

FICHE PRODUIT

Résines Cs

Applications principales

- Concentration et séparation du césium

Conditionnement

Référence	Forme	Taille de Particules
HC-B50-M, HC-B100-M, HC-B200-M	Bouteilles de 50, 100 et 200g de résine AMP-PAN	100-600 µm
HC-C200-M <i>sur demande</i>	200 colonnes de 2mL de résine AMP-PAN	100-600 µm
HC5-C20-M, HC8-C20-M, HC10-C20-M <i>sur demande</i>	20 colonnes de 5, 8 ou 10mL de résine AMP-PAN	100-600 µm
NC-B50-M, NC-B100-M, NC-B200-M	Bouteilles de 50, 100 et 200g de résine KNiFC-PAN	100-600 µm
NC-B50-I, NC-B100-I, NC-B200-I	Bouteilles de 50, 100 et 200g de résine KNiFC-PAN	300-800 µm

Propriétés physiques et chimiques

Densité : AMP-PAN: 0.27 g résine sèche.mL⁻¹ ; ~1g résine humide.mL⁻¹ ;
KNiFC-PAN: 0.20 g résine sèche.mL⁻¹ ; ~1g résine humide.mL⁻¹.

Capacité : 33 mg Cs/g résine AMP-PAN sèche

Conditions d'utilisation

Température d'utilisation recommandée : /

débit : Selon la matrice, des débits jusqu'à 300mL/min peuvent être appliqués

Stockage : dans un endroit sec et sombre, T<30°C, la résine doit rester humide pendant tout le temps de stockage

Matrices:

Matrice	Résine	Taille de particules
Eau de mer acidifiée	AMP-PAN	100 – 600 µm
Eaux naturelles	KNiFC-PAN	100 – 600 µm
Echantillons d'urine et de lait	KNiFC-PAN	300 – 800 µm

Pour les informations complémentaires, regarder l'étude bibliographique qui suit.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Résines Césium

Les résines AMP-PAN et KNiF-PAN ont été développées par le Dr. Šebesta de l'Université Technique (CVUT) de Prague. De même que la résine MnO₂-PAN, les résines césium sont basées sur des matériaux inorganiques sous forme de poudres très fines et sélectives incluses dans une matrice organique à base de polyacrylonitrile (PAN) qui améliore les caractéristiques mécaniques de l'ensemble. Les composants actifs, le phosphomolybdate d'ammonium (aussi connu sous le nom d'Ammonium MolybdoPhosphate, AMP) et le potassium nickel hexacyanoferrate(II) (aussi connu sous le nom potassium Nickel FerroCyanate, KNiFC) sont très couramment utilisés.

Les 2 résines sont utilisées pour concentrer et séparer le césium dans différentes matrices liquides.

La résine AMP-PAN utilise les propriétés du phosphomolybdate d'ammonium, échangeur inorganique d'ions connu pour sa sélectivité accrue pour le Cs notamment à des concentrations acides élevées, dont sa cinétique rapide et sa stabilité aux radiations [1].

L'un des défauts majeurs à l'utilisation de l'AMP est sa structure microcristalline qui a abouti à de nombreux travaux pour améliorer sa granulométrie. L'inclusion de l'AMP dans une matrice organique permet de maîtriser la taille de particules, la surface, la porosité, l'hydrophilie, le taux de pontage de la résine ainsi que le pourcentage d'AMP inclus.

Šebesta et Štefula ont montré que l'inclusion de l'AMP dans la matrice organique a peu d'effet d'une part sur la cinétique de fixation du Cs qui reste très rapide, et d'autre part sur la capacité de la résine en Cs [1]. Il a également été démontré que la résine était chimiquement stable sous conditions extrêmes telles que HNO₃ 1M / NaNO₃ 1M ou NaOH 1M / NaNO₃ 1M. Après 1 mois de stockage de la résine dans ces conditions, elle ne montrait aucune altération mécanique et des valeurs de coefficient de partage K_D , de cinétique de sorption et de capacité stables [2]. La stabilité radiolytique de la résine a été évaluée en l'exposant en solution acide à des doses allant jusqu'à 10⁶ Gy. Dans ces conditions aucun changement dans les valeurs de K_D ou de capacité n'a été observé.

La désorption du césium est possible uniquement en utilisant des solutions de sels d'ammonium concentrées, par exemple, 10 volumes

équivalents de lit de résine de NH₄Cl 5M permettent d'éluer 92% de Cs d'une colonne [1] (NH₄NO₃ peut aussi être utilisé [3]). Le césium peut aussi être dessorbé en détruisant l'AMP avec une solution alcaline concentrée (telle que NaOH 5M).

Sa forte sélectivité pour Cs en conditions chimiques extrêmes ou en milieu radioactif fait de la résine AMP-PAN une bonne candidate pour le traitement des déchets liquides radioactifs. Brewer et al. [3] ont testé la décontamination en Cs-137 sur des solutions acides fortement radioactives réelles et simulées contenant de fortes concentrations de potassium et sodium.

Les tests à petite échelle ont été réalisés sur des colonnes de 1,5mL et 2 échantillons, un échantillon simule les déchets de réservoir de stockage (dopé avec 100 Bq.mL⁻¹ Cs-137), l'autre est un échantillon réel de déchet de réservoir de stockage. Les 2 solutions ont été filtrées puis pompées chacune sur une colonne via un système de pompe à un débit de 26 – 27 volumes équivalents de lit de résine par heure (39-40,5 mL/h). Des aliquotes ont été prélevés à intervalles réguliers et analysés en activité de Cs-137. Après les tests, les colonnes d'AMP-PAN ont été rincées avec 35 volumes équivalents de lit de résine (52,5 mL) de NH₄NO₃ 5M, puis reconditionnées et les effluents ont été percolés une seconde fois sur la résine. Pour l'échantillon réel, une désorption de 0,15% de Cs a été observée après une charge d'échantillon équivalente à 1000 volumes équivalents de lit de résine (1500 mL) lors du premier cycle (ce qui correspond à un facteur de décontamination supérieur à 3000). Lors du second passage sur résine, 0,53% de Cs a été observé après 830 volumes équivalent de lit de résine (1245 mL). Les rendements en césium dans les différents éluats étaient de 87%.

La robustesse de la résine AMP-PAN par rapport à des concentrations élevées en sels la rend également intéressante pour des applications sur des échantillons de l'environnement, notamment pour l'analyse de Cs-134/7 dans l'eau de mer.

Pike et al. [4] ont utilisé la résine AMP-PAN pour concentrer et purifier Cs dans des échantillons de 20L d'eau de mer (acidifiés à pH 1-2, et tracés avec du Cs stable pour la détermination du rendement en Cs par ICP-MS). Les auteurs ont utilisé des colonnes de 5mL et travaillé à un débit de 35 mL.min⁻¹. Après sorption du Cs, la résine a été rincée et éluee de la colonne avec HNO₃ 0.1M et analysée par spectrométrie gamma. Les rendements en Cs déterminés étaient 93.5% +/- 5.0% (n=55). Les auteurs ont également analysé

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

un standard interne au laboratoire 3 fois (WHOI) et une eau de mer de référence de l'AIEA, dont les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1: Comparaison entre valeurs de référence et valeurs expérimentales, sur échantillons d'eau de mer [4]

Référence échantillon	Valeur de référence/Bq.m ⁻³	Valeur expérimentale/Bq.m ⁻³
WHOI	3.4 +/- 0.4	3,7 +/- 0.2
IAEA-443	340 - 370	369 +/- 8

Kamenik et al. [5] ont réalisé des expériences sur des échantillons d'eau de mer encore plus importants. Les auteurs ont évalué, en plus de la résine AMP-PAN, l'utilisation de la résine KNiFC-PAN, basée sur le nickel hexacyanoferrate(II) de potassium en inclusion dans une matrice PAN.

Les auteurs ont passé 100 L d'échantillon d'eau de mer acidifiés (dans le cas de la résine KNiFC-PAN, des échantillons d'eau de mer non acidifiés ont aussi été testés) sur des colonnes de 25 mL de résine AMP-PAN ou KNiFC-PAN à des débits allant jusqu'à 300 mL.min⁻¹, permettant de réduire le temps de passage sur la résine à moins de 6h. Du césium stable a été ajouté aux échantillons afin de calculer le rendement chimique, par exemple par ICP-MS. Lorsque les échantillons ont fini de passer sur la résine, celle-ci est extraite de la colonne, séchée puis mesurée en spectrométrie gamma sur un détecteur coaxial HPGe d'efficacité relative de 43% pour une géométrie de boîte de Petri. Les rendements chimiques obtenus sont décrits dans le tableau 2. Les rendements sont supérieurs à 88%. La résine KNiFC-PAN présente des rendements un peu plus importants que la résine AMP-PAN pour les échantillons acidifiés d'eau de mer. Les rendements sur résine KNiFC-PAN restent comparables, que l'échantillon d'eau de mer soit acidifié ou non.

Tableau 2: Comparaison des rendements chimiques obtenus sur des échantillons de 100L d'eau de mer sur résines AMP-PAN et KNiFC-PAN [5].

Résine	Matrice	Rendement chimique / %
AMP-PAN	Eau de mer (pH 1)	88,1 +/- 3,3
KNiFC-PAN	Eau de mer (pH 1)	92,9 +/- 1,1
KNiFC-PAN	Eau de mer	90,2 +/- 2,7

Des débits supérieurs à 300mL.min⁻¹ ont été testés pour des échantillons d'eau de mer non acidifiés sur la résine KNiFC-PAN. A un débit de 470 mL.min⁻¹ le rendement en césium reste supérieur à 85%.

Les auteurs ont calculé l'activité minimum détectable (AMD) pour des échantillons de 100 L, comptage de 50 -70h pour un rendement moyen.

Ils ont obtenu respectivement une AMD de 0.15 Bq.m⁻³ en Cs-137 et 0.18 Bq.m⁻³ en Cs-134.

La résine KNiFC-PAN a aussi été utilisée pour la détermination des isotopes du Césium dans le lait [6] et l'urine [7].

L'échangeur d'ions AMP est aussi utilisé pour la séparation du Rb d'autres alcalins en milieux acides [8, 9].

Bibliographie

- (1) Sebesta F, Stefula V (1990) Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. J Radioanal Nucl Chem 140(1):15 - 21
- (2) John et al. (1999) Application of new inorganic-organic composite absorbers with polyacrylonitril binding matrix for separation of radionuclides from liquid radioactive wastes. Choppin and Khankhasayev (eds.) Chemical separation technologies and related methods of nuclear waste management, 155 - 168
- (3) Brewer et al. (1999) AMP-PAN column tests for the removal of Cs-137 from actual and simulated INEEL high-activity wastes. Czechoslov J Phys 49(S1):959-964
- (4) Pike et al.. (2012) Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry. Radioanal Nucl Chem. DOI 10.1007/s10967-012-2014-5
- (5) Kamenik et al. (2012) Fast concentration of dissolved forms of cesium radioisotopes from large seawater samples. J Radioanal Nucl Chem. DOI 10.1007/s10967-012-2007-4
- (6) Kamenik J et al. (2009) Long term monitoring of Cs-137 in foodstuffs in the Czech Republic. Appl Radiat Isot 67(5):974-977
- (7) Bartuskova et al. (2007) Ingestion doses for a group with higher intake of Cs-137. In: IRPA regional congress for Central and Eastern Europe, Brasov, Romania
- (8) Coetze CJ: The separation of a sodium-rubidium mixture on an ion exchanger. (1972) J Chem Edu 49(1): 33
- (9) Smit, J van R, Robb W, Jacobs JJ: Cation exchange on ammonium molybdophosphate—I: The alkali metals (1959) J Inorg Nucl Chem, 12(1-2): 104-112