



Sommaire

- Résines TK100 et TK101.....p.1
- Nouveautés: colonnes PEEK...p.2
- Nouveautés: Résine Zr.....p.2
- Agenda.....p.4

● Chers clients,

Nous sommes fiers d'annoncer que Triskem fait partie du Consortium pour des Applications en Radio Alpha Thérapie (CARAT). Ce projet sera financé dans le cadre du Programme d'investissements d'avenir piloté par le Commissariat Général à l'Investissement (CGI) et opéré par Bpifrance.

Projet de recherche et développement structurant pour la compétitivité (PSPC), CARAT vise à développer une filière française de production de plomb-212 et de traitements utilisant ce métal rare pour traiter des cancers contre lesquels l'arsenal thérapeutique est aujourd'hui limité. Cordonné par AREVA Med, CARAT regroupe les sociétés EVEON, Triskem International ainsi que le CHU de Limoges, le laboratoire CRIBL* de l'université de Limoges et Subatech.

La participation à ce projet nous permet d'investir dans la R&D, axe stratégique de Triskem et d'embaucher des nouvelles compétences.

Michaela Langer
PDG de TRISKEM

● Résines TK100 et TK101

Afin de simplifier la séparation de Sr-90 et Pb-210, Triskem a développé les résines d'extraction chromatographiques TK100 et TK101. Elles peuvent être utilisées sur un domaine de pH de 2 à 8, permettant une charge directe de l'échantillon d'eau sur la résine et la séparation des analytes sur une même colonne avant mesure.

La Résine TK100 est constituée d'un éther-couronne ayant une forte affinité pour Sr et Pb et HDEHP un échangeur de cations liquide (voir fig. 1). Jake Surman de l'Université de Lancaster a caractérisé la résine TK100 ^(1,2) dont les résultats sont résumés sur les figures 2 – 8. Les cinétiques de rétention de la résine sont comparables aux cinétiques des autres résines chromatographiques d'extraction ⁽³⁾.

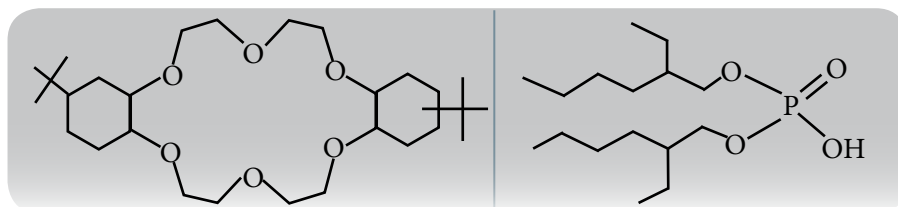


Figure 1 : Système actif sur résine TK100: Di-t-butyl dicyclohexyl-18-couronne-6 et Di(2-ethyl-hexyl) phosphorique acide (HDEHP)⁽¹⁾

Surman et al. ont déterminé les coefficients de distribution D_w de Sr à différentes valeurs de $\text{pH} \geq 2$ (fig. 3) et en milieux HNO_3 et HCl pour des concentrations acides $\geq 0.01\text{M}$ (fig. 4).

La résine TK100 montre des coefficients de distribution importants pour Sr entre pH 2 et 8 ($D_w(\text{Sr}) > 300$). La figure 4 indique que la rétention de Sr à pH 2 est élevée, notamment en milieu HNO_3 . Il est donc préférable de conserver les échantillons d'eau en milieu nitrique dans le cas où ils ne peuvent être directement mesurés. Entre 0.01M et $\sim 1\text{M H}^+$, Y est plus fortement retenu que Sr.

Les coefficients de distribution D_w de Sr et Y diminuent de façon importante dès que l'acidité croît (de 0.01M à 1M), ce qui est typique du mécanisme d'un échangeur cationique attribuable à la composante HDEHP. Pour des concentrations acides entre 1 et 10M, le coefficient de distribution de Y est $D_w \sim 10$ quel que soit l'acide.

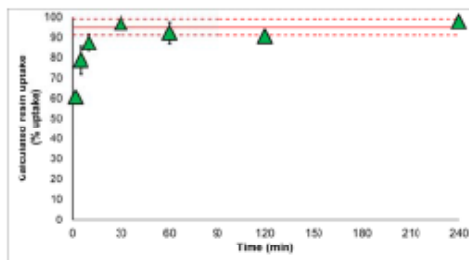


Figure 2 : Cinétique de rétention de Sr sur résine TK100 ⁽¹⁾

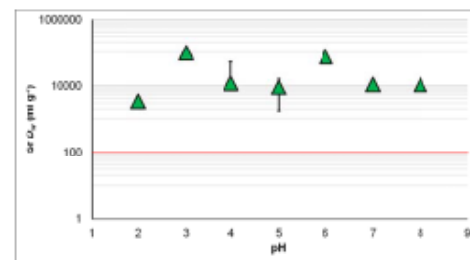


Figure 3 : Valeurs D_w (Sr) sur résine TK100, en fonction de la valeur de pH ⁽¹⁾



Nouveautés

La Résine ZR est en cours de caractérisation pour la séparation de Zr.

Des colonnes PEEK vides sont maintenant disponibles sur demande.



Pour plus d'information, vous pouvez contacter contact@triskem.fr

Littérature :

Vous trouverez ci-après des liens vers des publications récentes sur la séparation de ²²⁶Ra dans les eaux et la solubilisation par fusion alcaline des actinides dans les sols :

- Lorenzo Copia et al., **Journal of Analytical Science and Technology**, 2015, 6:22 - DOI: 10.1186/s40543-015-0062-5 (<http://www.jast-journal.com/content/6/1/22>)
- Silvia Dulanská et al., **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2015, Vol. 303 (1) , pp 47-51 - DOI: 10.1007/s10967-014-3454-x (<http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-014-3454-x>)
- Sherrod L. Maxwell et al., **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2015, Vol. 305 (2), pp 631-641 - DOI: 10.1007/s10967-015-3972-1 (<http://citations.springer.com/item?doi=10.1007/s10967-015-3972-1>)
- Sherrod L. Maxwell et al., **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2015, Vol. 305 (2), pp 599-608 - DOI: 10.1007/s10967-015-3992-x (<http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-015-3992-x>)

Si vous souhaitez communiquer sur vos recherches et/ou publications utilisant nos produits dans cette section, merci de nous contacter à mailretd@triskem.fr

Le coefficient de distribution de Sr augmente modérément entre 1M et 10M de 10 à 30-40 en milieu HCl, ce qui est insuffisant pour une séparation. En milieu HNO₃, le même phénomène est observé mais $D_w(\text{Sr})$ passe de 20-30 (1M) à ~100 (8-10M). Dans ces conditions, la résine TK100 réagit de façon identique à la résine SR.

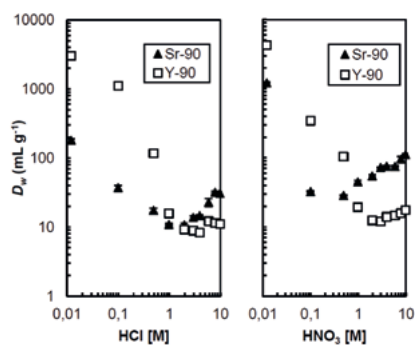


Figure 4 : Valeurs D_w de Sr et Y sur résine TK100, en fonction de la concentration en HNO₃ et HCl ⁽²⁾

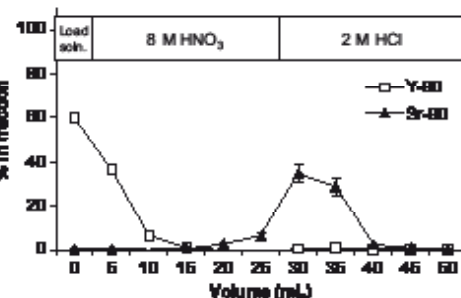


Figure 5 : Séparation de Sr / Y sur résine TK100 ⁽²⁾

L'éluion de Sr avec de l'eau ou en milieu nitrique dilué n'étant pas possible sur la résine TK100, d'autres agents éluants ont été testés tels que l'acide citrique 0,1M, l'acide oxalique 0,1M, HCl 0,5M, HCl 2M, HCl 3M et EDTA 0,1M. Les milieux éluants les plus intéressants parmi tous ceux testés sont HCl 2M, HCl 3M et EDTA 0,1M ⁽¹⁾.

La séparation Sr / Y est possible sur la résine TK100 comme cela est montré par Surman et al. (fig. 5), et confirmant que HCl 2M est une solution d'éluion de Sr qui fonctionne bien.

Un certain nombre d'éléments montrent aussi une affinité pour la résine TK100 à pH 7, ce qui nécessite l'ajout d'étapes de rinçage pour obtenir une fraction Sr propre.

La résine n'étant pas exclusivement sélective de Sr, l'influence des éléments communément présents dans les matrices eaux ont été testés à pH 7 pour voir leur impact sur la rétention de Sr. Les résultats sont résumés sur les figures 6 à 8.

Même si la concentration limite en sels sera inférieure pour une combinaison de cations interférents dans un échantillon réel, la résine semble appropriée pour les eaux de surface et notamment les eaux de consommation.

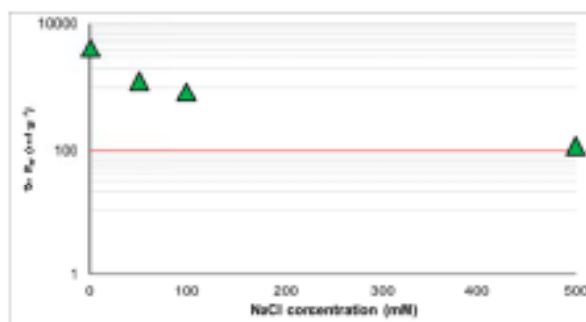


Figure 6 : $D_w(\text{Sr})$ sur résine TK100 en fonction de la concentration en NaCl à pH7 ⁽¹⁾

Les études d'éluion ont montré que la résine TK100 permettait de séparer Sr de différents éléments tels que Ca, K, Mg, Ba, Co, Am, Cs et Pb. Il est à noter que Pb

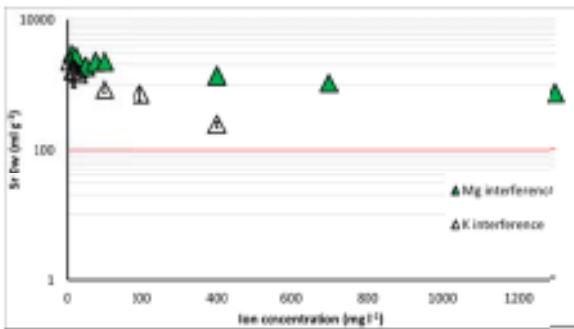


Figure 7 : $D_w(Sr)$ sur résine TK100 en fonction de la concentration en K et Mg à pH7⁽¹⁾

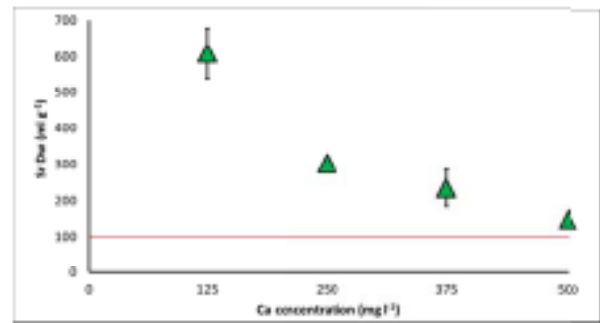


Figure 8 : $D_w(Sr)$ sur résine TK100 en fonction de la concentration en Ca à pH7⁽¹⁾

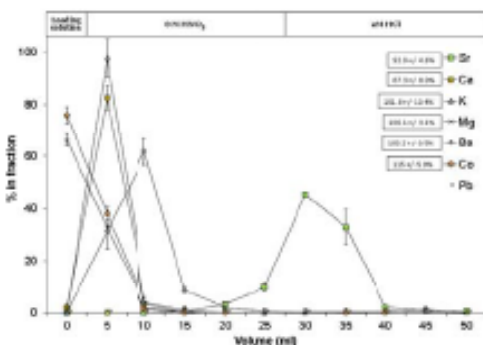


Figure 9 : Etude d'élution de différents éléments sur résine TK100⁽¹⁾

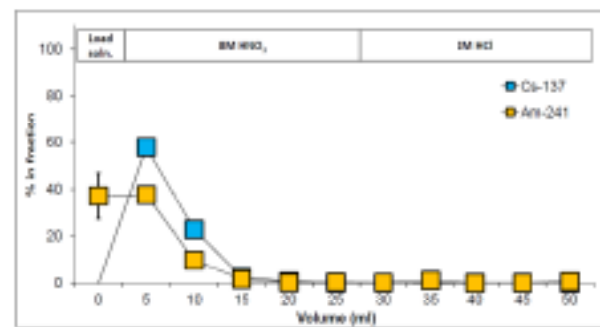


Figure 10 : Etude d'élution, Am et Cs sur résine TK100⁽¹⁾

nest pas élué sous les conditions d'élution de Sr. Dirks et al.⁽⁴⁾ ont testé les conditions d'élution pour 1L d'échantillon à pH 7 chargé sur 2mL de résine TK100. Les éluats ont été collectés en aliquotes de 100mL à un débit de 5 mL/min (fig. 11). Les résultats montrent que K et Ca ne sont pas retenus sur la résine.

Toutefois, Sr commence à éluer lorsque le volume de charge atteint 600mL, indiquant que le volume maximum d'échantillon pour maintenir Sr fixé ne doit pas dépasser 500mL. Enfin, Y, Pb et U restent fixés après la charge de 1L d'échantillon.

Y peut être quantitativement élué avec HNO₃ 8M. Pb et U restent fixés pendant l'élution de Sr et peuvent être sélectivement élués avec par exemple HCl 6M pour la mesure de Pb-210 en utilisant une discrimination α/β en CSL.

Afin d'améliorer la séparation de Pb par rapport au reste de la matrice et surtout par rapport à U, des essais ont été réalisés en remplaçant HDEHP qui présente une sélectivité pour U, par des liquides ioniques. Dietz et al.⁽⁵⁾ ont montré à travers l'exemple de Sr que les mécanismes d'extraction par les éther-couronnes en mélange dans un liquide ionique sont dépendants de la longueur de chaîne du liquide ionique.

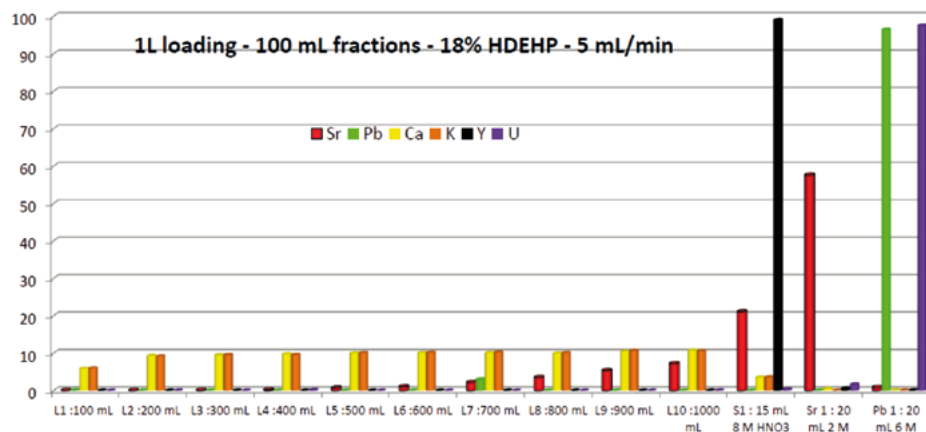


Figure 11 : Etude d'élution de différents éléments, 1L d'échantillons, Aliquotes de 100 mL, Résine TK100⁽⁴⁾



● Agenda

Nous participons aux conférences suivantes et nous serons très heureux d'échanger avec vous à ces occasions!

ENVIRA2015 – 21-25/09/2015

Thessalonique (Grèce) :

<https://www.envira2015.gr/>

EANM'15 – 10-14/10/2015 Hamburg (Allemagne) :

http://eanm15.eanm.org/abstracts/abstract_subm.php?navId=25

RRMC 2015 – 25-30/10/2015 Iowa City-IA (USA) :

<http://www.rrmc.co/index.cfm>

CARM 2015 – 10-12/11/2015 Teddington (UK) :

<http://www.npl.co.uk/events/10-12-nov-2015-carm-2015>

Radiochemistry 2015 -

Zheleznogorsk (Sibérie, Russie) :

<http://radiochemistry2015.ru/>

Nos participations aux conférences sont aussi mises à jour sur notre site web :

www.triskem-international.com

Les liquides ioniques à longues chaînes favorisent l'extraction liquide-liquide avec une forte extraction de Sr en milieu HNO_3 concentré. A l'inverse, les liquides ioniques à chaînes courtes introduisent un effet d'échange cationique ayant pour résultat une forte extraction de Sr à de faibles acidités. La rétention de Sr diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu pour arriver à un minimum de rétention à $\sim 1\text{M}$ HNO_3 puis la rétention croit à nouveau. A des concentrations en HNO_3 plus fortes, le coefficient de distribution augmente comme attendu pour un mécanisme d'extraction liquid-liquid

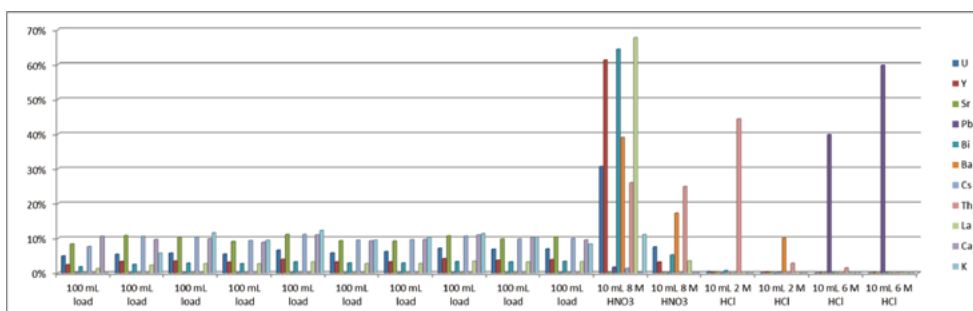


Figure 12 : Etude d'éluion, 1L d'échantillon, aliquotes de 100 mL, résine TK101 ⁽⁴⁾

Ce comportement correspond à celui observé pour le système éther-couronne/HDEHP. Toutefois, une sélectivité additionnelle est introduite par le liquide ionique comparé à la résine TK100, ce qui permet d'obtenir une fraction Pb très propre. En revanche, la rétention de Sr est moins importante que sur la résine TK100, limitant l'utilisation de cette résine à la séparation de Pb. La combinaison éther-couronne/liquide ionique est le système actif de la **Résine TK101**.

Une étude d'éluion (fig. 12) réalisée par Dirks et al.⁽⁴⁾ a montré qu'une fraction propre de Pb peut être obtenue suivant le même schéma de séparation que pour la résine TK100. Des rendements de plus de 90% en Pb sont obtenus en chargeant 1L d'échantillon à un débit de 5 – 10 mL/min sur la résine TK101.

Bibliographie

- (1) Jake Surman, Jackie Pates, Hao Zhang and Steffen Happel: "Development of a new resin for the rapid determination of strontium-90 in environmental waters", oral presentation at the INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY, PLYMOUTH (UK), 4-5 September, 2012
- (2) J.J.Surman, J.M.Pates, H.Zhang, S.Happel: "Development and characterisation of a new Sr selective resin for the rapid determination of ⁹⁰Sr in environmental water samples", Talanta, 129 (2014) 623–628
- (3) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, M. R. Nelson: "Separation and Preconcentration of Actinides by Extraction Chromatography Using a Supported Liquid Anion Exchanger: Application to the Characterization High-Level Nuclear Waste Solutions", Anal. Chim. Acta 310 (1995) 63-78.
- (4) Carina Dirks, Jake Surman, Jackie Pates, Steffen Happel: Rapid determination of Pb-210 and Sr-90 in water samples using new crown-ether based extraction chromatographic resins", oral presentation, Triskem International UGM, 6.10.14, Moscow (RU), http://www.triskem-international.com/ru/iso_album/8_rapid_determination_of_pb-210_and_sr-90_in_water_samples_using_new_crown-ether_based_extraction_chromatographic_resins.pdf
- (5) Mark L. Dietz, Julie A. Dzielawa, Ivan Laszak, Blake A. Young and Mark P. Jensen: „Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids”, Green Chemistry, 2003, 5, 682–685