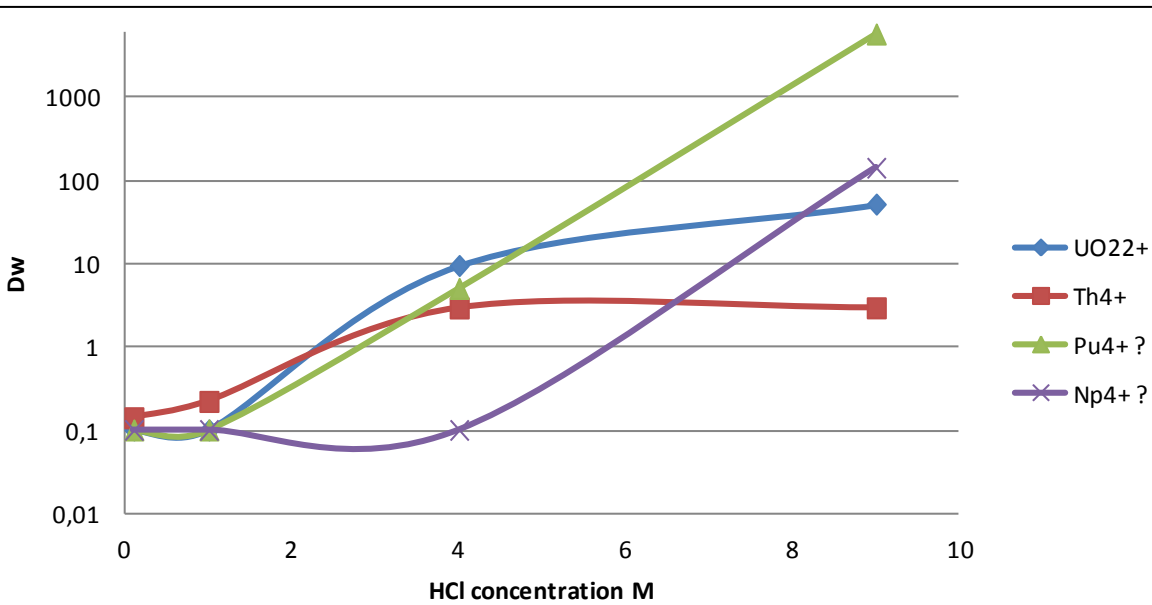
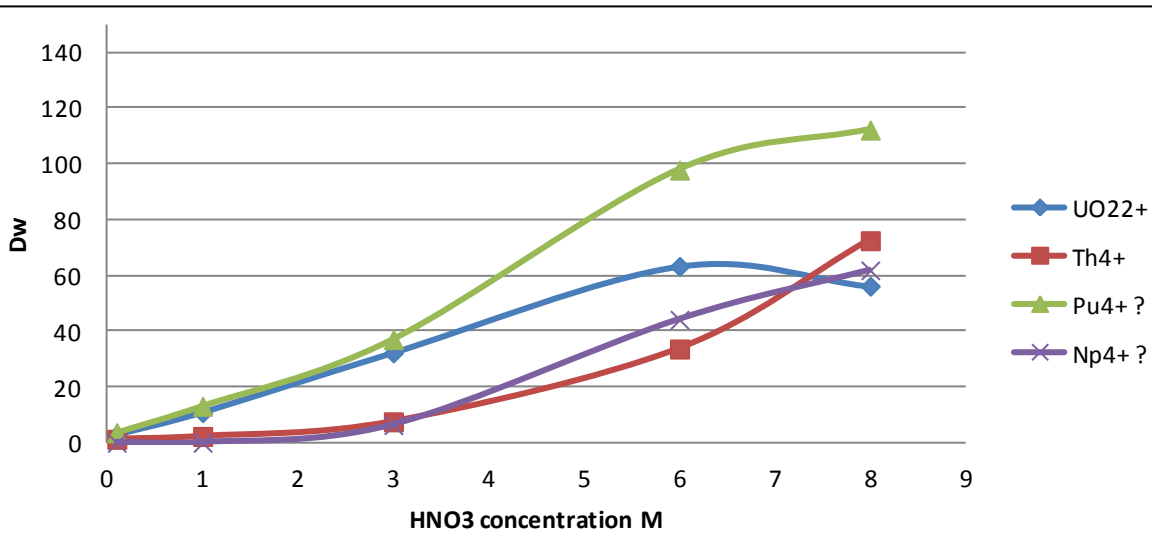
TBP (Tributyl Phosphate)

Caractérisation de la résine

- Détermination du coefficient de partage D_w pour divers éléments
 - Solutions multi-élémentaire dans HCl et HNO_3
 - 10 $\mu\text{g/mL}$ de chaque élément suivant : Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr^{3+} , Cs, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, V, Zr
 - 10 $\mu\text{g/mL}$ de chaque élément suivant : B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr
 - Traceurs of Pu(IV), Np(IV), Th(IV) and U(VI)
 - 50mg de résine en contact avec 1,3 ou 1,5mL de solution au moins 1h
 - Centrifugation et filtration
 - Dilution avec H_2O pour mesure ICP-MS (solution multi-élémentaire), évaporation et dilution dans 0.1M HNO_3 pour mesure en scintillation liquide (Pu, Np, Th, et U)
 - Mesure par ICP-MS pour solution multi-élémentaire et par scintillation liquide pour Pu et U (20 minutes de comptage)

Caractérisation de la résine

➤ Résultats sur les actinides en milieu HNO₃ et HCl

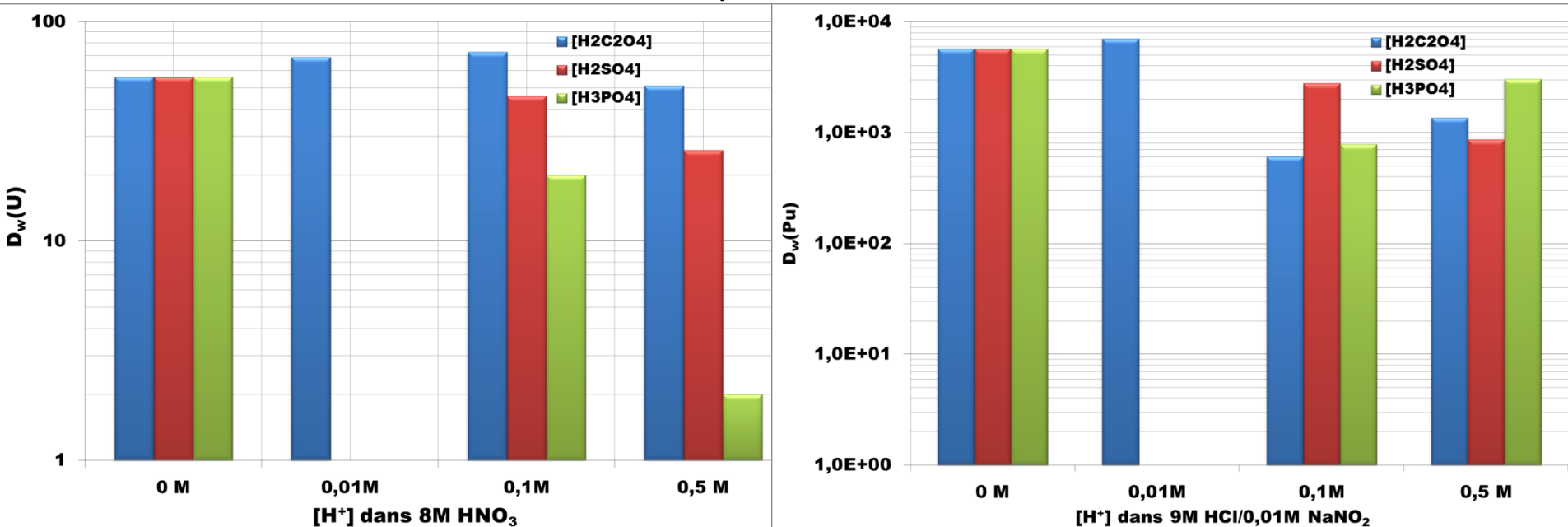


- D_w Pu > 100 dans HNO₃/HCl 6M et plus,
- D_w U < 100 quelque soit la concentration en acide

Résultats présentés en accord avec N. Vajda

Caractérisation de la résine

➤ Résultats: interférences anioniques



➤ U dans 8M HNO_3 :

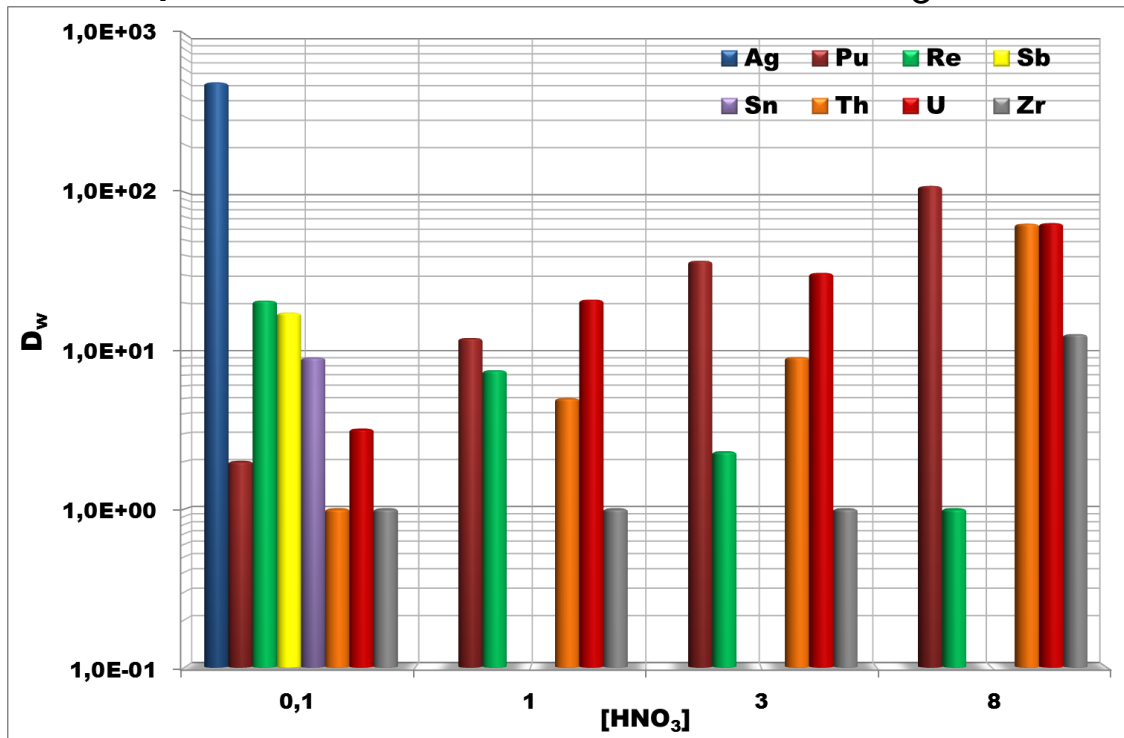
➤ Pas/peu d'interférences des oxalates, interférences des sulfates et des phosphates sur la fixation de U

➤ Pu dans 9M $HCl/0,01M NaNO_2$:

➤ Interférences des sels, mais $D_w(Pu) > 500 \Rightarrow$ pas/peu d'incidence sur la rétention de Pu

Caractérisation de la résine

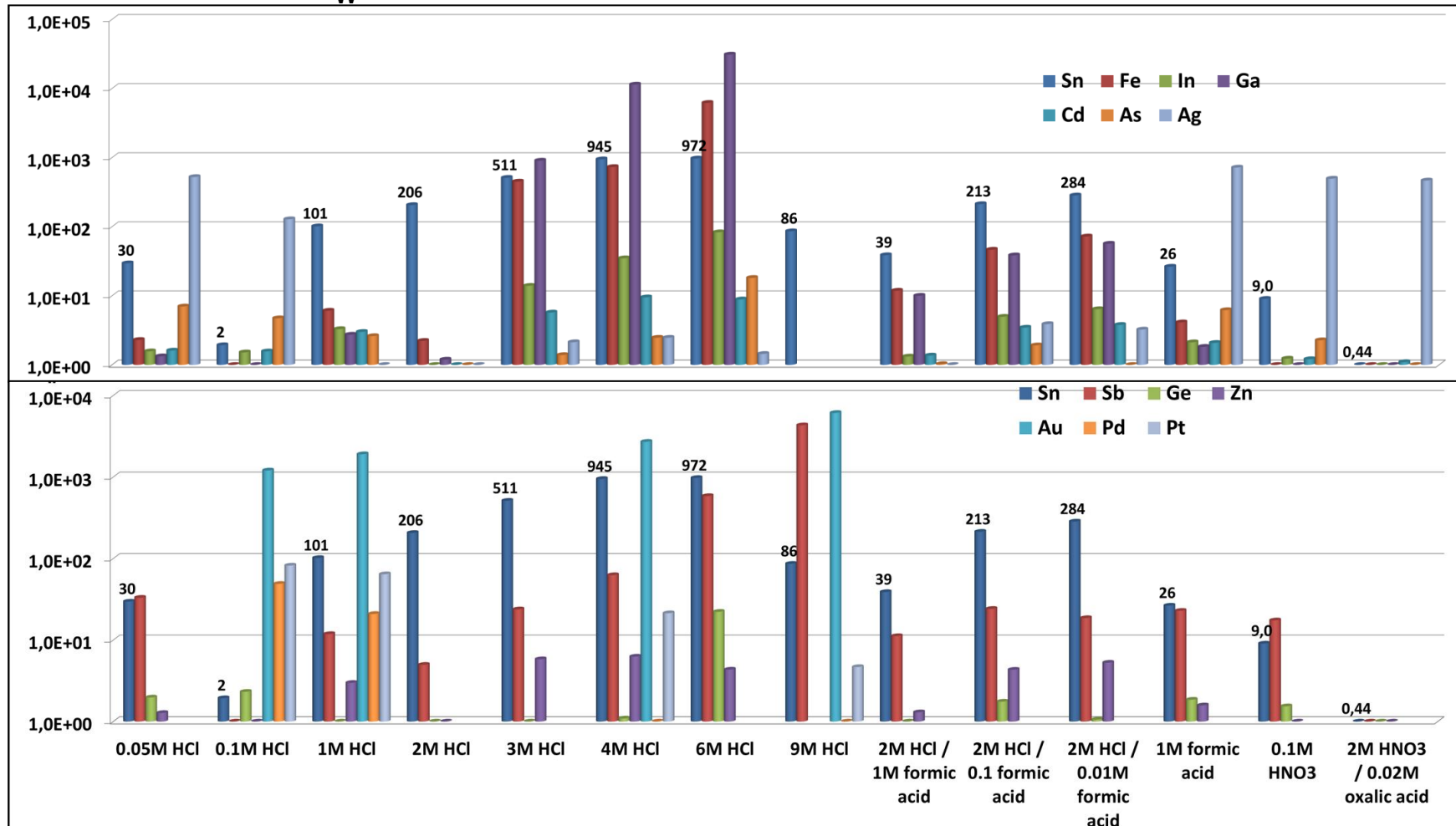
- Résultats en milieu HNO_3 : seuls les éléments présentant des $D_w > 10$ sur les concentrations étudiées sont présentés
 - $D_w(\text{Ag}) \sim 500$ dans HNO_3 0,1M et $D_w(\text{Pu}) \sim 100$ dans HNO_3 8M. Pour les autres éléments étudiés pas ou peu d'affinité pour la résine en milieu HNO_3 .



Résultats obtenus par C. Dirks (Université Marburg), E. Szeles (Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences), N. Vajda (Radanal Kft)

Caractérisation de la résine

➤ Résultats: D_w d'autres éléments dans différents milieux



Résultats obtenus par C. Dirks (Université Marburg) et E. Szeles (HASII)

Caractérisation de la résine

➤ Détermination de la capacité en U

- Tests en Batch
- 50mg Résine au contact avec un solution 8M HNO₃ contenant U naturel
- Filtration, évaporation, dissolution dans 0.1M HNO₃, mélange avec cocktail de scintillation (ProSafe+)
- Mesure par scintillation liquide

➤ Résultats:

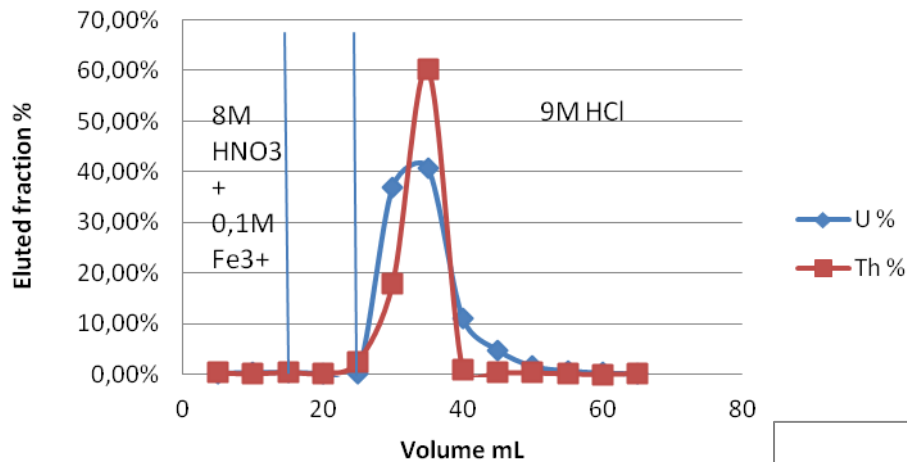
- capacité =71-76 mg U/g résine sèche dans 8M HNO₃
 - comparable (bien qu'inférieure) à la capacité en U de la résine UTEVA

Etude d'éluotion

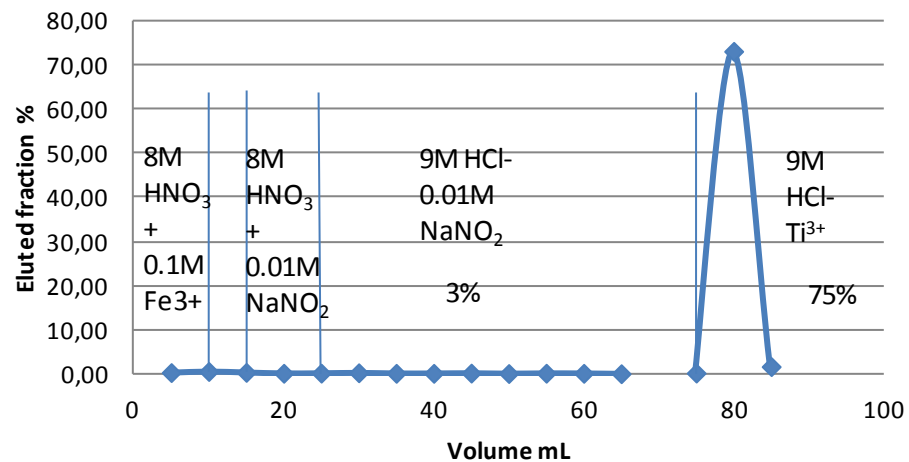
- Colonnes de 2mL (résine TBP – 0,70g résine- débit gravitaire)
- Traceurs Pu-239 (Pu(IV)), U-233 et Th-230
- Présence de Fe(III)
- Collecte des éluats
- Evaporation + dissolution du résidu dans 0.1M HNO₃
- Mélange avec cocktail de scintillation (ProSafe+)
- Procédure:
 - Conditionnement: 10 mL 8M HNO₃+0.01M NaNO₂,
 - Charge: ~ 10 mL,
 - Rinçages: 2 x 8M HNO₃+0.01M NaNO₂,
 - Elution Th: 10 mL 9M HCl+0.01M NaNO₂,
 - Elution Th+U: 30 mL 9M HCl+0.01M NaNO₂,
 - Elution Pu: 20 mL 1M HCl

Etude d'élution

Separation of U and Th on TBP resin



Separation of Pu from actinides on TBP resin



Application I

➤ Séparation de Pu dans eau du robinet

➤ Prêt-traitement:

- 300-500mL d'eau acidifiés avec 2,5mL avec HNO₃ conc. à 1M et surchargés avec Pu-239, Am-241, Th-230, U-233 (2Bq)
- 0,5g de sels de Mohr
- 100μL N₂H₄ (réduction Fe)
- Chauffage sous agitation pendant 1h
- Précipitation de Fe(OH)₂ avec 2,5mL NH₃ 25% (pH 7)
- Chauffage, repos une nuit
- Filtration 0,45μm
- Dissolution dans HCl 8M
- Evaporation, reprise avec 3x1mL HNO₃ 65%
- 350μL N₂H₄ + 1 goutte HNO₃ 65% (Test SNC: Fe²⁺)
- 1,5mL HNO₃ 65% => 4M, porter à ébullition (N₂H₄ se décompose à l'ajout de 1 goutte HNO₃ 65%) laisser revenir à T° ambiante
- Ajout de NaNO₂ et HNO₃ 65% => 10mL 8M HNO₃-0,1M NaNO₂.

Application I

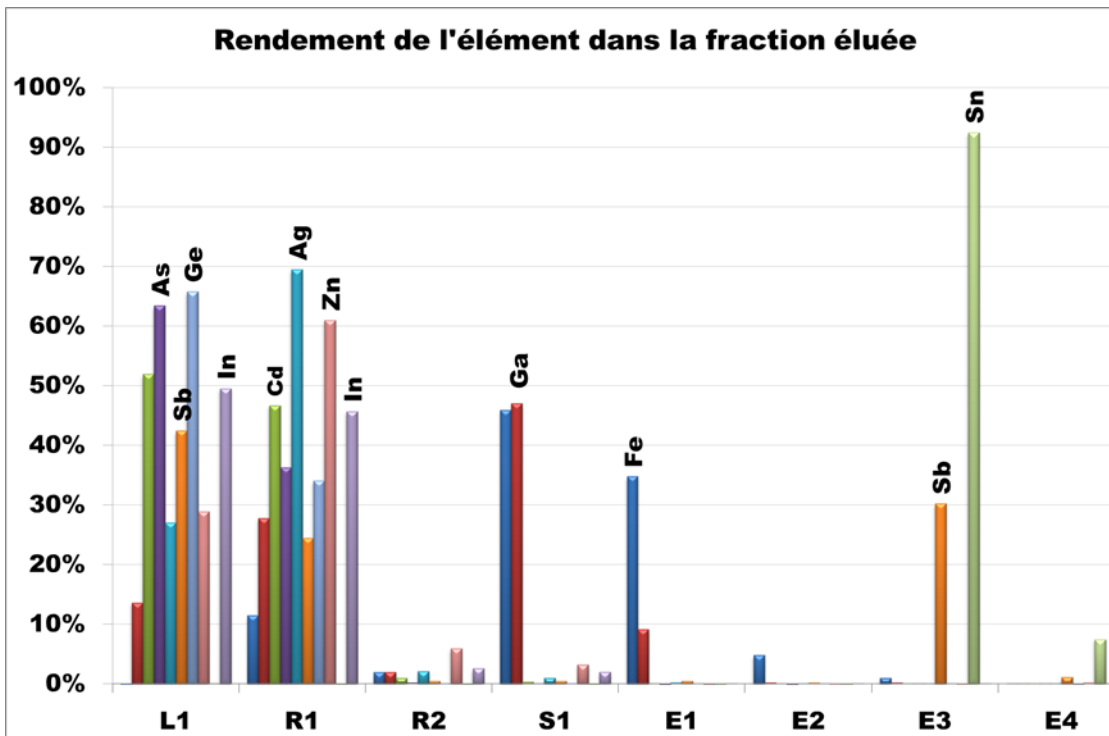
- Séparation de Pu dans eau du robinet
- Résultats :
 - Rendement chimique de Pu ~ 69%.
 - Des traces de $^{239,240}\text{Pu}$ ont été détectées dans l'eau du robinet du labo de radiochimie: 0.0081 Bq/échantillon équivalent à 0.027 Bq/L.
 - La contamination maximum en U de la source Pu est de 1.4%. Pas de contamination détectée de la source en Am et Th.
 - La procédure est réalisée en 1 jour.

Application I

- Limitations de la procédure:
 - Le volume de la solution de charge ne doit pas excéder 20 mL compte-tenu de la valeur de $D_w(\text{Pu})$ dans HNO_3 8M.
 - Les échantillons chargés en Fe (plus de 2 g) et/ou de volume plus importants (>1-2 g de sol) ne peuvent probablement pas passer sur des colonnes de 2mL.
 - L'ajustement du degré d'oxydation à Pu(IV) est chronophage

Application II

- Séparation du Sn:
- Basées sur les coefficients de distribution obtenus lors de la caractérisation de la résine
- Résultats:



L1: 4mL de solution de charge 2M HCl/0,01M acide formique

R1: 5mL de solution de charge 2M HCl/0,01M acide formique

R2: 2mL de solution de charge 2M HCl/0,01M acide formique

S1: 3mL 1M HCl

E1: 3mL 1M HCl

E2: 3mL 1M HCl

E3: 4mL 0,1M HCl

E4: 2mL 0,1M HCl

Application II

- Résultats
- Résine TBP adaptée à la purification de Sn
- La plupart des éléments sont élués lors de la charge ou du rinçage (Cd, As, Ag, Ge, Zn, In, ~70% Sb) => 11mL
- Fe/Ga élués avec 9mL 1M HCl
- >90% Sn élués dans 6mL 0,1M HCl
- ~ 30% Sb co-elués avec Sn => ajustement du degré d'oxydation de Sb au préalable

Conclusions

- Résine TBP caractérisée par rapport aux coefficients de distribution D_W de différents éléments dans divers milieux
- Présente un fort potentiel pour la séparation/purification de Sn. L'ajustement du degré d'oxydation de Sb avant la séparation sur résine devrait permettre une séparation propre Sn/Sb.
- Peut-être utilisée pour la séparation de Pu dans les eaux
- Domaines d'application: démantèlement, traitement des déchets, production de RN, géologie/archéologie.

Merci de votre attention,

Questions?