

# Beryllium: Nécessité des Contrôles

UGM05 - 04/11/05 - Rennes

# Plan

- **Beryllium, utilisations et propriétés**
- **Beryllium: problèmes associés**
- **Nécessité des contrôles**
- **Problèmes rencontrés**
- **Résine Dipex**
- **Effets de larges quantités d'Uranium**
- **Conclusion**

# Beryllium: utilisations et propriétés

- **Découvert en 1798**
  - Utilisé dans l'industrie depuis les années 1940 et 50
- **Plus léger que l'Aluminium, plus dur que l'acier**
  - 2nd métal le plus léger
  - 6 fois plus dur que l'acier
- **Forte absorption de chaleur**
  - 1 Kg absorbe autant de chaleur que 6 Kg de cuivre
  - Les métaux, alliages, sels et oxydes de Be sont largement utilisés dans diverses industries
  - Structures en aérospacial (navettes)
  - Miroirs de satellite et télescopes spatiaux
  - Clubs de golf et cadre de vélo
  - Modérateurs ou réflecteurs de neutrons dans les réacteurs nucléaires

# Beryllium: problèmes associés

- **Problèmes physiques**
  - Onéreux
  - Cassant
    - Augmente la toxicité
- **Problèmes de santé**
  - Inconvénient majeur de son utilisation en industrie
    - Engendre la maladie chronique du Beryllium (CBD)
      - Pas de remède connu, peut seulement être traitée
    - Attaque les tissus pulmonaires
      - Chronique, cela peut prendre des années à se développer
    - Période moyenne de latence: 10-15 ans
    - 2-5 % de la population sont sensibles au Be
      - Exemple: près de 100 travailleurs retraités ou actuels du Département de l'Énergie Américains sont atteints par CBD

# Nécessité des contrôles

- **Protection des travailleurs**
  - Contrôles de l'air et des surfaces
- **Actuellement**
  - Mesures ICP-AES ou GFAA sur des échantillons minéralisés au micro-onde
  - Méthodes sensibles à certaines interférences

# Problèmes rencontrés

## Eléments interférants dans le spectre AES du Beryllium

Table 1. Potential Spectral Interferences for Be determination by ICP-AES<sup>a</sup>

Analyte	Peak (nm)	Intensity	Analyte	Peak (nm)	Intensity
Cr	312.870	15.0	Nb	313.079	2200.0
U	312.879	6.0	Ti	313.080	6.0
Zr	312.918	400.0	Ce	313.087	65.0
Nb	312.964	22.0	Th	313.107	27.0
U	312.973	15.0	<b>Be<sup>b</sup></b>	<b>313.107</b>	<b>41000.0</b>
Zr	312.976	550.0	Tm	313.126	2300.0
Th	312.997	10.0	U	313.132	8.0
V	313.027	1020.0	Hf	313.181	20.0
OH	313.028	0.0	U	313.199	15.0
Ce	313.033	50.0	Cr	313.206	1000.0
<b>Be<sup>b</sup></b>	<b>313.042</b>	<b>64000.0</b>	Zr	313.207	7.0
U	313.056	6.0	Th	313.226	5.0
OH	313.057	0.0	Mo	313.259	1800.0
U	313.073	0.0	Ce	313.259	30.0

<sup>a</sup>As listed in Varian Plasma96 software version 1.12

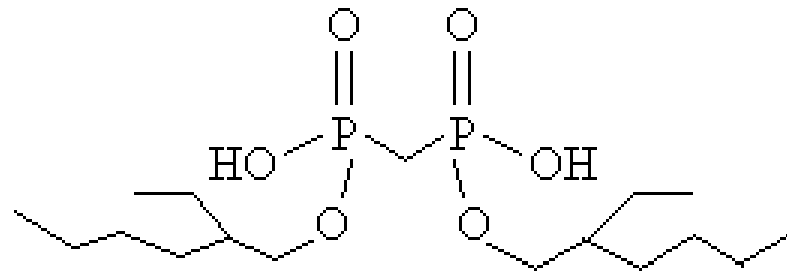
<sup>b</sup>Commonly used peaks for beryllium determination by ICP-AES

- Les raies de Be sont très intenses → méthode adéquat pour la détermination de Be
- Les raies interférentes d'autres éléments pourraient conduire à des faux-positifs
- La détermination positive de Be entraîne l'arrêt des activités jusqu'au nettoyage

# Problèmes rencontrés

- Les raies interférentes sont actuellement corrigées avec une “correction inter-éléments” (IEC)
- L’uranium est spectralement très riche
- Le décallage su spectre dépend du degré d’enrichissement de U
- Recherche d’une méthode pour éliminer les éléments interférents en AES, notamment U
- Evaluation de plusieurs résines d’extraction pour leur habilité à purifier les échantillons contenant Be

# Résine Dipex®





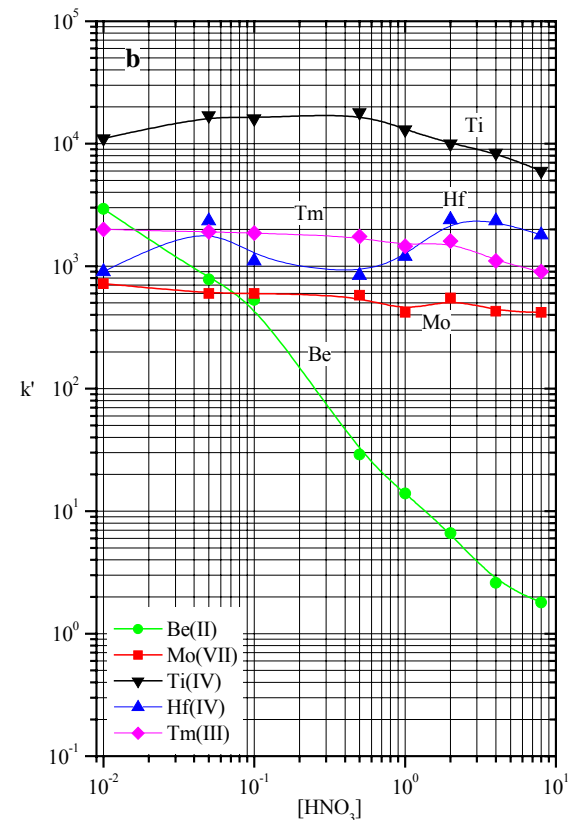
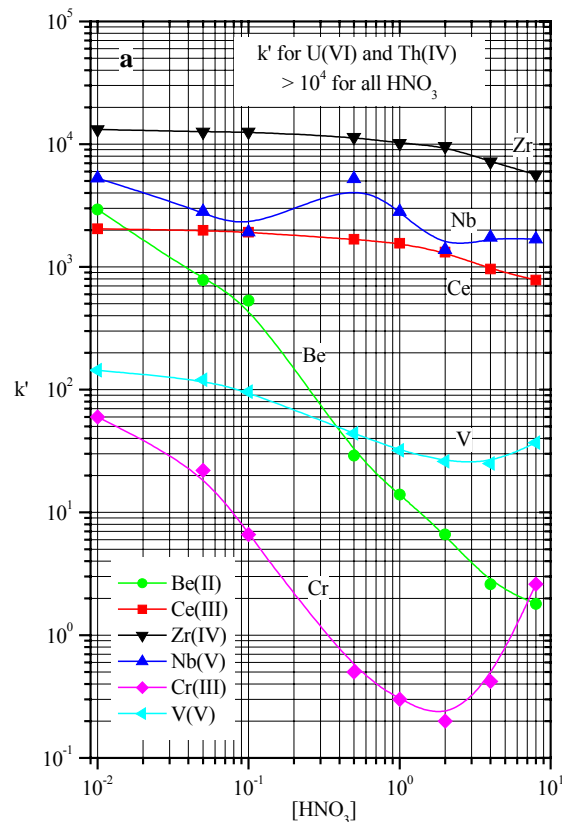
# Caractéristiques de la résine Dipex®

Taille de particules ( $\mu\text{m}$ )	50-100
Capacité en Be ( $\text{mg/mL}^{\$}$ )	0,25
Extractant imprégné ( $\text{g}_E/\text{g}_R^*$ )	0,4

$\$$  mg Be/mL de résine imprégnée

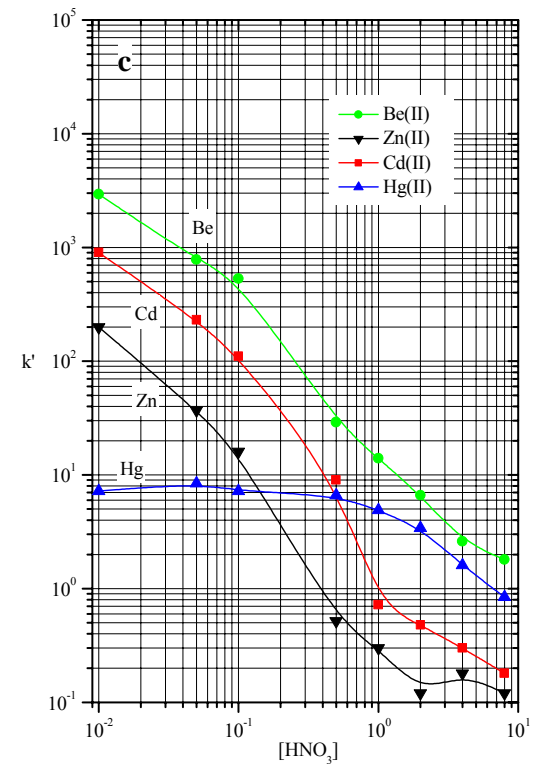
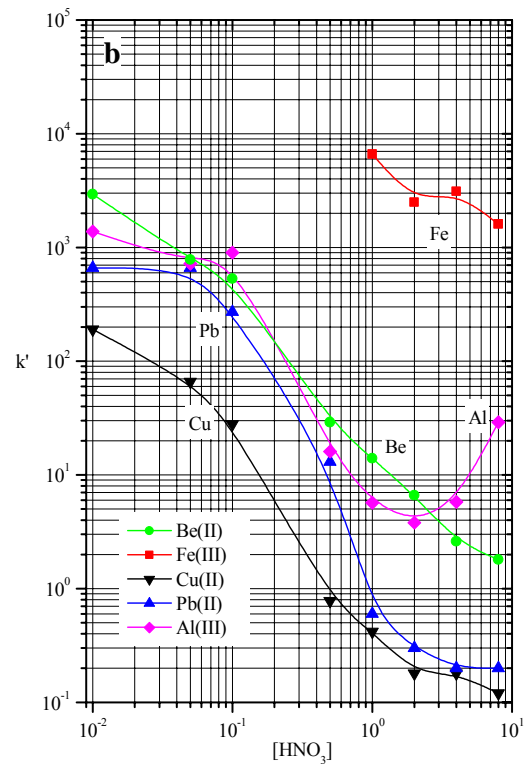
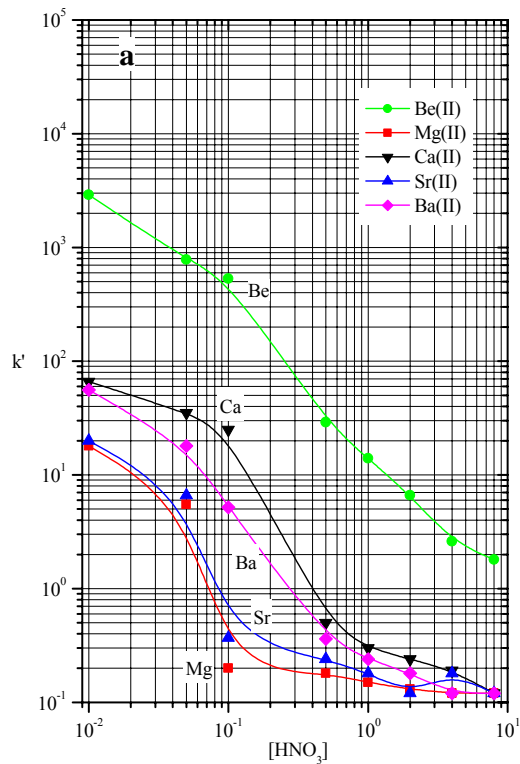
$^*g_E$  = masse d'extractant en gramme

$g_R$  = masse de résine en gramme

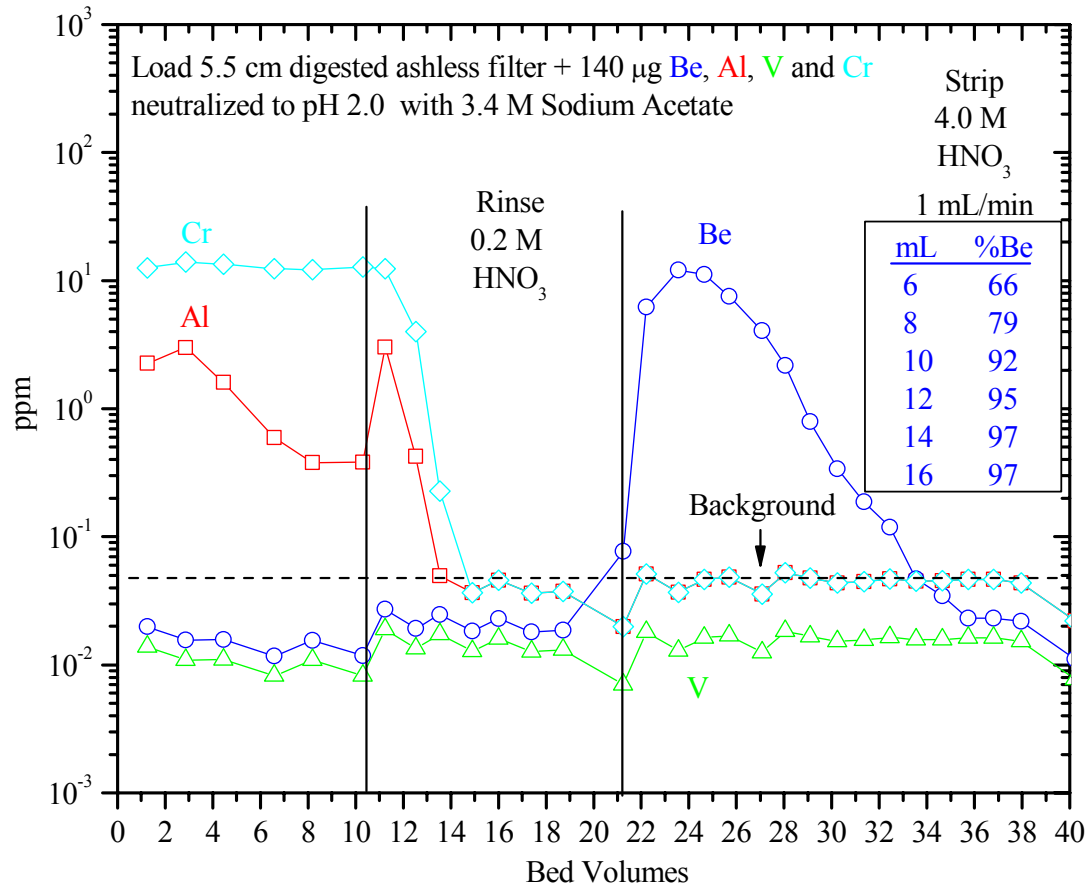


- Be retenu à faible concentration  $\text{HNO}_3$  ( $k'=3000$ ,  $[\text{HNO}_3]=10^{-2}$  M) et élué à forte concentration  $\text{HNO}_3$  ( $k'=2$ ,  $[\text{HNO}_3]=8$  M)
- Interférences fixées sur tout le domaine d'acidité
- Cr faiblement fixé sur tout le domaine ( $0,2 < k' < 60$ ;  $\alpha_{\text{Be/Cr}}$  max = 50 à 8 M  $\text{HNO}_3$ )
- 1 colonne pour purifier Be des interférences
- Uranium fortement retenu ( $k' > 10^4$  sur tout le domaine d'acidité)

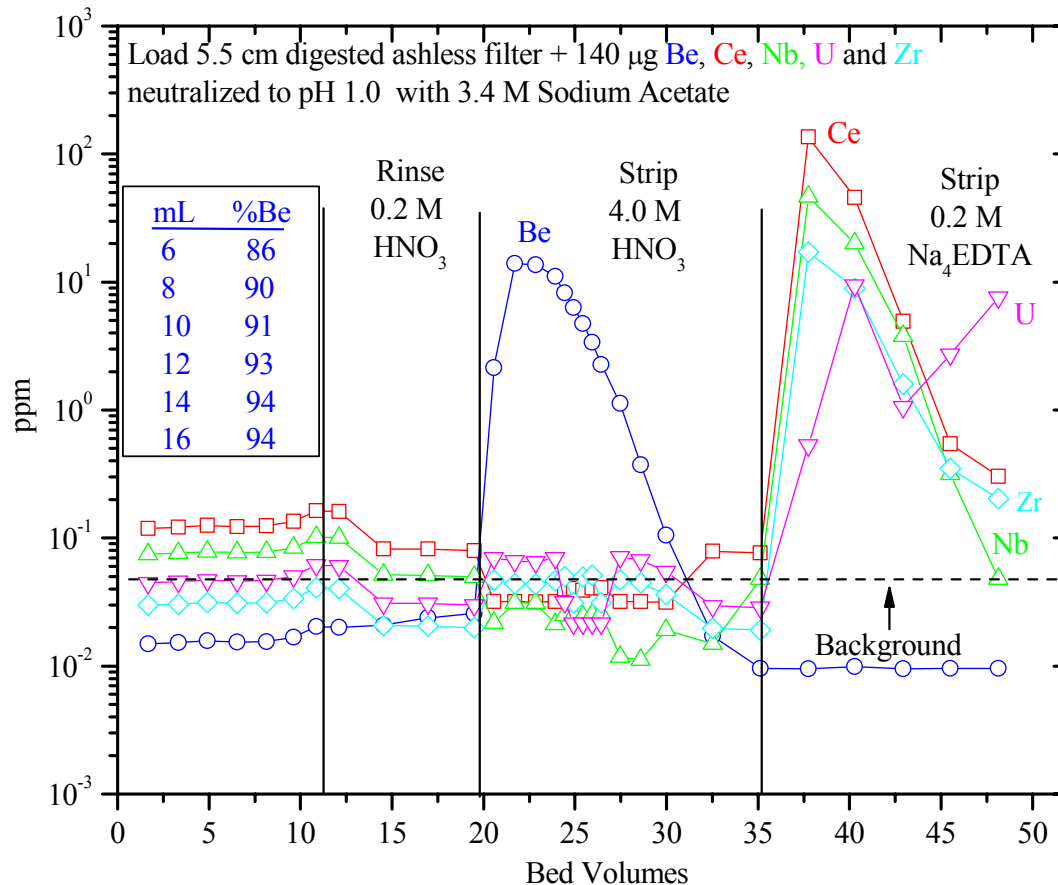
# Rétention d'éléments sélectionnés sur la résine Dipex



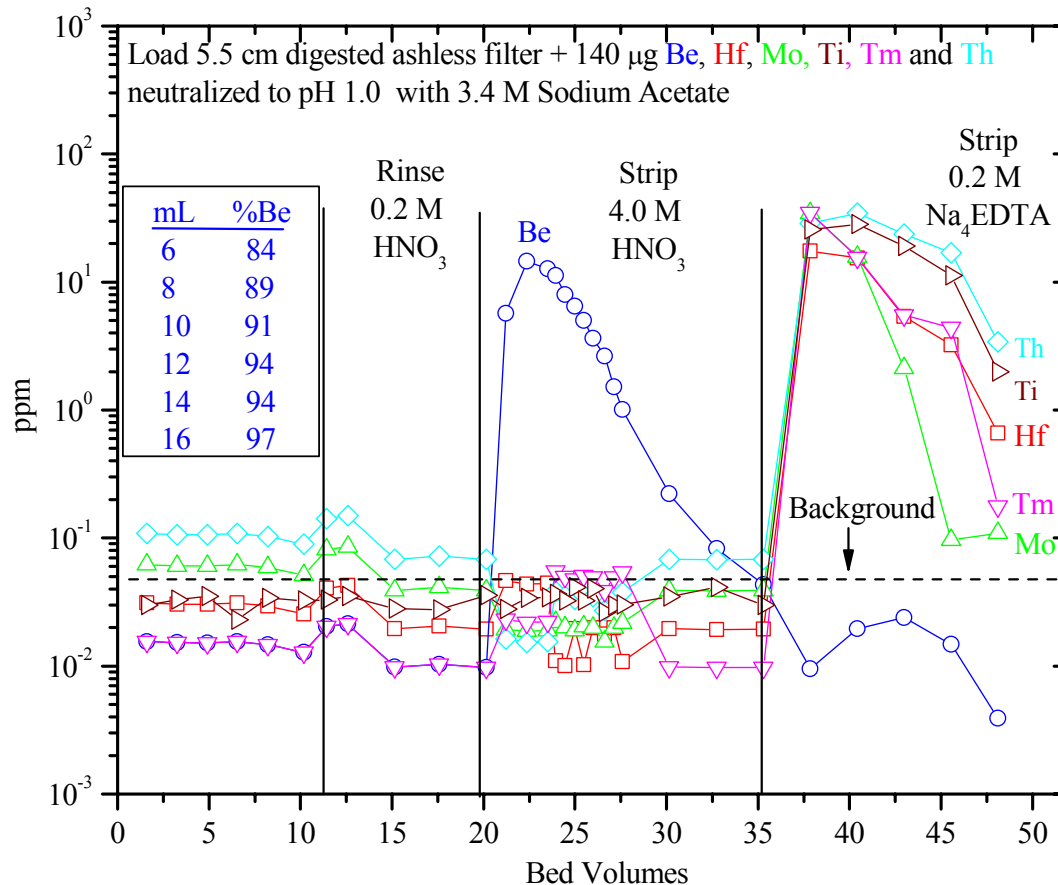
# Elution de Be et d'éléments sélectionnés sur la résine Dipex



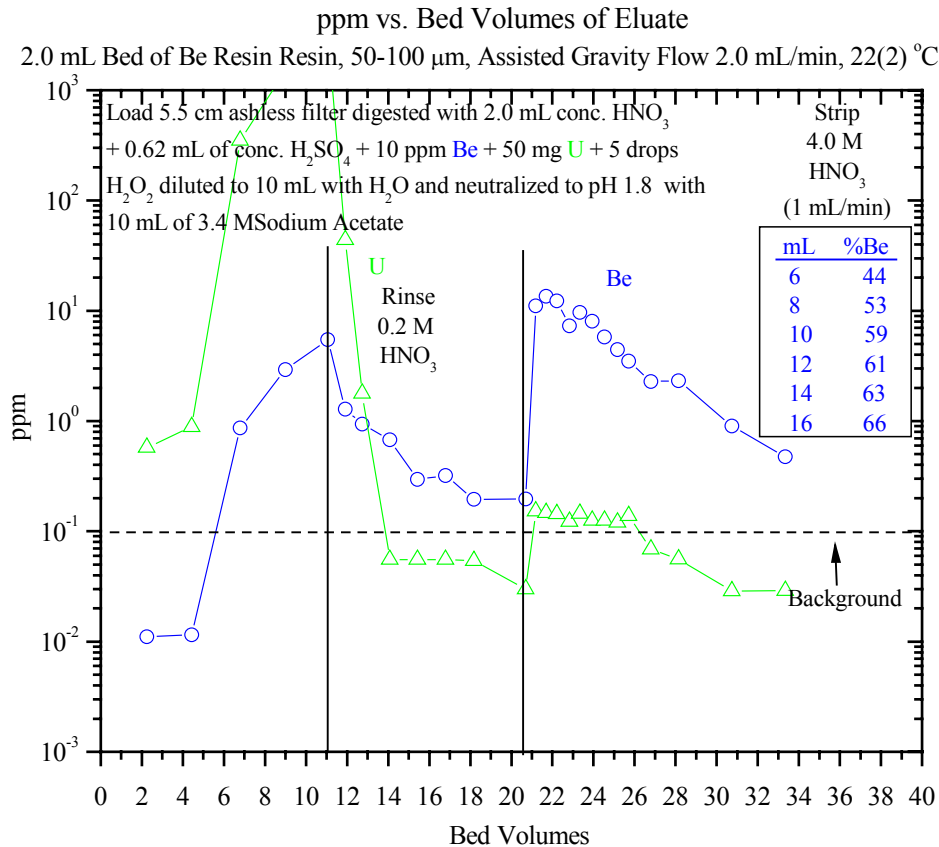
# Elution de Be et d'éléments sélectionnés sur la résine Dipex



# Elution de Be et d'éléments sélectionnés sur la résine Dipex

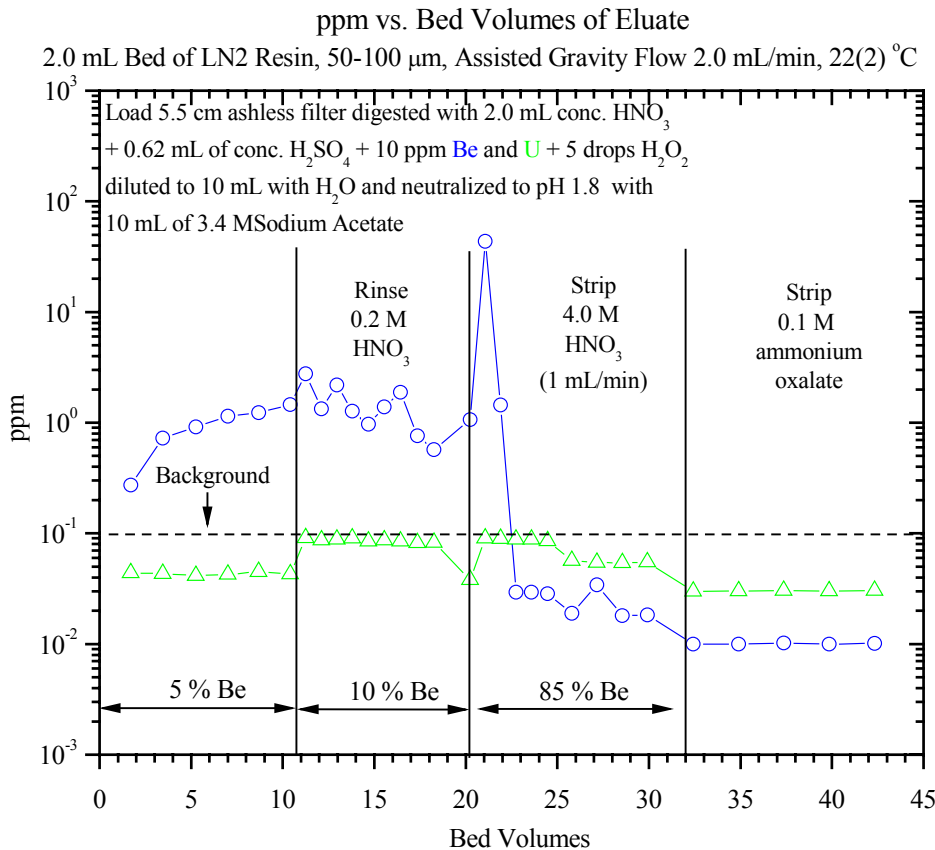


# Impact de la quantité de U sur le rendement en Be

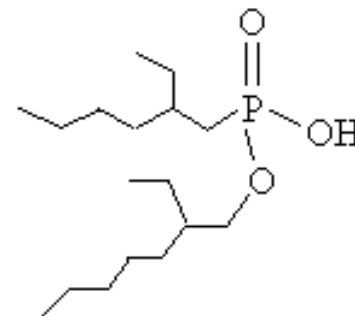


- Forte rétention de U sur Dipex
- Compétition U/Be pour les sites de rétention sur la résine Dipex. Excès de U → chute du rendement de Be
- 50 mg de U réduit le rendement en Be ~60%
- 100 mg de U réduit le rendement en Be à 29% et présence de U dans la fraction Be

# Impact de la quantité de U sur le rendement en Be

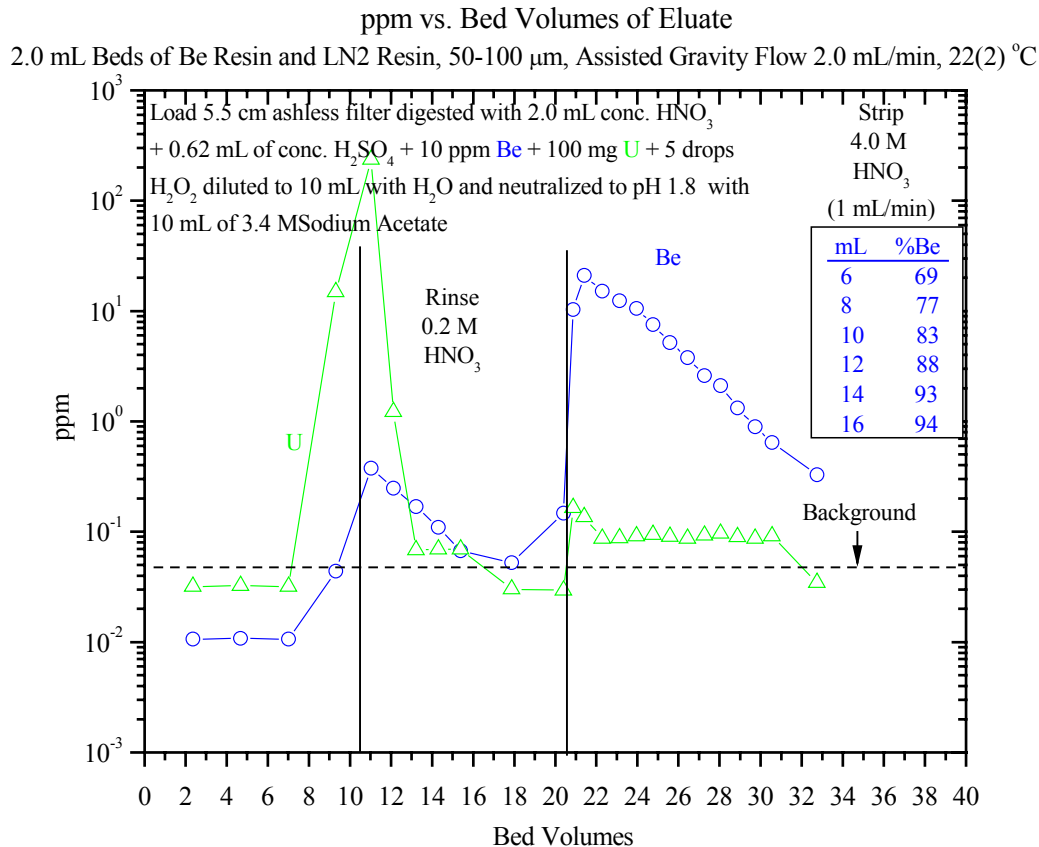


- Une résine LN2 en amont de la résine Dipex sépare efficacement U de Be
- La résine LN2 contient un groupement acide phosphonique substitué



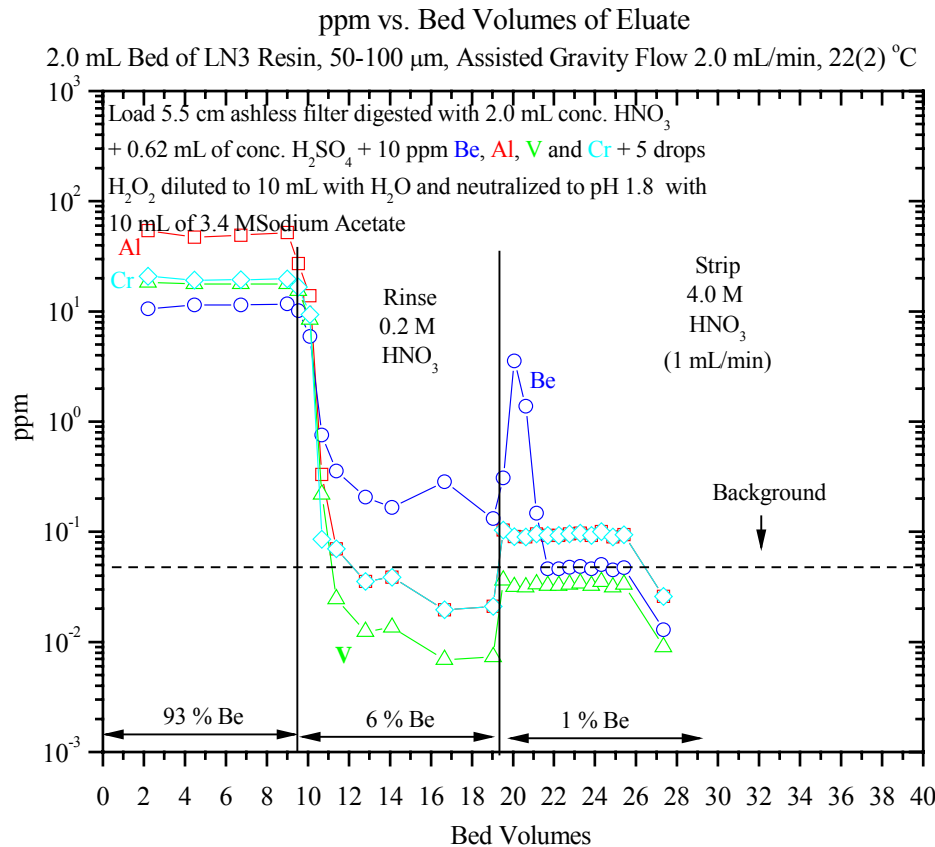


# Impact de la quantité de U sur le rendement en Be

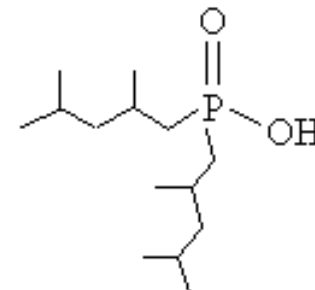


- **Couplage résine LN2/résine Be permet de retenir U sans réduire le rendement en Be et sans changement de chimie**
- **100 mg de U n'affecte pas le rendement en Be et la fraction Be ne contient pas de U**
- **La résine LN2 reste en amont de la résine Dipex pendant toute la procédure (chargement, rinçage, élution)**

# Impact de la quantité de U sur le rendement en Be



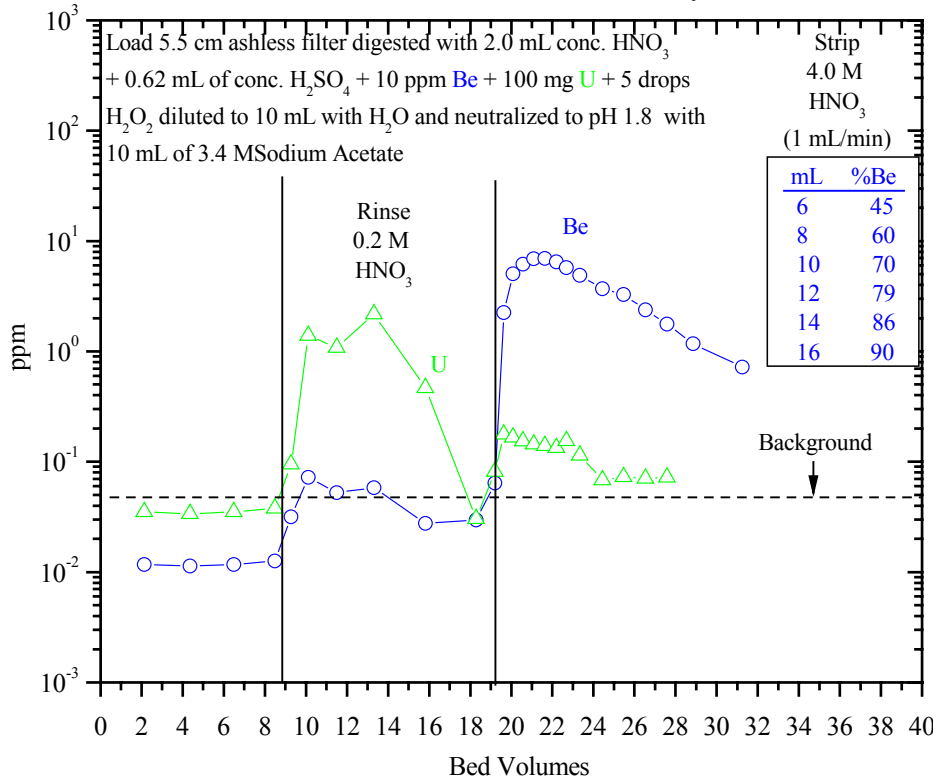
- Une résine LN3 Resin en amont de la résine Dipex permet également d'éliminer U et retient moins Be que LN2
- La résine LN3 contient un groupement acide phosphinique substitué



# Impact de la quantité de U sur le rendement en Be

ppm vs. Bed Volumes of Eluate

2.0 mL Beds of Be Resin and LN3 Resin, 50-100  $\mu\text{m}$ , Assisted Gravity Flow 2.0 mL/min, 22(2)  $^{\circ}\text{C}$



- **Couplage résine LN3/résine Be permet de retenir U sans réduire le rendement en Be et sans changement de chimie**
- **100 mg de U n'affecte pas le rendement en Be et la fraction Be ne contient pas de U**
- **La résine LN3 peut être retirée après le rinçage**

# Impact de la quantité de U sur le rendement en Be

Beryllium Yields and Uranium Impurity vs mg Uranium in Load Solution<sup>a</sup>

mg U	2 mL Beryllium Resin		2 mL Beryllium Resin + 2 mL LN2		2 mL Beryllium Resin + 2 mL LN3	
	% Be	µg U in	% Be	µg U in	% Be	µg U in
	in 12 mL <sup>b</sup>	Be fraction	in 12 mL <sup>b</sup>	Be fraction	in 12 mL <sup>b</sup>	Be fraction
0.14	90	< 1.5 <sup>c</sup>	85	< 1.5	N/A	N/A
10	92	< 1.5	N/A	N/A	N/A	N/A
25	86	< 1.5	87	< 1.5	97	< 1.5
50	61	< 1.5	88	< 1.5	97	< 1.5
75	N/A	N/A	81	< 1.5	93	< 1.5
100	29	580	88	< 1.5	79	< 1.5

<sup>a</sup>Whatman filter paper spiked with 0.14 mg Be, digested with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and neutralized with sodium acetate to pH 1.8

<sup>b</sup>Beryllium Resin Strip Solution 4.0 M HNO<sub>3</sub>

<sup>c</sup>Detection limit for Uranium by ICP-AES under the experimental conditions

- Les résines LN2 et LN3 présentent une importante capacité pour U
- Avec LN2, les résines restent connectées lors des étapes de charge, de rinçage et d'élution de la résine
- Avec LN3, la résine LN3 peut être déconnectée de la résine Dipex après le rinçage

# Conclusion

- Méthode efficace et fiable pour la purification de Be des interférences spectrales en ICP-AES avec une colonne
- Méthode compatible avec les méthodes actuelles de contrôle et de minéralisation d'échantillons
- Méthode robuste et valable pour un large domaine de pH
  - pH peut être contrôlé avec des indicateurs pour une performance maximale
- Ajout de colonnes de garde de résine LN2 ou LN3 augmente la capacité de U sans changer la chimie de Be ni diminuer le rendement en Be
- La résine Dipex est disponible sous la dénomination de résine Beryllium