



HAL
open science

Microsystèmes d'extraction par solvant pour l'analyse radiochimique

C. Mariet, G. Helle, A. Vansteene, S. Cavadias, G. Cote, T. Vercouter

► **To cite this version:**

C. Mariet, G. Helle, A. Vansteene, S. Cavadias, G. Cote, et al.. Microsystèmes d'extraction par solvant pour l'analyse radiochimique. Échantillonnage et caractérisation III: "Du prélèvement à l'analyse", Nov 2015, Montpellier, France. 2015. cea-02500849

HAL Id: cea-02500849

<https://cea.hal.science/cea-02500849>

Submitted on 6 Mar 2020

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.

Mariet C.¹, Hellé G.¹, Vansteene A.¹, Cavadias S.², Cote G.³, Vercouter T.¹

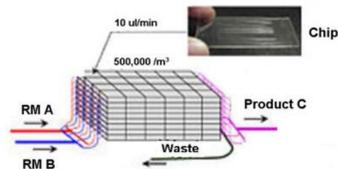
1) CEA, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.
2) UPMC – Univ Paris 06, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France
3) PSL, Chimie ParisTech - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France

L'analyse des radionucléides dans les solutions de combustibles irradiés ou dans les déchets de haute ou moyenne activité implique l'enchaînement de plusieurs opérations de séparation/purification avant la mesure par spectroscopies nucléaires ou ICP-MS. Ces étapes sont sources de déchets et d'exposition aux radiations, et implique l'utilisation de volumes non négligeables de réactifs chimiques ou de solvants. Résoudre ce problème passe par la miniaturisation des outils d'analyse et le développement de laboratoires sur puce dédiés aux analyses liées au domaine nucléaire. La micro extraction liquide-liquide (μ -ELL) a été développée pour des applications d'analyse de radionucléides dans des effluents radioactifs.

CONTEXTE

Développement de la microfluidique analytique pour le nucléaire

- Réduction des volumes (de centaines de mL à quelques μ L)
- Diminution du temps d'analyse
- Réduction de l'exposition des opérateurs
 - exposition chimique
 - exposition radiologique
- Automatisation et parallélisation des analyses
- Diminution des coûts



Avantages spécifiques à la μ -ELL

- Couplage possible des puces via l'utilisation de capillaires



Exemple du couplage de plusieurs puces d'extraction liquide-liquide

- Extraction et dés extraction simultanées



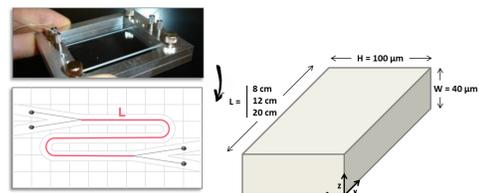
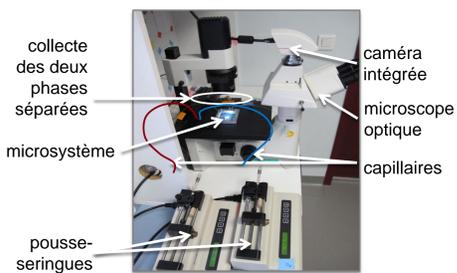
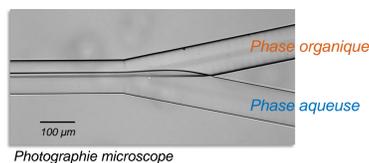
Exemple d'une extraction et d'une dés extraction implantées sur une même puce

Hellé, G. et al. Microfluidic tools for the liquid-liquid extraction of radionuclides in analytical procedures. *Procedia Chemistry*, 2012, 7, p. 679 – 684.

Mariet C., et al. Microsystèmes pour l'analyse des radioéléments. *Spectra Analyse*, 2014, 296 p. 71-78.

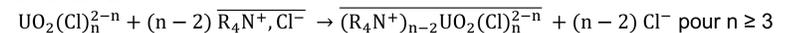
MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET SYSTÈME D'EXTRACTION

Des écoulements laminaires stratifiés ont été mis en œuvre dans des microsystèmes commerciaux (IMT, Japon) en verre compatibles avec les milieux corrosifs. Un design de microcanal à jonctions Y-Y a été retenu de façon à recueillir les phases séparément en sortie de microsystème.



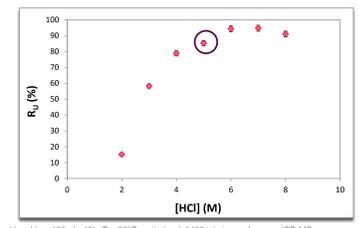
Hellé G. et al. Liquid-liquid microflow patterns and mass transfer of radionuclides in the systems $Eu(III)/HNO_3/DMDBTMA$ and $U(VI)/HCl/Alquat® 336$. *Microfluidics and nanofluidics*, 2014, 17(6), p. 1113-1128
Hellé G. et al. Towards numerical prototyping of labs-on-chip: modeling for liquid-liquid microfluidic devices for radionuclides extraction. *Microfluidics and nanofluidics*, 2015, DOI 10.1007/s10404-015-1643-8

L'extraction de l'uranium en milieu chlorhydrique par un ammonium quaternaire (Aliquat® 336) met en œuvre un mécanisme d'extraction par formation de paires d'ions selon l'équilibre réactionnel suivant:



T. Sato, Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy*, 1983, 22, p. 121-140

Le rendement d'extraction de l'uranium par l'Aliquat® 336 a été déterminé en batch pour différentes concentrations d'HCl.



Un rendement d'extraction $R_{U, batch} = (85,2 \pm 1,2) \%$ a été obtenu pour les compositions des phases ci-dessous:

- Phase aqueuse: $[U(VI)] = 10^{-5} M$, $[HCl] = 5 M$
- Phase organique:
 - extractant : [Aliquat® 336] = $10^{-2} M$
 - diluant : n-dodécane
 - modificateur de phase : 1-décanol 1% (v/v)

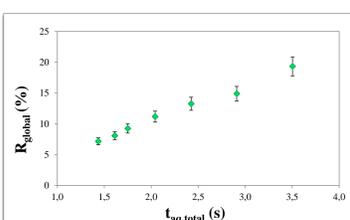
La dés extraction est totale lorsque la phase organique enrichies en uranium est mise en contact avec une solution acide diluée $[HCl]$ ou $[HNO_3] = 0,1 M$.

COUPLAGE EXTRACTION / DESEXTRACTION

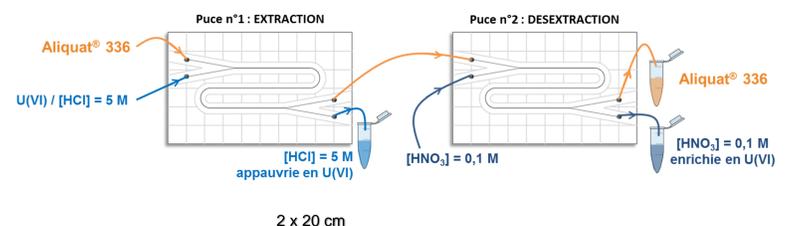
Le couplage d'opérations unitaires telles que l'extraction et la dés extraction a été réalisé grâce à deux microsystèmes séparatifs montés en série. Les phases ont les compositions déterminées précédemment. Les débits des phases aqueuses et organiques (Q_{aq} et Q_{org}) ont été ajustés de façon à allonger les temps de contact des phases calculés selon la relation:

$$t_{aq} = \frac{h \cdot W \cdot L}{Q_{aq}}$$

où W et L sont les paramètres géométriques du microcanal et h une position selon l'axe (oy)



$Q_{aq,1}$ (mL.h ⁻¹)	Q_{org} (mL.h ⁻¹)	$Q_{aq,2}$ (mL.h ⁻¹)	$t_{aq,total}$ (s)	extr. R_U (%)	dés extr. R_U (%)	R_{global} (%)
0,40	0,36	0,20	3,5	54,3	35,6	19,3

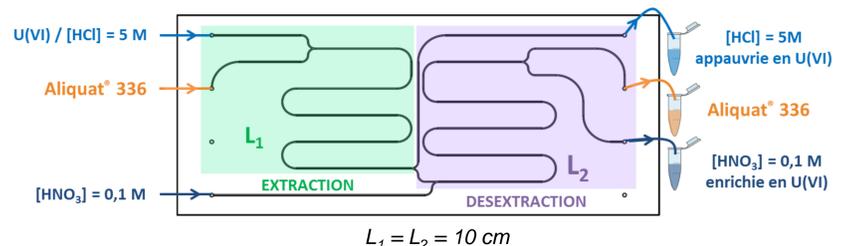


$Q_{aq,1}$ (mL.h ⁻¹)	Q_{org} (mL.h ⁻¹)	$Q_{aq,2}$ (mL.h ⁻¹)	$t_{aq,total}$ (s)	extr. R_U (%)	dés extr. R_U (%)	R_{global} (%)
1,00	0,65	0,95	3,1	72,7	41,7	30,3

En couplant deux microsystèmes ayant des microcanaux de 8 cm et 20 cm, respectivement, on obtient un temps de contact maximum de 3,5 s. Le rendement global maximal ne dépasse pas 30,1 % et aucune des opérations n'atteint son rendement maximum. En particulier, le rendement d'extraction en microsystème est inférieur au rendement de référence déterminé en batch. Il est difficile de réguler les débits pour les deux microsystème en conservant les phases séparées en sortie de chaque microsystème car le second microsystème génère une perte de charge supplémentaire.

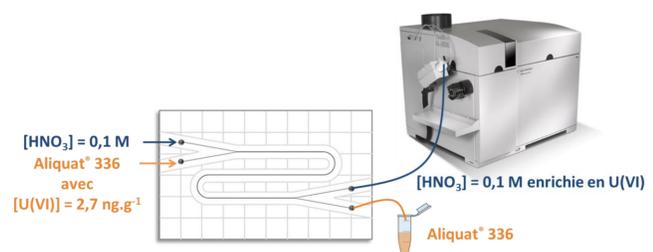
Pour améliorer le contrôle de l'hydrodynamique, les deux opérations ont été intégrées dans un microsystème. Cette fois la réaction d'extraction atteint le rendement maximal ($R_{U, microsystème} = R_{U, Batch} = (85,2 \pm 1,2) \%$). Pour améliorer les performances de la réaction de dés extraction, il faudra fabriquer un microsystème dont le microcanal dédié à cette opération aura une longueur suffisante.

$Q_{aq,1}$ (mL.h ⁻¹)	Q_{org} (mL.h ⁻¹)	$Q_{aq,2}$ (mL.h ⁻¹)	$t_{aq,total}$ (s)	extr. R_U (%)	dés extr. R_U (%)	R_{global} (%)
0,70	0,61	0,65	2,1	85,0	25,4	21,6

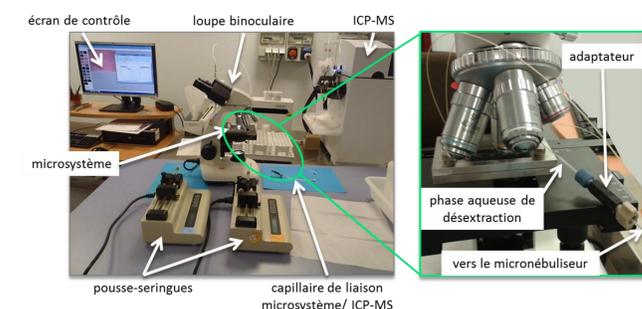


COUPLAGE DESEXTRACTION / ICP-MS

Pour l'étalonnage, des solutions de phase aqueuse contenant différentes concentrations d'uranium ($U(VI)/HNO_3$) ont été injectées parallèlement à une phase organique [Aliquat® 336] = $10^{-2} M$ / 1-décanol 1% (v/v) dans le n-dodécane (sans uranium) dans le microsystème. Une solution organique chargée en uranium a ensuite été introduite en entrée de microsystème parallèlement à une phase aqueuse de dés extraction, $[HNO_3] = 0,1 M$. La concentration de l'uranium récupérée en phase aqueuse en sortie de microsystème et mesurée par ICP-MS était égale à $0,7 ng \cdot g^{-1}$ ($2,9 nmol \cdot L^{-1}$), correspondant à un rendement de dés extraction $R_{U, dés extraction/ICP-MS} = 26 \%$ avec les débits $Q_{aq} = 0,8 mL \cdot h^{-1}$ et $Q_{org} = 0,79 mL \cdot h^{-1}$ dans le microsystème ICC-DY200.



Hellé, G. et al. Liquid-liquid extraction of uranium(VI) with Aliquat 336 from HCl media in microfluidic devices: Combination of micro-unit operations and online ICP-MS determination, *Talanta*, 2015, 139, p. 123–131



- microsystème $L = 20 cm$
- ICP-MS Agilent 7700x
- micronebuliseur G3285-80002 C-Flow PFA Concentric

Les développements analytiques portant sur l'extraction de l'uranium par l'Aliquat® 336 ont été réalisés dans le but d'intégrer des opérations unitaires dans un protocole analytique à flux continu, première étape vers un microsystème d'analyse global. Des efforts de recherche devront être poursuivis pour élargir les conditions hydrodynamiques d'obtention de phases parallèles et séparées mais déjà les dispositifs analytiques miniaturisés pour l'extraction liquide-liquide sont des atouts majeurs pour l'analyse radiochimique car ils offrent les capacités de réduction du temps d'analyse, de couplages.