

## Résine CL

### Applications principales

- Séparation du chlore et de l'iode

### Conditionnement

Réf.	Format	Taille de particules
CL-B25-A, CL-B50-A, CL-B100-A, CL-B200-A	Bouteilles de 25g, 50g, 100g et 200g	100-150 µm
CL-C20-A, CL-C50-A	Boîtes de 20, 50 et 200 colonnes 2 mL	100-150 µm
CL-B25-S, CL-B50-S, CL-B100-S, CL-B200-S	Bouteilles de 25g, 50g, 100g et 200g	50-100 µm
CL-R10-S	10 Cartouches 2 mL	50-100 µm
CL-B25-L, CL-B50-L, CL-B100-L, CL-B200-L	Bouteilles de 25g, 50g, 100g et 200g	150-300 µm

### Propriétés physiques et chimiques

Densité : 0,37 g/ml

Capacité : 6,5 mg Cl<sup>-</sup>/g résine CL (chargée avec 20 mg Ag<sup>+</sup>)

25 mg I<sup>-</sup>/g résine CL (chargée avec 20 mg Ag<sup>+</sup>)

### Conditions d'utilisation

Température d'utilisation recommandée : /

Débit : A grade: 0.6 – 0.8 mL/min

Stockage : sec et sombre, T<30°C

### Méthodes

Référence	Description	Matrices	Analytes	Support
TKI-CL01	Cl-36 / I-129 séparation	Echantillons environnementaux et de démantèlement	Cl-36, I-129	vrac, colonnes

## Fiche Technique

### Résine CL

La résine CL est basée sur un système d'extraction sélectif des métaux du groupe du platine, de l'or et de l'argent en milieu acide. Elle est plus particulièrement utilisée pour la séparation des chlorures et iodures pour lesquels le milieu acide sulfurique est le mieux adapté (tableau 1). La sélectivité de la résine pour les halogènes est générée par l'ajout d'une solution d'argent à la résine.

Le tableau 1 présente les coefficients de distribution de différents cations pour la résine CL. Pour des raisons pratiques, le milieu acide sulfurique est choisi comme milieu d'extraction. La résine CL montre une grande affinité pour Pd et Ag, et pas ou peu d'affinité pour les autres éléments testés. Dans le cas de l'argent, son affinité pour la résine est forte pour un domaine de pH important (de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M à pH 5). Ag est donc extrait et fixé sur la résine sur tout ce domaine de pH.

Analyte	Conditions d'extraction	D <sub>w</sub> , mL.g <sup>-1</sup>
Ag	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	650000
Ag	Acide sulfurique, pH 3	600000
Ag	Acide sulfurique, pH 5	350000
Cd	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	<1
Ce	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	4
Co	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	<1
Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	<1
Fe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	<1
Mn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	<1
Ni	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	<1
Pd	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	87000
Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	25

Tableau 1 : Coefficients de distribution D<sub>w</sub> de la résine CL de différents cations en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (données issues de [1]).

Le chargement de la résine avec des cations argent permet une bonne sélectivité pour les anions, particulièrement pour les halogènes, en formant des complexes argent peu ou pas solubles. Les coefficients de distribution du

chlorure et de l'iodure sur la résine CL chargée en argent en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M ont été déterminés comme étant respectivement 1600 et 1980 indiquant une forte rétention pour ces deux anions. La résine CL utilisée pour la détermination des coefficients de distribution a été chargée avec 20mg Ag<sup>+</sup> par gramme de résine CL avant les expériences d'extraction, ce qui correspond à une capacité de travail standard. Les capacités en chlorure et iodure sur une résine CL chargée en Ag<sup>+</sup> dans ces conditions sont respectivement d'environ 6,5mg de chlorure par g de résine CL et 25mg d'iodure par g résine CL. La capacité pour les halogènes peut être augmentée en accroissant la charge en argent sur la résine.

L'évaluation des meilleures conditions pour séparer le chlorure et l'iodure a été effectuée en déterminant les coefficients de séparation D<sub>w</sub> sur la résine CL chargée en Ag<sup>+</sup> pour des concentrations variables de SCN<sup>-</sup> et S<sup>2-</sup>. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 1 et 2.

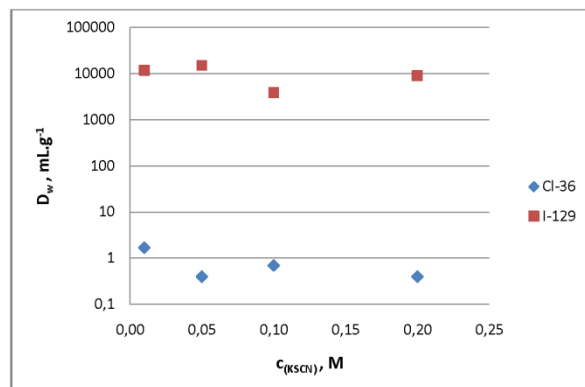


Figure 1 : Coefficients de distribution D<sub>w</sub> de Cl<sup>-</sup> et I<sup>-</sup> sur la résine CL chargée en Ag<sup>+</sup> à pH7 en fonction de la concentration en SCN<sup>-</sup> [1].

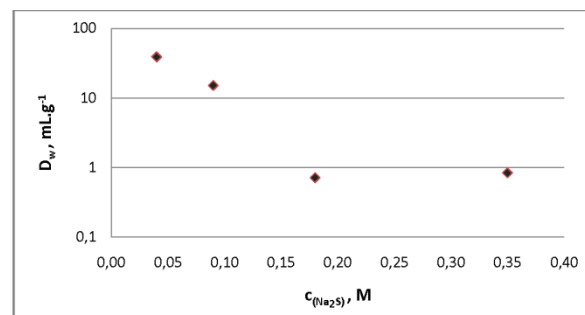
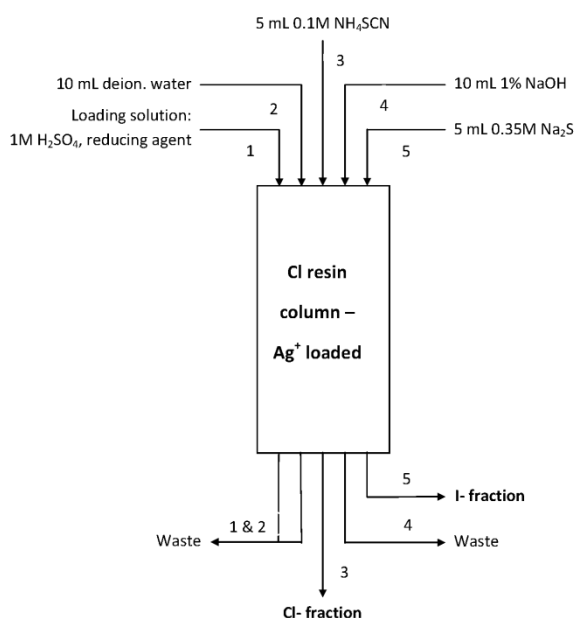


Figure 2 : Coefficients de distribution D<sub>w</sub> de Cl<sup>-</sup> et I<sup>-</sup> sur la résine CL chargée en Ag<sup>+</sup> à pH7 en fonction de la concentration en Na<sub>2</sub>S [1].

Le chlorure peut être facilement élué de la résine avec des solutions de SCN<sup>-</sup> alors que l'iodure reste fixé. L'iodure peut à son tour être élué en utilisant une solution de S<sup>2-</sup> de concentration élevée. Une méthode de séparation

a été développée et optimisée par Zulauf et al. à partir de ces résultats [1]. Cette méthode est schématiquement représentée figure 3. Il faut s'assurer avant de charger l'échantillon sur la résine CL chargée en  $\text{Ag}^+$  que le chlore et l'iode sont bien présents sous forme de chlorures et iodures. Pour cela l'échantillon peut être, par exemple, conditionné en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contenant  $\text{SnSO}_4$  0.1M comme réducteur. Ce point est important notamment dans le cas du chlore car les chlorates forment des complexes solubles avec  $\text{Ag}$  qui ne sont pas fixés sur la résine, alors que les iodates forment des complexes insolubles en présence d' $\text{Ag}$  qui eux restent fixés.



**Figure 3: Schéma de la méthode optimisée de séparation Cl-/I- [1].**

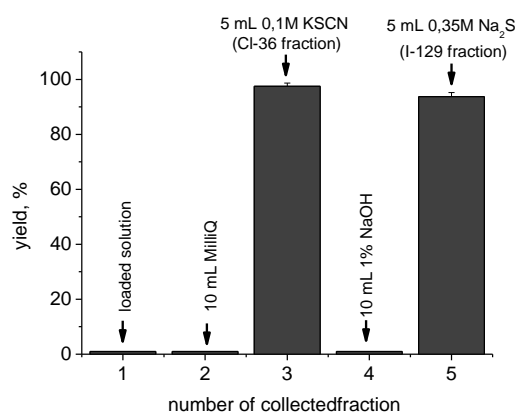
L'échantillon est préférentiellement chargé sur la résine CL/ $\text{Ag}^+$  en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M (des conditions peu acides voire neutres sont également possibles). Un premier rinçage à l'eau déionisée permet d'éluier les éléments de la matrice et les interférents potentiels de la résine. Le chlorure est alors élué avec un faible volume de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ou  $\text{NaSCN}$ .

Lors de l'optimisation de la méthode, il a été montré que le rinçage de la résine avec une solution alcaline de faible concentration avant l'éluition de l'iodure augmentait de façon importante le rendement en iodure. Après l'éluition des chlorures, la résine est rincée avec une solution  $\text{NaOH}$  1% puis les iodures sont élués avec un faible volume de solution  $\text{Na}_2\text{S}$  (Remarque : le travail avec les solutions  $\text{Na}_2\text{S}$  doit être réalisé sous sorbonne, de même que l'ajout de liquide scintillant).

## Fiche Technique

Les faibles volumes d'éluition permettent la mesure directe des fractions par scintillation liquide. Certains cocktails de scintillation liquide réduisent les traces de  $\text{Ag}^+$  co-élué de la résine donnant une coloration noire au mélange SL. Il est donc nécessaire de tester au préalable le cocktail de liquide scintillant envisagé pour les mesures. Le cocktail ProSafe HC (fourni par Meridian Biotechnologies Ltd.) a été utilisé lors des expériences.

La figure 4 schématise les résultats d'une étude d'éluition réalisée avec une solution contenant Cl-36 et I-129 sous forme chlorure et iodure. Cl-36 et I-129 sont quantitativement élués avec un faible volume de leur solution éluante respective. La séparation des éléments est très propre.



**Figure 4: Profils d'éluition d'une solution contenant  $^{36}\text{Cl}$  et  $^{129}\text{I}$  avec la méthode optimisée, Résine CL/ $\text{Ag}^+$  2mL.**

La pureté des fractions chlorure et iode a été évaluée en utilisant la méthode de séparation optimisée appliquée à des solutions multi-éléments et des solutions standards radioactives. Les facteurs de décontamination obtenus sont présentés dans le tableau 2.

La sélectivité pour les chlorures et iodures est satisfaisante.

Analyte	$D_f$ dans la fraction $\text{Cl}^-$	$D_f$ dans la fraction $\text{I}^-$
Ba	>1000	>600
Cd	>6900	>7700
Co	>170	>1500
Cs	>200	>6200
Cu	>210	>190
Mn	>210	>370
Ni	>170	>320
Pb	>300	>720

## Fiche Technique

Analyte	D <sub>f</sub> dans la fraction Cl <sup>-</sup>	D <sub>f</sub> dans la fraction I <sup>-</sup>
Sr	>180	>17000
U	>1900	>200
<sup>60</sup> Co	>320	>320
<sup>137</sup> Cs	>150	>150
<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y	>180	>160
<sup>36</sup> Cl	NA	>160
<sup>129</sup> I	>420	NA

Tableau 2: Facteurs de décontamination D<sub>f</sub> de différents éléments dans les fractions chlorure et iode.

Les rendements chimiques moyens de séparation déterminés sont de 97% ± 2.5% (k=1, N=30) pour les chlorures et de 91,7% ± 10.1% (k=1, N=30) pour les iodures [1]. Ces rendements ont été appliqués à l'analyse d'échantillons d'eau du robinet dopés (activités connues de Cl-36 et I-129 et 17Bq de chacun des radio-isotopes suivants: Co-60, Sr-90 et Cs-137). Le tableau 3 montre que les activités obtenues et celles attendues concordent. Ces résultats obtenus avec des rendements de séparation fixes sont satisfaisants, toutefois il est recommandé de déterminer le rendement de séparation sur l'échantillon même si possible (par chromatographie ionique par exemple).

	determined activities		added activities		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		
I-129						
Repl. 1	8,24	1,98	8,22	1,31	0,3%	0,01
Repl. 2	8,17	1,97	8,22	1,31	-0,5%	0,02
Repl. 3	7,86	1,89	8,22	1,31	-4,4%	0,16
Cl-36						
Repl. 1	8,97	1,05	9,44	0,94	-5,1%	0,34
Repl. 2	9,11	1,06	9,44	0,94	-3,5%	0,23
Repl. 3	9,12	1,06	9,44	0,94	-3,5%	0,23

Tableau 3 : Comparaison des activités obtenues et de référence, échantillons d'eau du robinet dopés, 3 répliquats, biais et E<sub>n</sub>, k=2.

Une expérience similaire a été réalisée à SUBATECH (France) [2]. Quatre échantillons d'effluents ont été dopés et mesurés pour l'activité en Cl-36 :

- Cl1 et Cl2 : dopés avec des concentrations d'activité Cl-36, absence de I-129 ;
- Cl3 : Cl-36/I-129 avec un ratio d'activité 1 : 1 ;
- Cl4 : Cl-36/I-129 avec un ratio d'activité 1 : 10 ;

Le tableau 4 résume les résultats obtenus [2]. Les activités obtenues et de référence concordent. Un excès de I-129 dans l'échantillon n'engendre pas de biais dans la mesure du Cl-36, indiquant une séparation Cl<sup>-</sup>/I<sup>-</sup> efficace. L'écart-type relatif sur les résultats obtenus pour les échantillons Cl1 et Cl2 est 3,7% (N = 2, k = 1), confirmant la répétabilité de la séparation.

Sample	Cl-36 Theoretical activity		I-129 Theoretical activity		Perkin Elmer TriCarb 3190TRSL				Comparison of Cl-36 activity	
	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> )	±SIE	cpm	A (Bq.L <sup>-1</sup> )	U <sub>A</sub> (Bq.L <sup>-1</sup> )	Deviation (%)	Zeta test
Cl0	Blank	-	Blank	-	236.3	5.22	< LOD	-	-	-
Cl1	1.873E+04	6.556E+02	0	-	239.8	1774.8	1.809E+04	1.191E+03	-3.44	0.47
Cl2	1.873E+04	6.556E+02	0	-	243.0	1871.4	1.905E+04	1.255E+03	1.72	0.23
Cl3	1.873E+04	6.556E+02	1.889E+04	5.100E+02	252.0	1865.3	1.806E+04	1.189E+03	-3.57	0.48
Cl4	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

Tableau 4: Comparaison des activités obtenues et de référence, échantillons d'effluent dopés, biais et valeurs zeta.

Outre les matrices eaux, Zulauf et al. ont aussi testé la méthode sur des échantillons de sols, de béton et de membranes filtrantes.

Dans une première étape, les rendements de lixiviation des chlorures et iodures ont été déterminés pour les 3 matrices. Des échantillons (d'environ 250 mg) de chaque matrice ont été dopés avec Cl-36 et I-129, séchés puis lixiviés avec NaOH 1M pendant 4h à 70°C. Les activités en Cl-36 et/ou I-129 des lixiviats ont été déterminées par scintillation liquide. Les rendements de lixiviation obtenus sont supérieurs à 90%.

Des échantillons de chaque type de matrice sont alors préparés par dopage avec des activités connues de Cl-36 et I-129. Les échantillons sont séchés puis lixiviés et séparés selon la méthode optimisée décrite plus haut. 3 essais sont réalisés par échantillon. Les rendements moyens de lixiviation et de séparation déterminés plus haut sont utilisés pour le calcul d'activité. Les tableaux 5a à c résument les résultats obtenus.

soil	<sup>129</sup> I	determined activities		reference activities		Bias, %	E <sub>n</sub>
		A( <sup>129</sup> I), Bq	U <sub>A(I-129)</sub> , Bq	A( <sup>129</sup> I), Bq	U <sub>A(I-129)</sub> , Bq		
	Repl. 1	7.65	1.59	8.22	1.31	-6.94	0.28
	Repl. 2	7.60	1.58	8.22	1.31	-7.49	0.30
	Repl. 3	7.47	1.56	8.22	1.31	-9.09	0.37
	<sup>36</sup> Cl	determined activities		reference activities		Bias, %	E <sub>n</sub>
		A( <sup>36</sup> Cl), Bq	U <sub>A(Cl-36)</sub> , Bq	A( <sup>36</sup> Cl), Bq	U <sub>A(Cl-36)</sub> , Bq		
	Repl. 1	9.39	1.76	9.44	0.94	-0.55	0.03
	Repl. 2	9.59	1.79	9.44	0.94	1.60	0.07
	Repl. 3	9.55	1.79	9.44	0.94	1.20	0.06

Tableau 5a : Comparaison des activités obtenues et de référence, échantillons de sol, 3 répliquats, biais et E<sub>n</sub>, k=2.

## Fiche Technique

	determined activities		reference activities		Bias, %	$E_n$	
	$^{129}\text{I}$ $A(^{129}\text{I}), \text{Bq}$	$U_{A(^{129}\text{I})}, \text{Bq}$	$A(^{129}\text{I}), \text{Bq}$	$U_{A(^{129}\text{I})}, \text{Bq}$			
<b>concrete</b>	Repl. 1	7.71	1.96	8.22	1.31	-6.22	0.22
	Repl. 2	7.74	1.97	8.22	1.31	-5.83	0.20
	Repl. 3	7.61	1.94	8.22	1.31	-7.36	0.26
	$^{36}\text{Cl}$ $A(^{36}\text{Cl}), \text{Bq}$	$U_{A(^{36}\text{Cl})}, \text{Bq}$	$A(^{36}\text{Cl}), \text{Bq}$	$U_{A(^{36}\text{Cl})}, \text{Bq}$	Bias, %	$E_n$	
Repl. 1	9.40	1.56	9.44	0.94	-0.47	0.02	
Repl. 2	9.32	1.54	9.44	0.94	-1.30	0.07	
Repl. 3	9.35	1.55	9.44	0.94	-0.91	0.05	

**Tableau 5b: Comparaison des activités obtenues et de référence, échantillons de béton, 3 répliquats, biais et  $E_n$ ,  $k=2$ .**

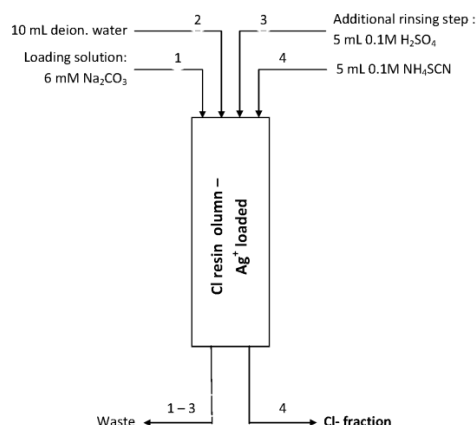
	determined activities		reference activities		Bias, %	$E_n$	
	$^{129}\text{I}$ $A(^{129}\text{I}), \text{Bq}$	$U_{A(^{129}\text{I})}, \text{Bq}$	$A(^{129}\text{I}), \text{Bq}$	$U_{A(^{129}\text{I})}, \text{Bq}$			
<b>filter</b>	Repl. 1	7.89	2.82	8.22	1.31	-4.04	0.11
	Repl. 2	8.28	2.96	8.22	1.31	0.78	0.02
	Repl. 3	7.58	2.71	8.22	1.31	-7.79	0.21
	$^{36}\text{Cl}$ $A(^{36}\text{Cl}), \text{Bq}$	$U_{A(^{36}\text{Cl})}, \text{Bq}$	$A(^{36}\text{Cl}), \text{Bq}$	$U_{A(^{36}\text{Cl})}, \text{Bq}$	Bias, %	$E_n$	
Repl. 1	9.58	1.47	9.44	0.94	1.46	0.08	
Repl. 2	9.20	1.41	9.44	0.94	-2.52	0.14	
Repl. 3	9.70	1.48	9.44	0.94	2.71	0.15	

**Table 5c: Comparaison des activités obtenues et de référence, filtres, 3 répliquats, biais et  $E_n$ ,  $k=2$ .**

Les activités déterminées correspondent bien aux activités de référence. Néanmoins notamment pour les échantillons de béton et de sol les résultats en I-129 montre un léger biais négatif, indiquant qu'il est recommandé de déterminer le rendement de séparation pour l'échantillon mesuré plutôt qu'un rendement de séparation moyen. Cela doit permettre d'améliorer la précision et justesse de la méthode.

Warwick et al. [4] ont développé une méthode d'analyse pour les échantillons issus du démantèlement (ex. résines...) basée sur la décomposition thermique de l'échantillon dans un four « pyrolyseur ». Les espèces chlorées volatiles sont entraînées dans un flux d'air humide et piégées dans un bulleur contenant une solution  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  6nM. Le rendement de récupération moyen de l'étape de traitement de l'échantillon est de 86%.

La solution du bulleur est directement chargée sur la résine CL/Ag<sup>+</sup>. Les auteurs ont montré qu'une étape supplémentaire de rinçage est nécessaire pour améliorer la décontamination en C-14 de la fraction chlorure. La figure 5 schématise la méthode modifiée et optimisée.



**Figure 5: Schéma de la procédure optimisée de séparation Cl / I avec le pyrolyseur [4].**

Le tableau 6 montre les facteurs de décontamination utilisant les méthodes modifiée et optimisée par Warwick et al. ("modified wash" renvoie aux résultats obtenus avec le rinçage additionnel avec une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluée). Les facteurs de décontamination sont élevés, indiquant l'utilité de l'étape de rinçage.

Le rendement global de la méthode (étape de pyrolyse et séparation sur résine) est d'environ 86%, permettant d'obtenir une limite de détection de  $20\text{mBq.L}^{-1}$  de ( $m_{\text{échant}}=1\text{g}$ ,  $\epsilon_{(\text{LSC})}=98\%$ ,  $t_{\text{comptage}}=180\text{min}$ ).

	$^{36}\text{Cl}$ 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	

**Tableau 6: Facteurs de décontamination pour la méthode Pyrolyseur/Résine CL [4].**

Cette méthode a été appliquée avec succès pour la mesure de Cl-36 à un échantillon de résine irradiée. Les auteurs ont trouvé une bonne concordance entre l'activité spécifique déterminée avec la méthode pyrolyseur/résine CL ( $4.3\pm 0.1\text{ kBq}$ ) et la valeur attendue ( $4.1\text{ kBq}$ ) [4].

## Fiche Technique

### Bibliographie

- [1] A. Zulauf, S. Happel, M. B. Mokili, A. Bombard, H. Jungclas: Characterization of an extraction chromatographic resin for the separation and determination of  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{129}\text{I}$ . *J. Radioanal Nucl Chem*, 286(2), 539-546, 2010 (DOI: 10.1007/s10967-010-0772-5)
- [2] A. Zulauf, S. Happel, M. B. Mokili, P. Warwick, A. Bombard, H. Jungclas: Determination of  $\text{Cl-36}$  and  $\text{I-129}$  by LSC after separation on an extraction chromatographic resin. Presentation at the LSC 2010 conference, 07/09/2010, Paris (France), téléchargeable depuis: <http://www.nucleide.org/LSC2010/presentations/O-56.pdf>.
- [3] A. Zulauf, S. Happel: Characterisation of a  $\text{Cl-}$  and  $\text{I-}$  selective resin. Presentation at the TrisKem International users group meeting, 14/09/2010, Chester (UK); téléchargeable depuis: [http://www.triskem-international.com/iso\\_album/ugm\\_chester\\_06\\_zulauf\\_happel\\_cl\\_resin.pdf](http://www.triskem-international.com/iso_album/ugm_chester_06_zulauf_happel_cl_resin.pdf).
- [4] 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); téléchargeable depuis: [http://www.triskem-international.com/iso\\_album/11\\_era\\_chester\\_warwick\\_determination\\_of\\_36cl\\_in\\_decommissioning\\_samples\\_using\\_a\\_pyrolyser.pdf](http://www.triskem-international.com/iso_album/11_era_chester_warwick_determination_of_36cl_in_decommissioning_samples_using_a_pyrolyser.pdf).