

Spéciation aqueuse du thorium, du plomb et de l'uranium par échange ionique

Waris Kewouyemi Chouti, Andrei Alexis Largo Sierra, Peter G. C. Campbell et Claude Fortin

Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada G1K 9A9. Auteur de correspondance : andrei_alexis.largo_sierra@ete.inrs.ca 2016

Problématique

En vertu du rôle important que joue l'ion métallique libre dans l'accumulation et la toxicité des métaux chez les organismes aquatiques, de nouvelles techniques analytiques de dosage sont recherchées.

Hypothèse

Cette technique a été utilisée avec succès avec plusieurs ions divalents tels que Cd, Co, Cu, Ni et Zn en présence de différents ligands (synthétiques et naturels) mais aussi avec Ag et récemment avec des terres rares (REEs) tels que Eu et Ce. Nous proposons l'hypothèse que la TÉI peut être sélective aux ions UO_2^{2+} , Pb^{2+} et Th^{4+} .

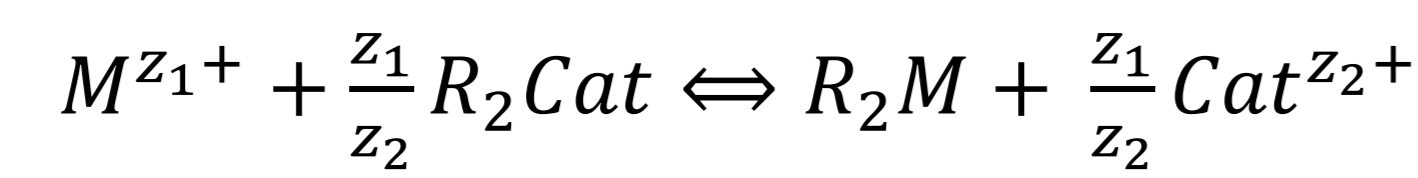
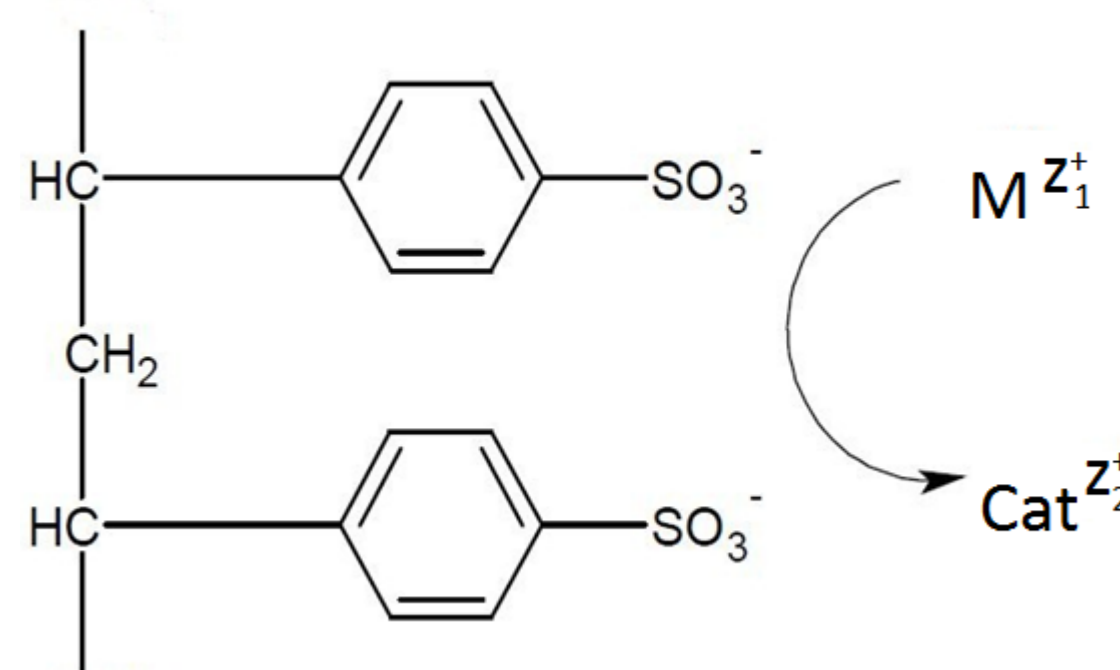
Présentation du projet

Nous examinons la capacité de la Technique d'Échange Ionique (TÉI) de déterminer les concentrations d'ions libres du Pb, du Th et de l'U en solution en présence de ligands. Les premiers résultats ont été obtenus à une force ionique relativement faible ($I = 0,1 \text{ M NaNO}_3$) dans des conditions acides ($pH = 4, 5, 0$ et $6, 0$) dans lesquels la spéciation des métaux est relativement simple.

Méthodologie

La technique d'échange ionique (TEI) :

Résine sulfonique Dowex



$$K_{\text{ÉI}}^c = \frac{[R_{z_1} M][Cat^{z_2+}]^{\frac{z_1}{z_2}}}{[M^{z_1+}][R_{z_2} Cat]^{\frac{z_1}{z_2}}}$$

Figure 1 : Déplacement du cation par un métal sur la résine Dowex

$$\text{Coefficient de distribution } \lambda_{o,i,pH} = K_{\text{ÉI}}^c \frac{[R_{z_2} Cat]}{[Cat^{z_2+}]} = \frac{[R_{z_1} M]}{[M^{z_1+}]}$$

$$\text{Métal lié à la résine } [R_{z_1} M] = \frac{[M_{\text{éluat}}] \times V}{m_R}$$

En condition trace, le métal occupe une très faible proportion des sites ($\ll 1\%$) de complexation de la résine. La variation de la concentration des contre-ions sur la résine devient donc négligeable. On obtient alors une relation simple entre le coefficient de distribution ($\lambda_{o,i,pH}$) et $[M^{z+}]$ (Fortin et al. 2010).

$$[M^{z_1+}] = \frac{[M_{\text{éluat}}] \times V}{\lambda_{o,i,pH} \times m_r}$$

On utilise cette équation pour calculer $[M^{z+}]$ suite à une élution de la résine avec $1,5 \text{ M HNO}_3$.

Méthode d'étalonnage de la TEI

Étapes de l'approche en lots

1. Prétraitement la résine sous forme Na^+
2. Préparer des étalons (UO_2^{2+} , Th^{4+} et Pb^{2+} à I et pH fixes)
3. Conditionner la résine avec la matrice de $NaNO_3$
4. Équilibrer la solution avec la résine 24 heures
5. Isolation de la résine par centrifugation.
6. Éluion du métal lié à la résine avec $10 \text{ mL HNO}_3 1,5 \text{ M}$
7. Dosier $[M]_{\text{éluat}}$ par ICP-AES ou ICP-MS
8. Déterminer le $\lambda_{o,i,pH}$ correspondant à l'échantillon
9. Tracer un graphique d'étalonnage $\lambda_{o,i,pH} = f(pH)$

Tableau 3 : Coefficients de distribution pour le thorium aux pH 4, 5 et 6

| pH | $[Th^{4+}]_{\text{ini}}$ (μM) | $[R-Th]$ ($\mu\text{mol/g}$) | Coefficient de distribution (L/g) |
|----|--|--------------------------------|-----------------------------------|
| 4 | 0,028 | 0,13 | $4,53 \pm 0,71$ |
| 5 | 0,264 | 3,39 | $12,96 \pm 1,62$ |
| 6 | 0,341 | 6,86 | $20,08 \pm 1,13$ |

* Le coefficient de distribution a été calculé par l'approche en lots

** Le coefficient de distribution a été calculé par l'approche en lots répétés

Méthode d'étalonnage de la TEI

Tableau 1 : Coefficients de distribution pour le plomb aux pH 4, 5 et 6

| pH | $[Pb^{2+}]$ (μM) | $[R-Pb]$ ($\mu\text{mol/g}$) | Coefficient de distribution (L/g) |
|----|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 4 | 0,89 | 2,78 | $3,11 \pm 0,29$ |
| 5 | 0,83 | 2,60 | $3,12 \pm 0,21$ |
| 6 | 0,79 | 2,76 | $3,51 \pm 0,16$ |

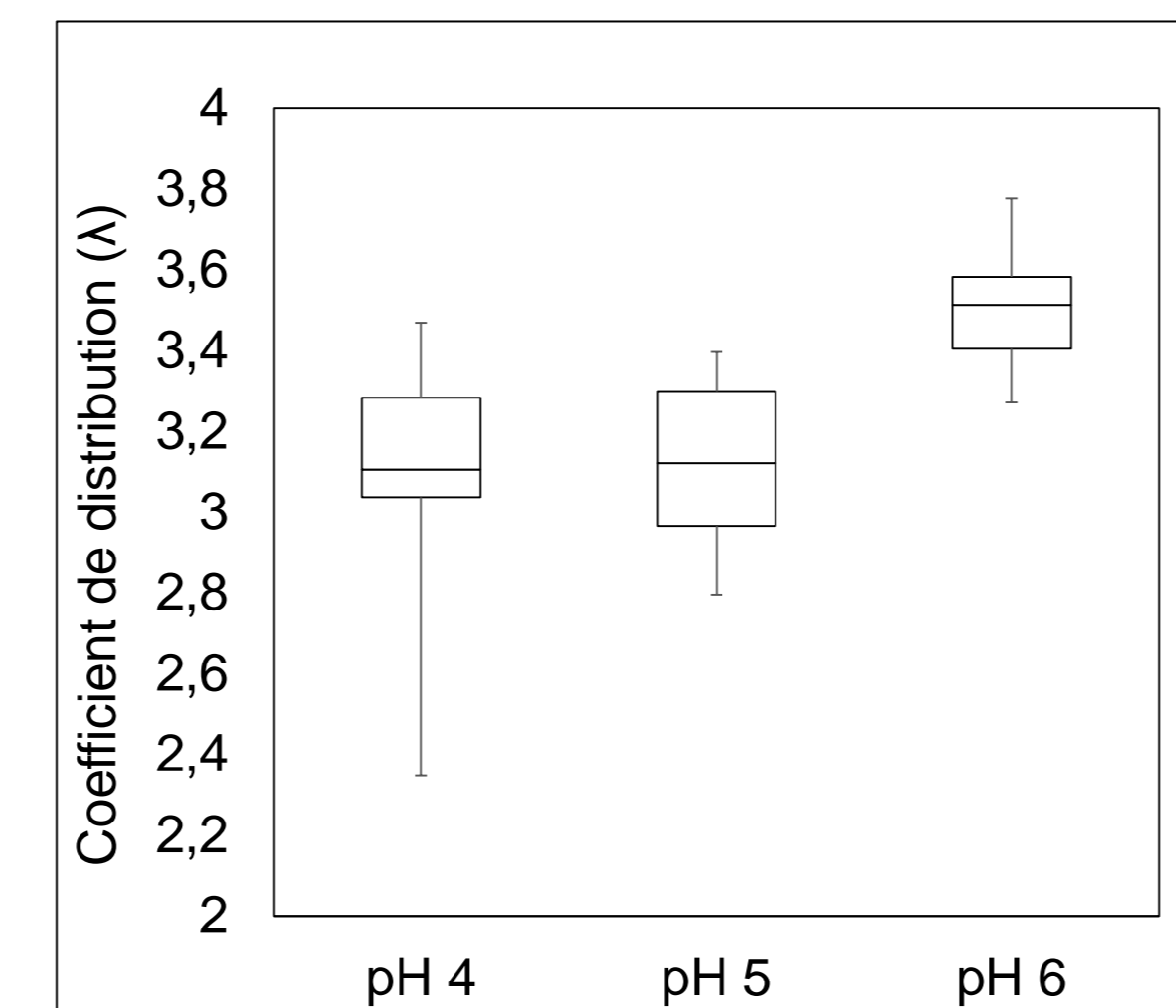


Fig. 2 : Coefficient de distribution de Pb en fonction du pH

Tableau 2 : Coefficients de distribution pour l'uranium aux pH 4, 5 et 6

| pH | $[UO_2^{2+}]$ (μM) | $[R-UO]$ ($\mu\text{mol/g}$) | Coefficient de distribution (L/g) |
|----|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 4 | 3,06 | 6,07 | $1,98 \pm 0,23$ |
| 5 | 2,10 | 3,59 | $1,71 \pm 0,09$ |
| 6 | 52,3 | 272 | $5,21 \pm 0,24$ |

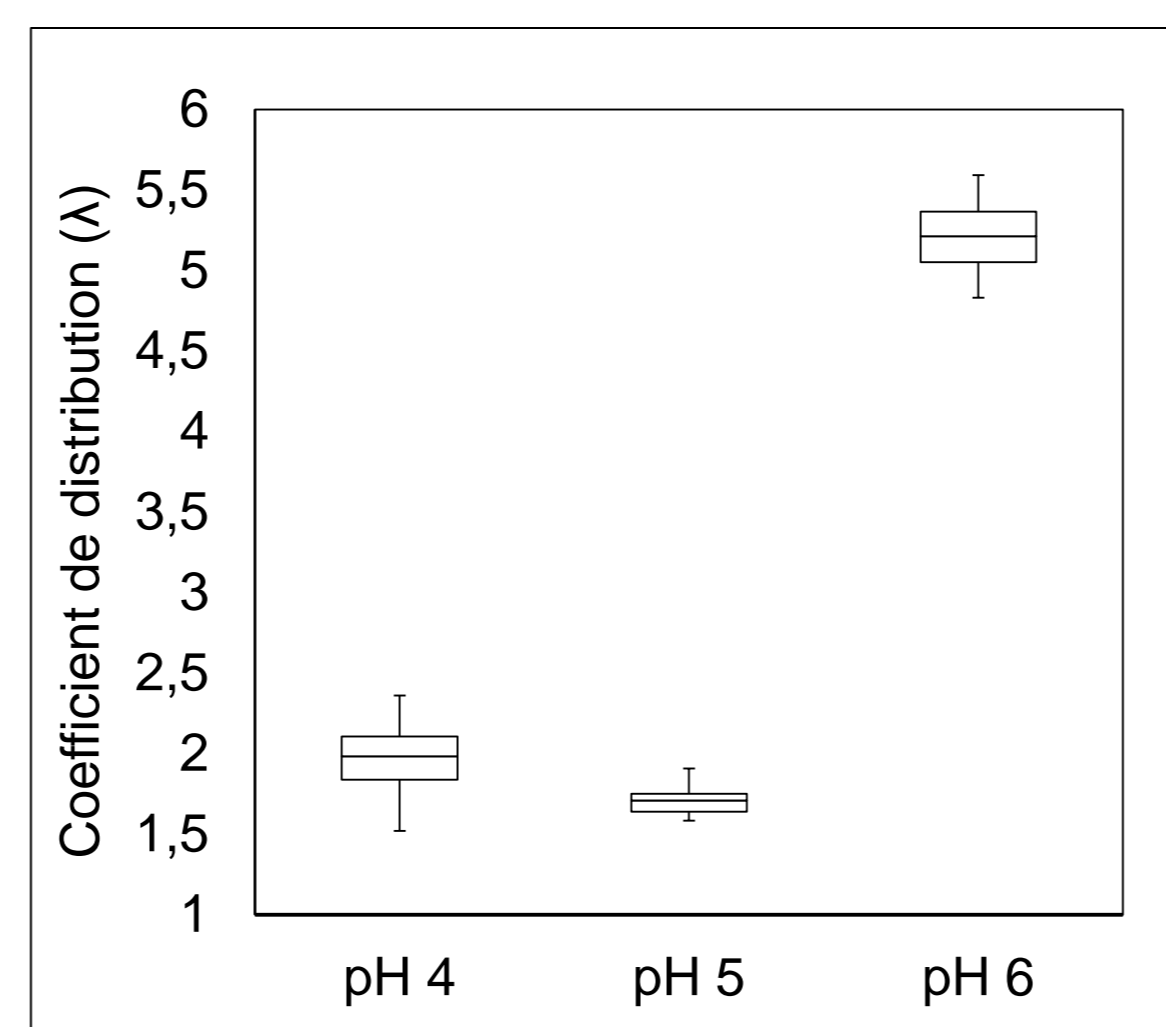


Fig. 3 : Coefficient de distribution de U en fonction du pH

Approche en lots répétés

L'approche «repeat-batch» comprends la répétition de l'étape de mise en équilibre avec la même résine (c.-à-d., sans l'étape d'élution) avec des volumes successifs d'une même solution étalon. Cette approche permet de calculer de façon graphique le volume minimal de solution étalon nécessaire pour atteindre l'équilibre (Leguay et al. 2016).

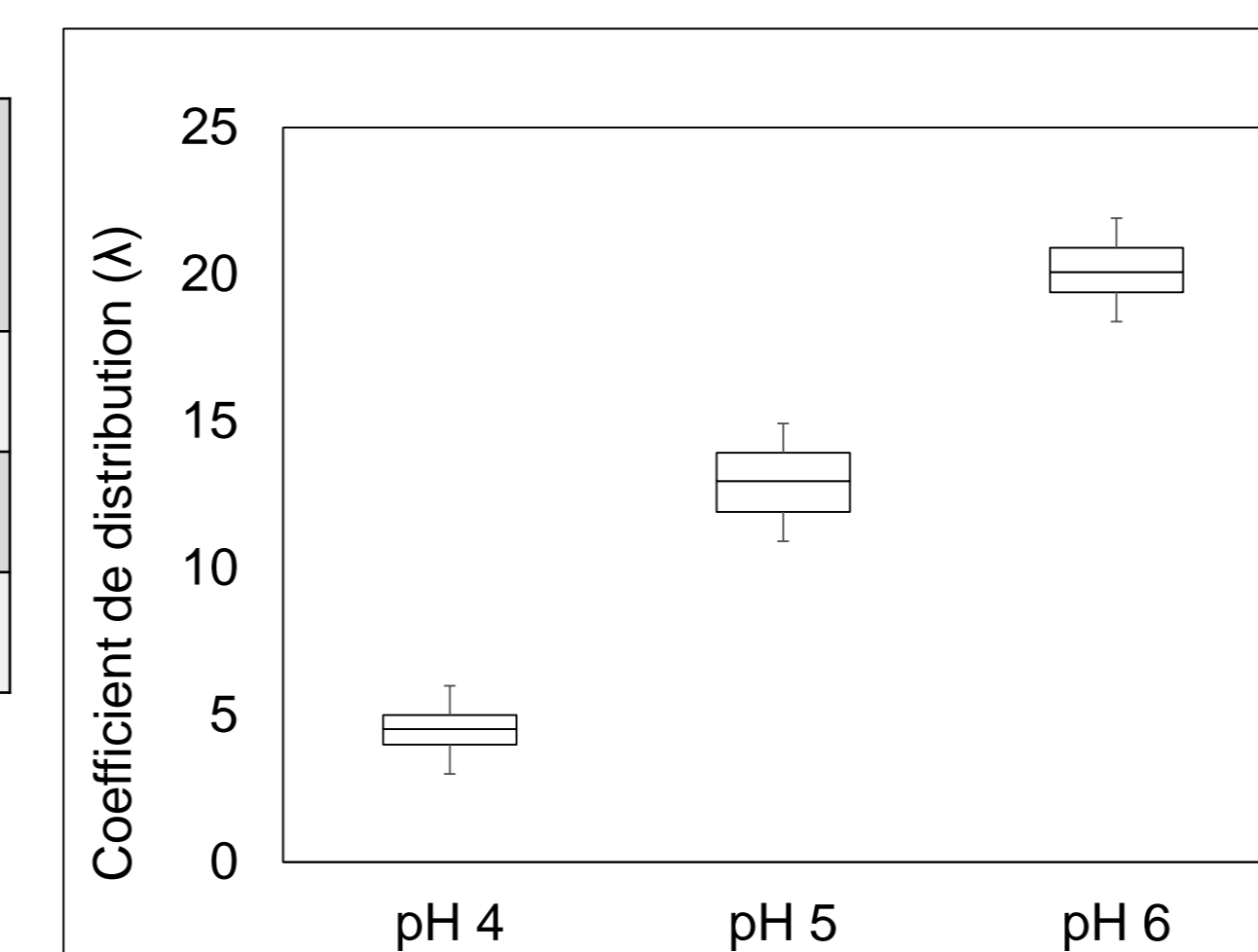


Fig. 4 : Coefficient de distribution de Th en fonction du pH

Dosage de Pb en présence de citrate

Calculs de spéciation chimique avec MINEQL+5.0

Ce logiciel a été choisi étant donné sa facilité d'utilisation et son interface de traitement de données flexible. Les constantes thermodynamiques utilisées pour le logiciel MINEQL+ 5.0 sont toutes celles confirmées avec NIST.

Tableau 5 : Concentrations absolues et relatives des espèces de Pb en présence de citrate à pH 5,0. Le coefficient de distribution, $\lambda_{o,i,pH}$, était de $3,12 \pm 0,21$. La concentration initiale de plomb était de $\sim 2 \mu\text{M}$ et le poids de la résine de $\sim 9 \text{ mg}$.

| [citrate] μM | 0 | | 10 | | 27 | | 78 | |
|-------------------------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|------|
| Espèce | [] M | % | [] M | % | [] M | % | [] M | % |
| $[Pb^{2+}]$ (Calc.) | 1,34E-07 | 63,3 | 9,47E-07 | 45,4 | 6,22E-07 | 30,4 | 3,17E-07 | 15,1 |
| TEI $[Pb^{2+}]$ | 1,34E-06 | 63,5 | 7,95E-07 | 38,2 | 4,47E-07 | 21,8 | 1,50E-07 | 7,2 |
| $Pb[Citrate]^-$ | 0,00E+00 | 0,0 | 5,88E-07 | 28,2 | 1,07E-06 | 52,0 | 1,60E-06 | 76,2 |
| $PbNO_3^+$ | 7,03E-07 | 33,3 | 4,97E-07 | 23,9 | 3,26E-07 | 16,0 | 1,67E-07 | 7,9 |
| $Pb(NO_3)_2 \text{ aq}$ | 7,06E-08 | 3,3 | 4,99E-08 | 2,4 | 3,28E-08 | 1,6 | 1,67E-08 | 0,8 |

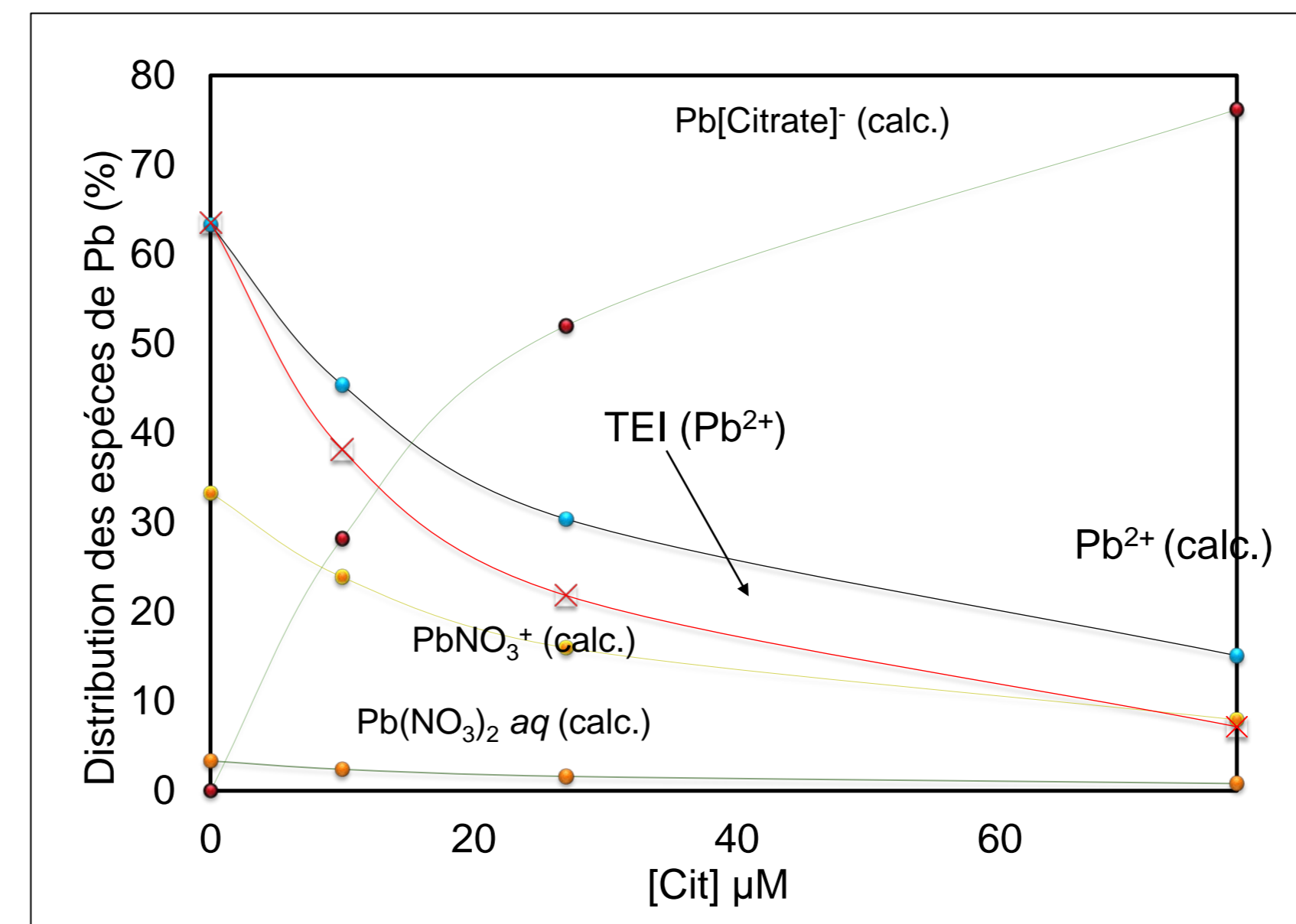


Fig. 5 : Distribution des espèces de Pb calculées par MINEQL+ 5.0 et concentrations de Pb^{2+} libre mesurées par TEI (rouge)

Résultats

Les premiers essais avec le citrate à des concentrations de 10, 27 et 78 μM ont montré des concentrations de Pb^{2+} mesurées légèrement inférieures à celles calculées (Fig. 5). Ces essais seront validés avec une autre méthode et d'autres ligands seront testés.

Conclusion

Les résultats préliminaires indiquent des coefficients de distribution pour le Pb^{2+} , pour ces trois pH, qui sont presque identiques, alors que ceux de UO_2^{2+} augmentent avec le pH, suggérant une interférence de la part d'un complexe. En ce qui concerne le Th^{4+} , l'équilibre avec la résine Dowex n'a pas été atteint, une augmentation de la force ionique sera donc nécessaire pour cet élément afin de pouvoir atteindre un équilibre et obtenir des coefficients de distribution fiables.

Perspectives

- Déterminer les concentrations d'ions libres par une méthode électrochimique (avec des électrodes sélectives dans le but de comparer nos résultats avec une autre technique de dosage d'ions libres métalliques).
- Utiliser d'autres ligands comme le NTA afin de vérifier la sélectivité de la résine.
- Dosier les métaux en présence d'acide fulvique dans le but de tester son applicabilité dans l'environnement.

Références

- Chouti W. (2016) Rapport de stage postdoctoral, INRS-ETE. Du 18/09/2015 au 17/03/2016
- Leguay S., Campbell P. G. C., Fortin, C. (2016) "Determination of the free-ion concentration of rare earth elements by an ion-exchange technique: implementation, evaluation and limits." Environ. Chem. 13: 478-488.
- Fortin C., Y. Couillard et al. (2010). "Determination of free Cd, Cu and Zn concentrations in lake waters by *in situ* diffusion followed by column equilibration ion-exchange." Aquat. Geochem. 16: 151-172.