



**HAL**  
open science

## Extraction liquide-liquide en microsysteme pour l'analyse radiochimique

C. Mariet

► **To cite this version:**

C. Mariet. Extraction liquide-liquide en microsysteme pour l'analyse radiochimique. Workshop du departement de chimie Microsystemes chimiques et analytiques du concept a l'application, Jun 2015, Orsay, France. cea-02489563

**HAL Id: cea-02489563**

**<https://cea.hal.science/cea-02489563>**

Submitted on 24 Feb 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.



Laboratoire de développement analytique  
nucléaire isotopique et élémentaire  
CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS/LANIE  
C. MARIET, G. HELLE



IR CP Institut  
de Recherche  
de Chimie Paris

*Equipe Ressources et Matériaux pour un  
Monde Durable*  
PSL\*, Chimie ParisTech, IRCP, CNRS UMR  
8247, G. COTE



Equipe «Procédés, Plasmas, Microsystèmes ,  
PSL\*, Chimie ParisTech, IRCP, CNRS UMR 8247  
C. GUYON, S. CAVADIAS, W. ABOUSSAOUD  
(ATER), M. TATOULIAN

*Extraction liquide-liquide en  
microsystèmes  
pour l'analyse radiochimique*

Clarisse MARIET



# Contraintes et limitations actuelles des analyses radiochimiques

## Milieux chimiques utilisés

- solvants organiques : chloroforme, tétrachlorure de carbone...
- solutions aqueuses : acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique concentrés
- échantillons très irradiants et/ou contaminants



## Installations

Sorbonne → Chaîne blindée → très contraignant

1

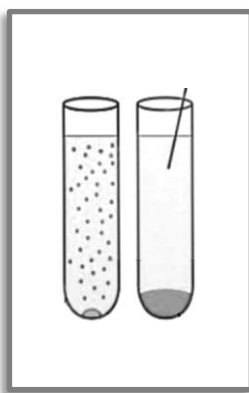
Dissolution



V = 50-100 mL

2

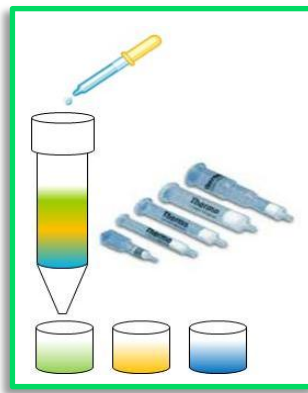
Co-précipitation



V = 80-100 mL

3

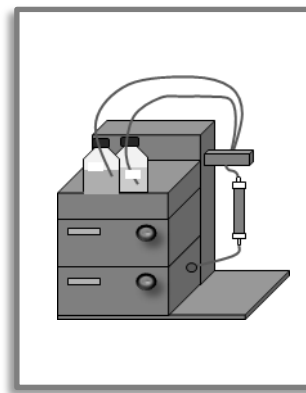
Séparation



V ≤ 50 mL

4

Purification par HPLC



V ≥ 100 mL

5

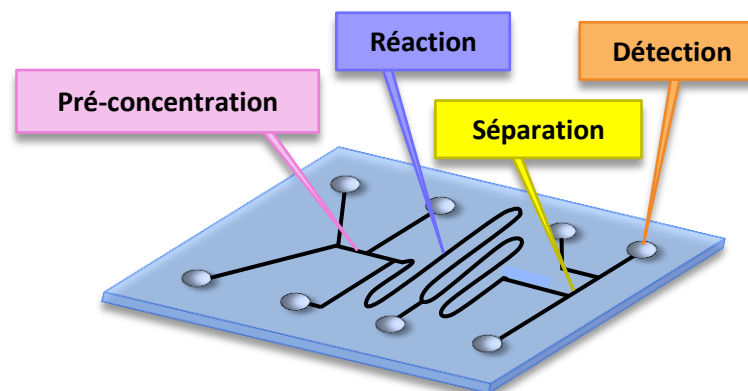
Détection

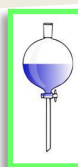
# Répondre aux exigences et besoins futurs de l'analyse radiochimique grâce à la miniaturisation

	<u>BATCH</u>	<u>MICROSYSTEME</u>	<u>GAIN</u>
• <b>Réduction des volumes</b> (REACH, chimie verte)	≈ 100 mL	≈ 500 nL	1/10 <sup>3</sup> à 1/10 <sup>6</sup>
• <b>Réduction du temps d'analyse</b>	min ou h	quelques s ou min	1/10 à 1/10 <sup>3</sup>

➔ **Réduction de l'exposition des opérateurs**

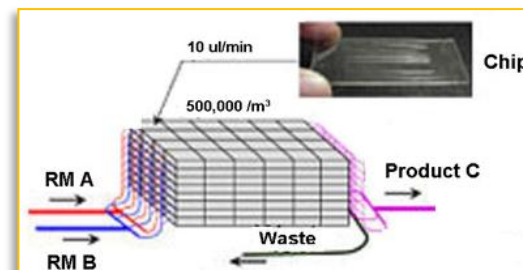
➔ **Réduction des coûts**





- Automatisation et parallélisation des analyses

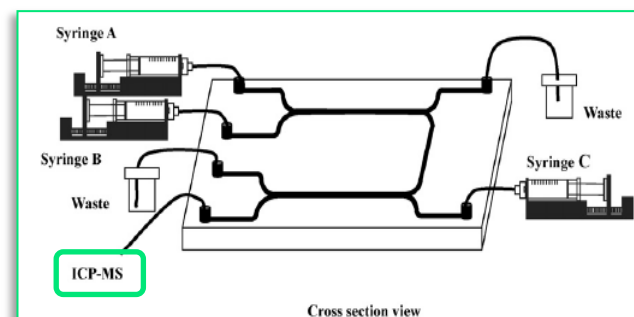
Ralston, ISEC Conference, 2011



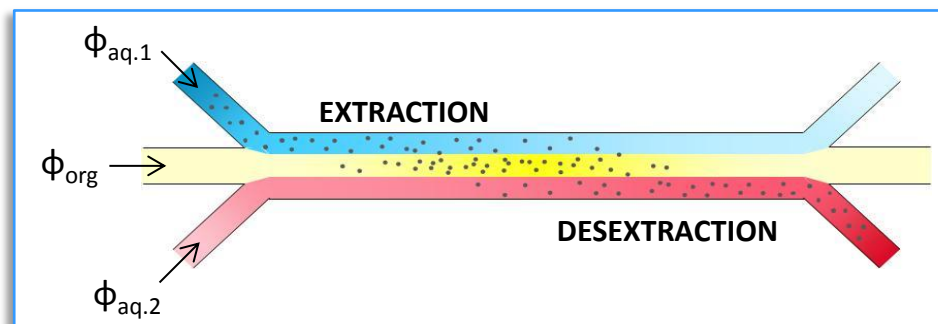
- Couplage direct avec le système de détection

- microscopie
- ICP-MS, ESI-MS
- spectroscopie UV (...)

Kagawa, Talanta, 2009, 79, 1001-1005



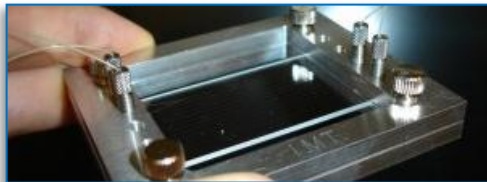
- Extraction / désorption simultanées sur une même puce



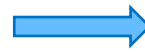
Acides concentrés, solvants agressifs, radionucléides



*Microsystèmes en verre*



• Géométrie du microcanal



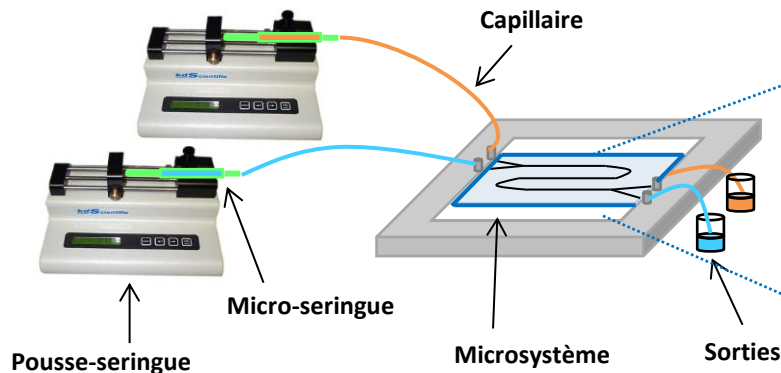
largeur H = 100  $\mu\text{m}$  ; profondeur W = 40  $\mu\text{m}$   
longueurs L = 8 cm ; 12 cm ; 20 cm

Réalisation de couplages

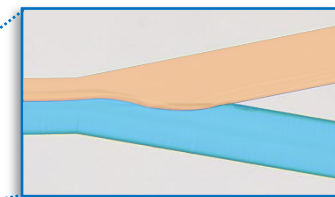
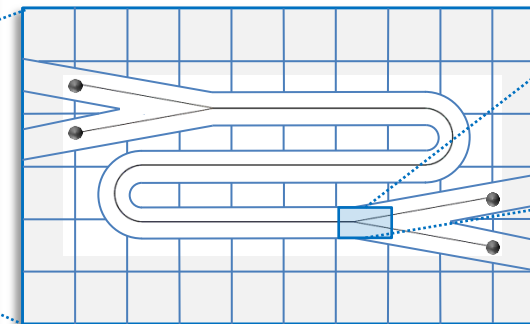


- 1) *Ecoulements parallèles*
- 2) *Interface centrée*


*Schéma du montage expérimental*




*Schéma du microsystème*



*Photographie microscope*

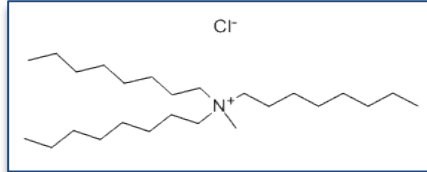
 *Phase organique*

 *Phase aqueuse*

1

## Exemples de réactions d'extraction par solvant miniatures optimisées

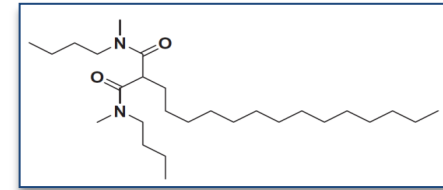
### U(VI) / Aliquat® 336



- Formation de paires d'ions
- Cinétique rapide

Coleman *et al.*, *AIME Annual Meeting*, 1979, New Orleans, LA, USA

### Eu(III) / DMDBDMA



- Extraction neutre
- Cinétique lente

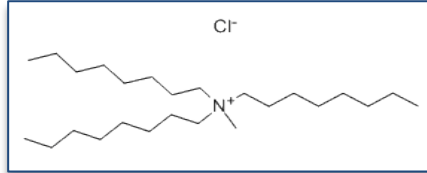
Weigl *et al.*, *Solv Ext Ion Exch*, 2001, 19, 215-229

2

## Exemples de séparations en $\mu$ -ELL

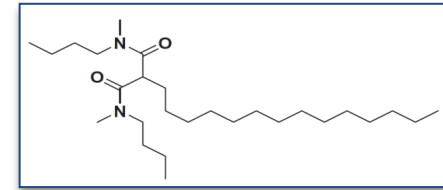
3

## Exemples de couplages

U(VI) / Aliquat® 336

- Formation de paires d'ions
- Cinétique rapide

Coleman *et al.*, *AIME Annual Meeting*, 1979, New Orleans, LA, USA

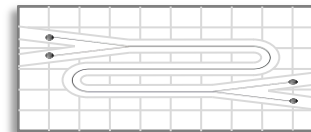
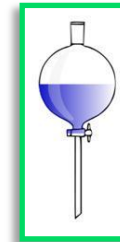
Eu(III) / DMDBTDMA

- Extraction neutre
- Cinétique lente

Weigl *et al.*, *Solv Ext Ion Exch*, 2001, 19, 215-229

## Méthodologie en 2 temps:

- Compositions chimiques optimales
- Conditions hydrodynamiques optimales



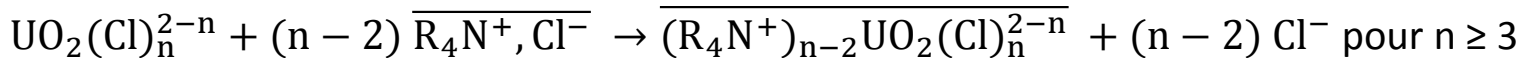
"Liquid-liquid microflow patterns and mass transfer of radionuclides in the systems Eu(III)/HNO<sub>3</sub>/ DMDBTDMA and U(VI)/HCl/Aliquat® 336"  
Hellé G., Mariet C., Cote G., *Microfluidics and nanofluidics*, Vol 17(6), p 1113-1128 (2014)



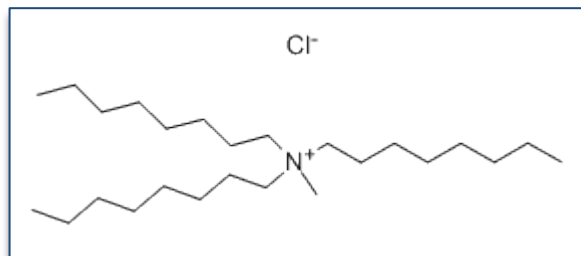
# Optimisation des conditions chimiques en batch à l'équilibre

Objectif : déterminer des conditions chimiques pour lesquelles le **rendement d'extraction est élevé**

## Système U(VI) / Aliquat® 336



Extraction par formation de paires d'ions

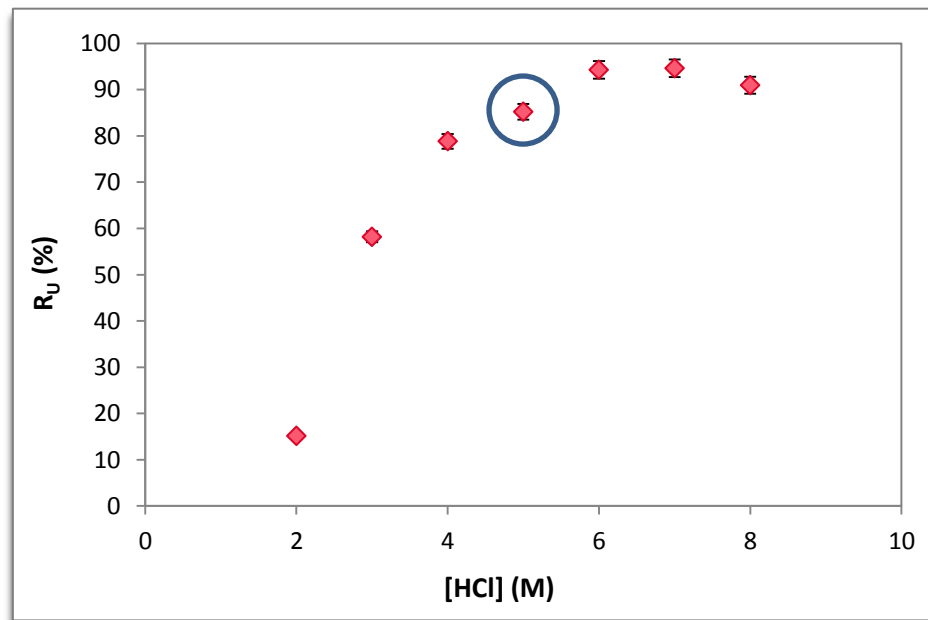


**Phase aqueuse :**

- analyte : **U(VI) 10<sup>-5</sup> M**
- milieu aqueux : **HCl 5 M**

**Phase organique :**

- extractant : **Aliquat® 336 10<sup>-2</sup> M**
- diluant : ***n*-dodécane**
- modificateur de phase : **1-décanol 1% (v/v)**



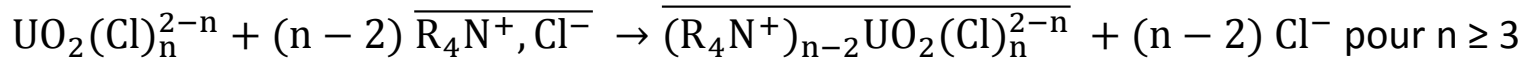
V<sub>a</sub> = V<sub>o</sub> = 400 μL, 48h, T = 20°C, agitation à 1400 tr/min, analyse par ICP-MS

$$R_{U, \text{batch}} = (85,2 \pm 1,2) \%$$

# Optimisation des conditions chimiques en batch à l'équilibre

Objectif : déterminer des conditions chimiques pour lesquelles le **rendement d'extraction est élevé**

## Système U(VI) / Aliquat® 336



viscosité dyn.  
 $\mu$  (mPa.s)

### Phase aqueuse :

- analyte : **U(VI)  $10^{-5}$  M**
- milieu aqueux : **HCl 5 M**

$1,269 \pm 0,005$

### Phase organique :

- extractant : **Aliquat® 336  $10^{-2}$  M**
- diluant : ***n*-dodécane**
- modificateur de phase : **1-décanol 1% (v/v)**

$1,481 \pm 0,002$



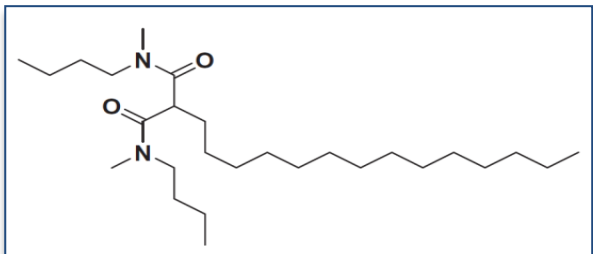
$$\mu_{\text{org}} / \mu_{\text{aq}} \approx 1,2$$

Objectif : déterminer des conditions chimiques pour lesquelles le **rendement d'extraction est élevé**

## Système Eu(III) / DMDBTDMA



### Extraction par solvation

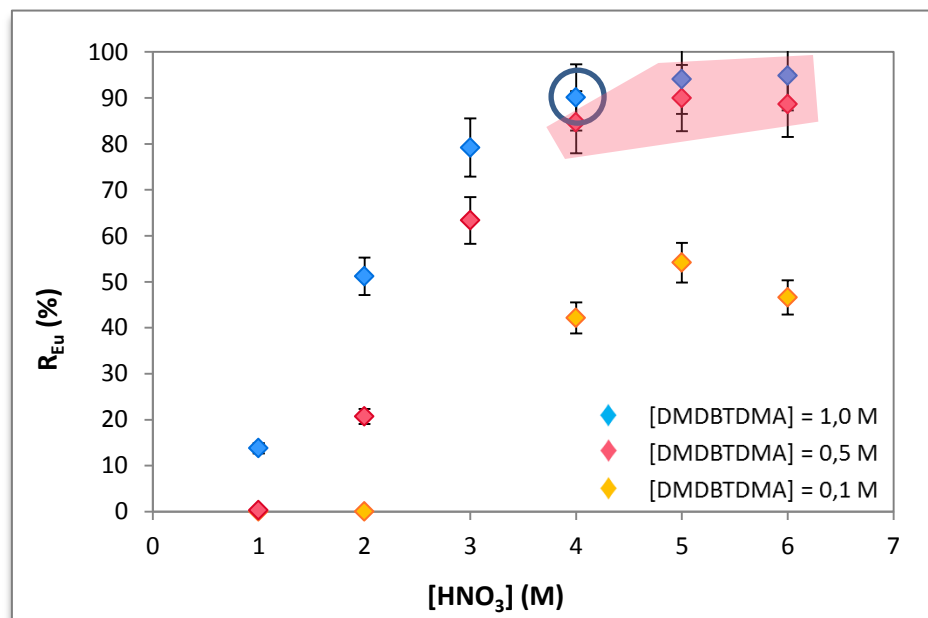


#### Phase aqueuse :

- analyte : **Eu(III)  $10^{-2}$  M**
- milieu aqueux :  **$\text{HNO}_3$  4 M**

#### Phase organique :

- extractant : **DMDBTDMA 1 M**
- diluant : ***n*-dodécane**



V<sub>a</sub> = V<sub>o</sub> = 400 μL, 48h, T = 20°C, agitation à 1400 tr/min, analyse par ICP-MS

$$R_{\text{Eu, batch}} = (90,1 \pm 0,3) \%$$

# Optimisation des conditions chimiques en batch à l'équilibre

Objectif : déterminer des conditions chimiques pour lesquelles le **rendement d'extraction est élevé**

## Système Eu(III) / DMDBTDMA



viscosité dyn.  
 $\mu$  (mPa.s)

### Phase aqueuse :

- analyte : **Eu(III)  $10^{-2}$  M**
- milieu aqueux :  **$\text{HNO}_3$  4 M**

1,186  $\pm$  0,001

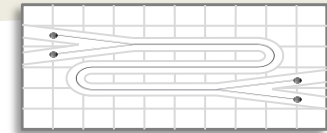
### Phase organique :

- extractant : **DMDBTDMA 1 M**
- diluant : ***n*-dodécane**

18,11  $\pm$  0,02

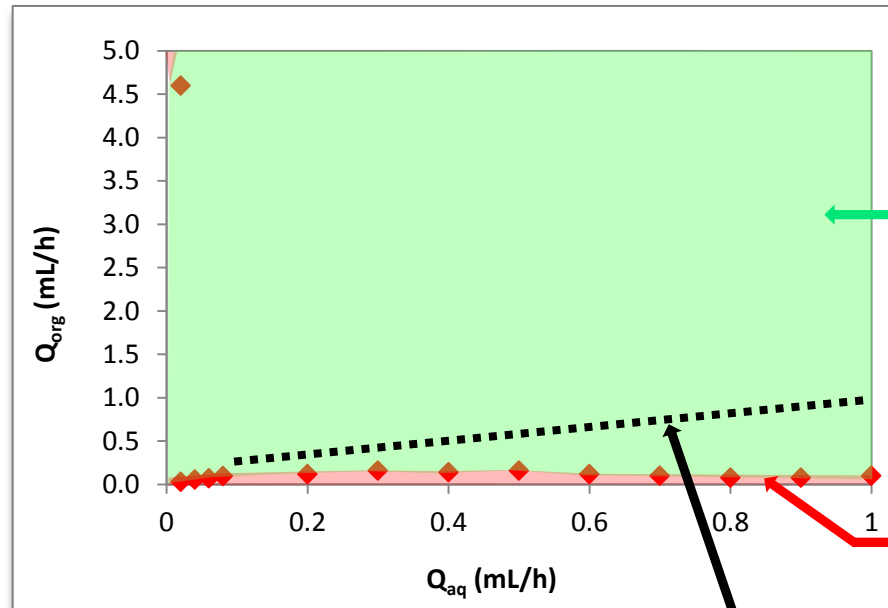


$\mu_{\text{org}} / \mu_{\text{aq}} \approx 15$

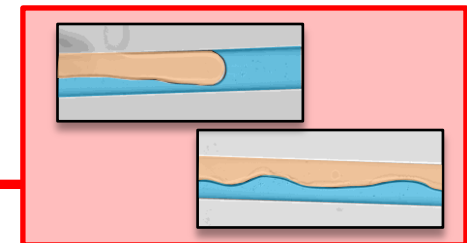


Objectif : déterminer des conditions de débits pour obtenir des **écoulements laminaires parallèles** et des **phases séparées** en sortie du microsystème

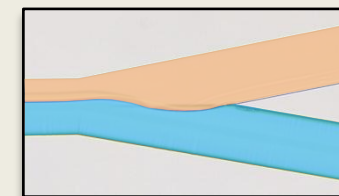
## Systeme U(VI) / Aliquat® 336



### 1) Ecoulements parallèles



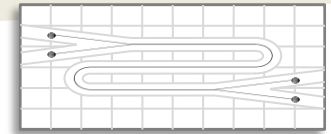
### 2) Phases séparées



Domaine d'utilisation restreint

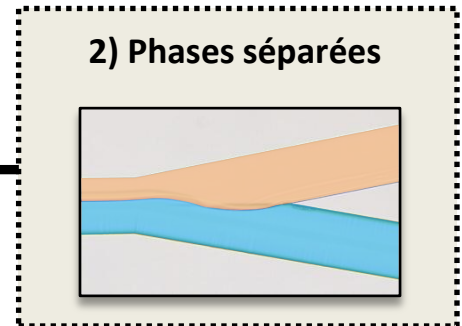
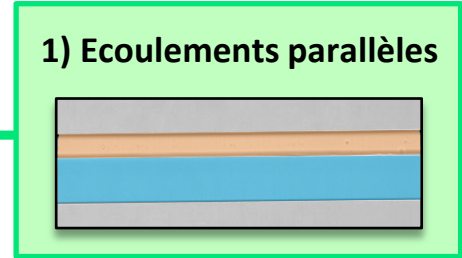
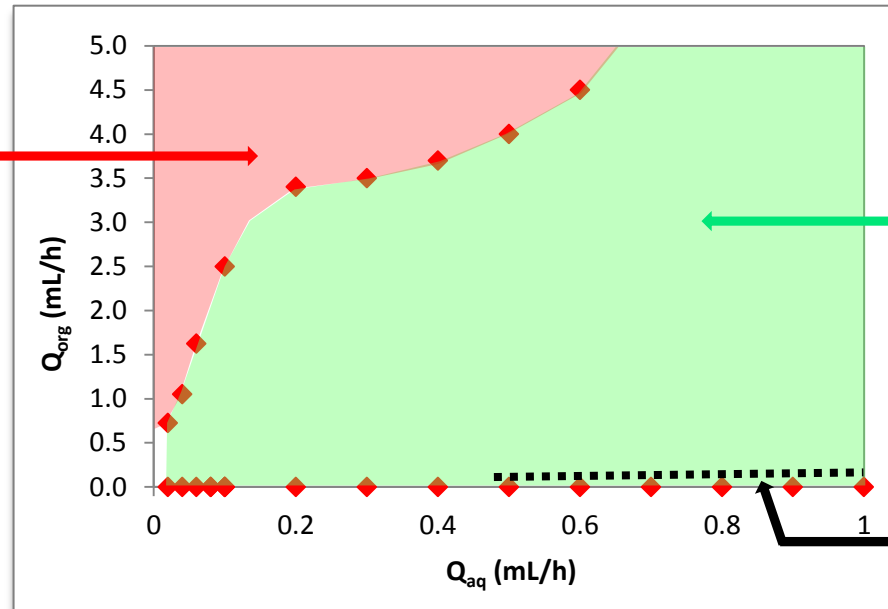
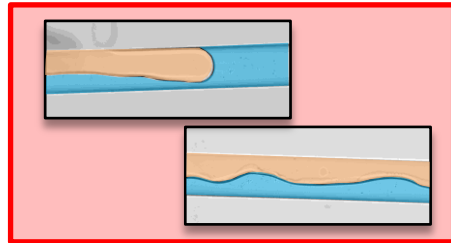
$$Q_{aq} \geq 0,1 \text{ mL.h}^{-1}$$

$$\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} \approx \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}} = 1,2 \quad (\text{interface centrée})$$



Objectif : déterminer des conditions de débits pour obtenir des **écoulements laminaires parallèles** et des **phases séparées** en sortie du microsystème

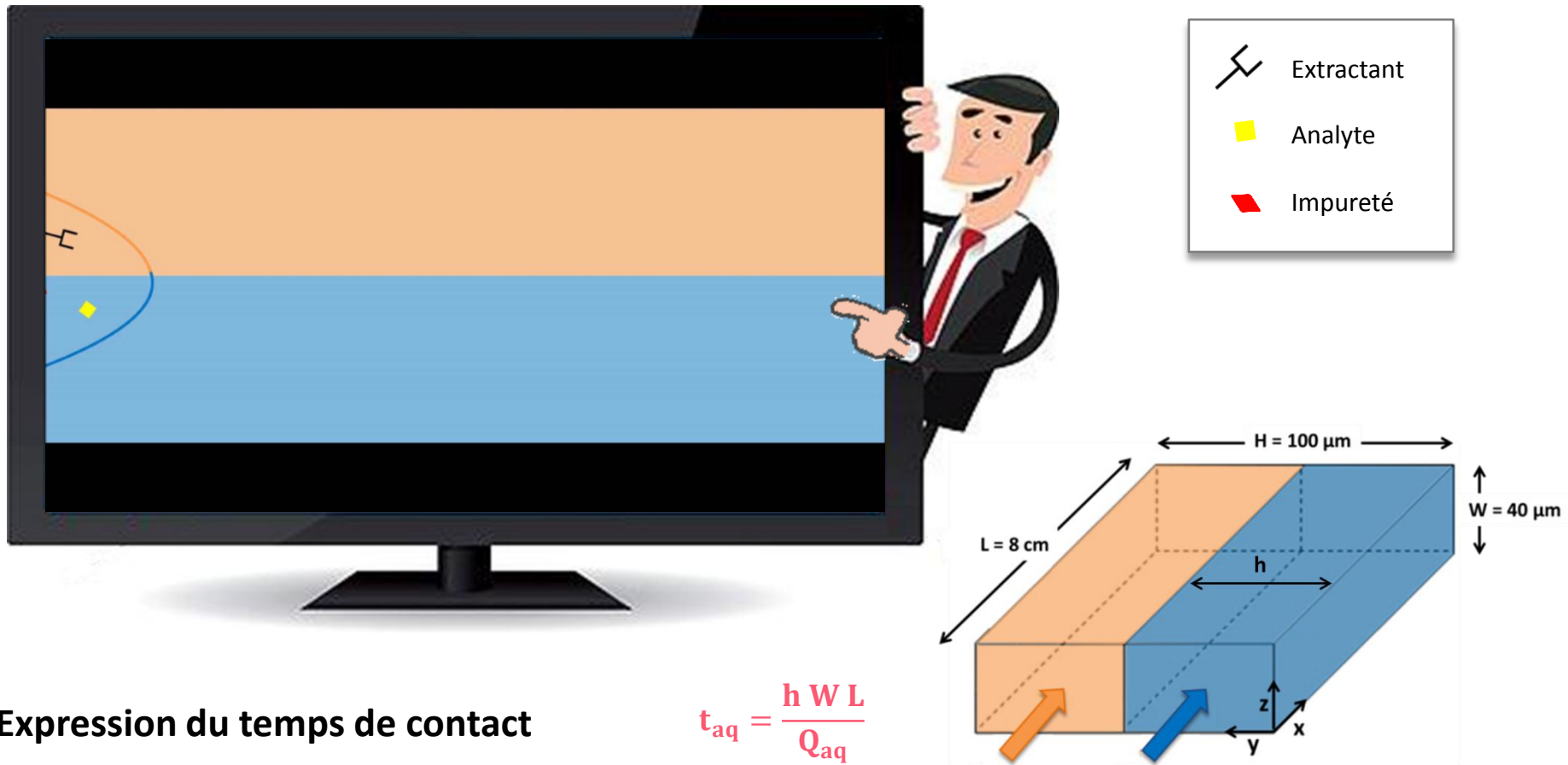
## Système Eu(III) / DMBTDMA



Domaine d'utilisation restreint  $\longrightarrow$   $Q_{aq} \geq 0,5 \text{ mL.h}^{-1}$

$$\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} \approx 14$$

## Principe de l'extraction liquide-liquide en microsystème à flux parallèles

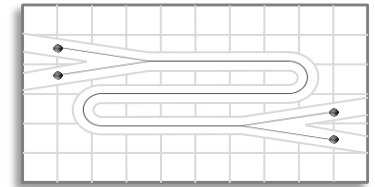


Expression du temps de contact

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

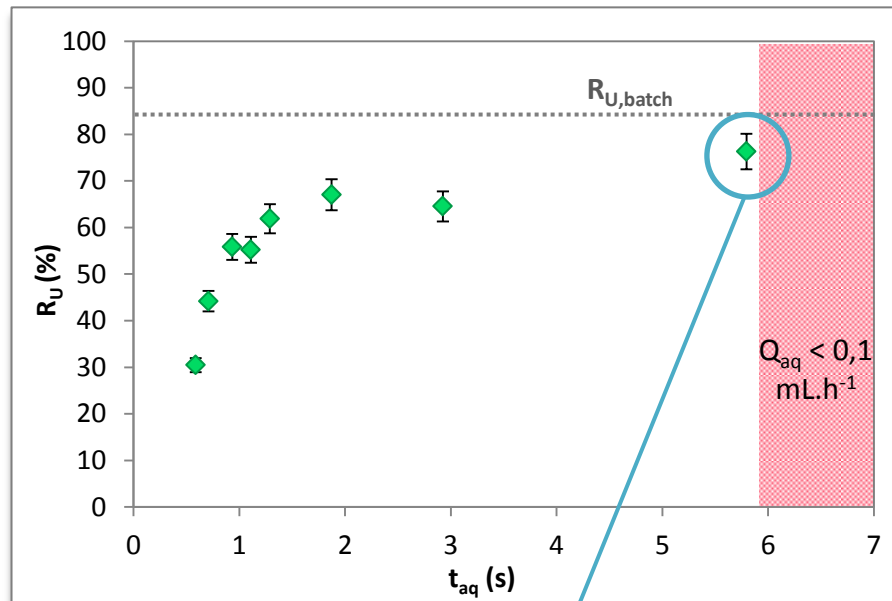
Expression du rendement d'extraction

$$R_M = \frac{Q_{\text{org}} [M]_o}{Q_{\text{org}} [M]_{\text{org}} + Q_{\text{aq}} [M]_{\text{aq}}} * 100$$



## Système U(VI) / Aliquat® 336

1) Influence des débits  $Q_{aq}$  sur les performances d'extraction



$$0,1 \text{ mL.h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1,0 \text{ mL.h}^{-1}$$

$$\text{avec } Q_{aq} / Q_{org} \approx 1,2$$

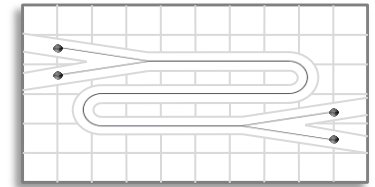
$$R_U = (76,3 \pm 0,3) \%$$

<

$$R_{U,batch} = (85,2 \pm 1,2) \%$$

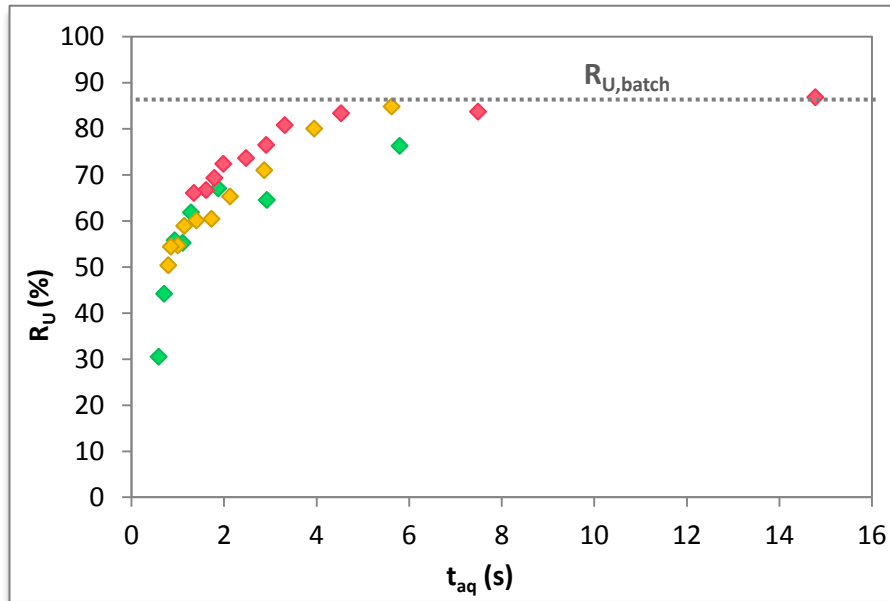


## Système U(VI) / Aliquat® 336



- 1) Influence des débits  $Q_{aq}$  sur les performances d'extraction
- 2) Influence de la **longueur du microcanal L** sur les performances d'extraction

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



$$0,1 \text{ mL.h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1,0 \text{ mL.h}^{-1}$$

$$\text{avec } Q_{aq} / Q_{org} \approx 1,2$$

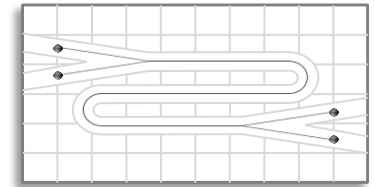
- ◆ L = 8 cm
- ◆ L = 12 cm
- ◆ L = 20 cm

$$R_U = (86,8 \pm 0,7) \%$$

$$\approx R_{U,batch} = (85,2 \pm 1,2) \%$$

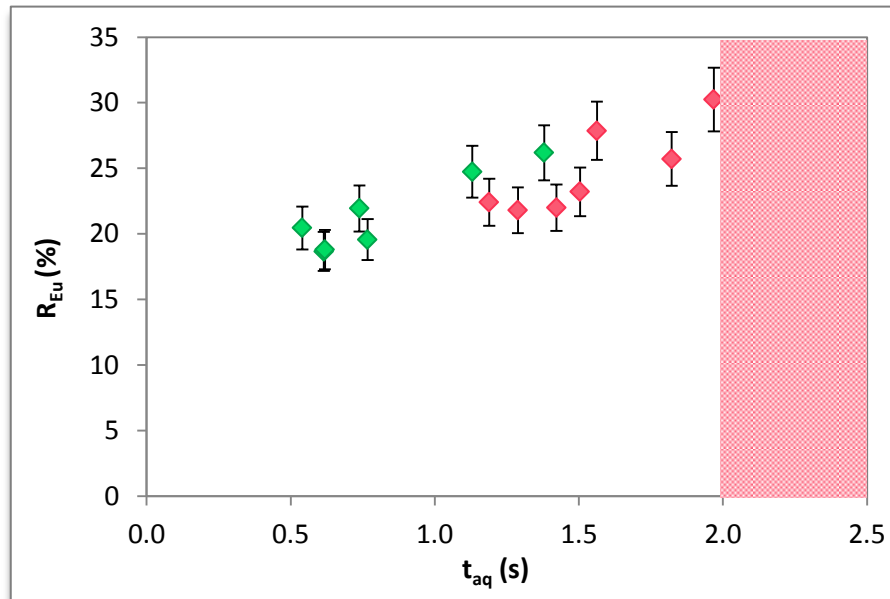
Equilibre atteint en microsystème en 6 secondes

## Système Eu(III) / DMDBTDMA



- 1) Influence des **débits  $Q_{aq}$**  sur les performances d'extraction
- 2) Influence de la **longueur du microcanal  $L$**  sur les performances d'extraction

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



$$0,5 \text{ mL.h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1,4 \text{ mL.h}^{-1}$$

$$\text{avec } Q_{aq} / Q_{org} \approx 14$$

◆  $L = 8 \text{ cm}$

◆  $L = 20 \text{ cm}$

$$R_{Eu} = (30,2 \pm 0,9) \% \text{ en } 2 \text{ s}$$

<<

$$R_{Eu, \text{batch}} = (90,1 \pm 0,3) \%$$

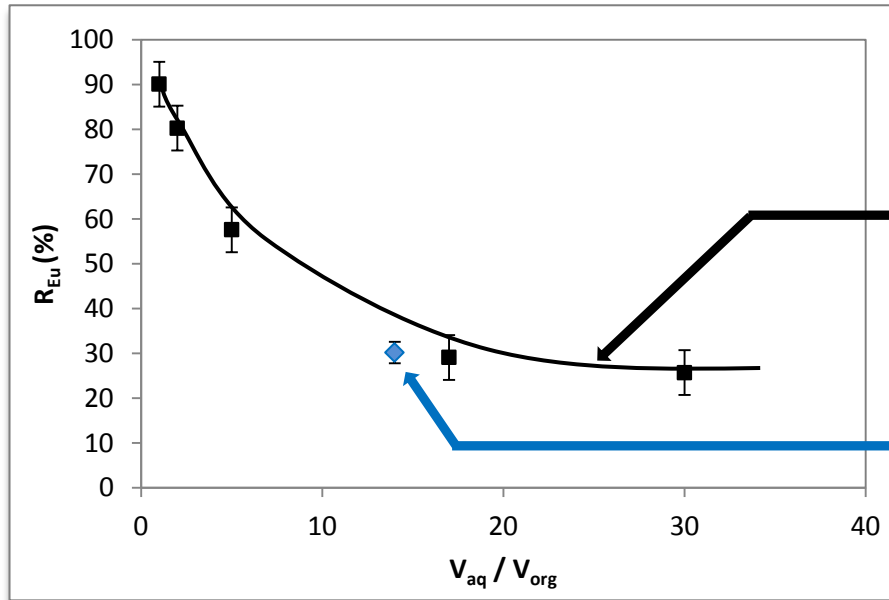
$$V_{aq} / V_{org} \approx 14$$

$$V_{aq} / V_{org} \approx 1$$

Pas de comparaison directe car rapports volumiques différents en batch et en microsystème

## Système Eu(III) / DMDBTDMA

### 3) Influence du rapport des débits sur les performances d'extraction



pour  $V_{aq} / V_{org} = 14$

$R_{eq} \approx 35 \%$   
en 60 s

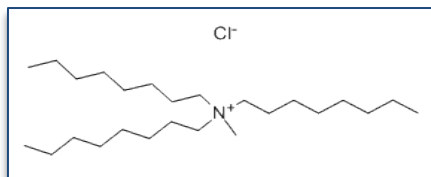
$R_{exp} = 30,2 \pm 0,9 \%$   
en 2 s

- diminuer le rapport  $V_{aq} / V_{org}$  → modification de la géométrie du microsystème
- effectuer l'extraction liquide-liquide en microsystème à contre-courant
- effectuer le couplage de 2 opérations d'extraction liquide-liquide

## 1 Exemples de réactions d'extraction par solvant miniatures optimisées

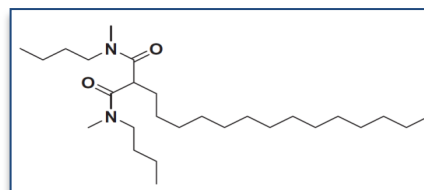
## 2 Exemples de séparations en $\mu$ -ELL

### U(VI) / Aliquat® 336



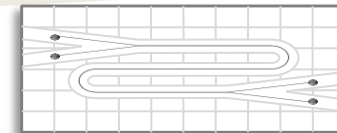
U/Co

### Eu(III) / DMDBTDMA



Eu/Sm

## 3 Exemples de couplages



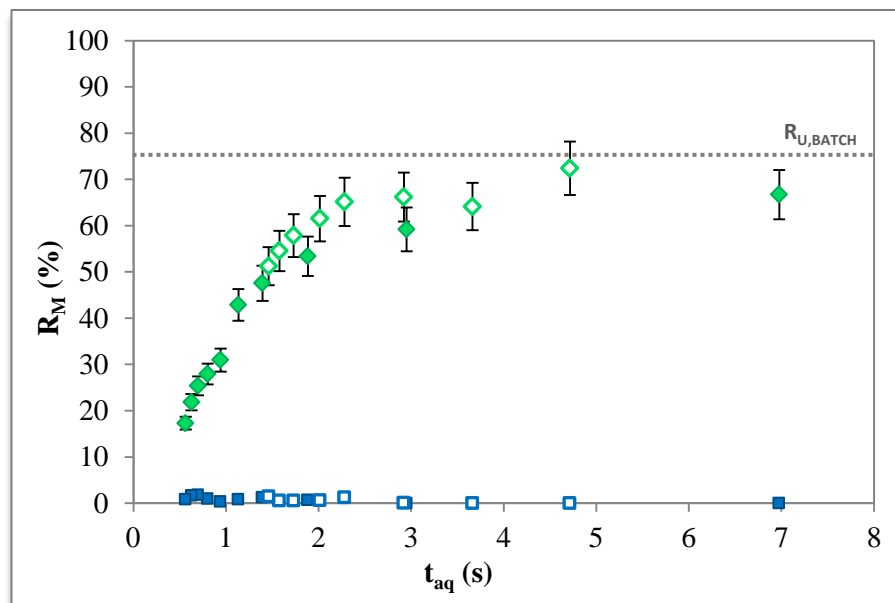
## Séparation U/Co par l'Aliquat® 336

### Phase aqueuse :

- $[U(VI)] = 10^{-5}$  M et  $[Co] = 10^{-5}$  M
- $[HCl] = 5$  M

### Phase organique :

- extractant :  $[Aliquat^{\circledR} 336] = 10^{-2}$  M
- *n*-dodécane et 1-décanol 1% (v/v)



$$R_{U,batch} = (77,5 \pm 0,2) \%$$

$$R_{Co,batch} = 0 \%$$

≈

$$L = 8 \text{ cm } (\blacklozenge \text{ U, } \blacksquare \text{ Co})$$

$$0,1 \text{ mL.h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1,0 \text{ mL.h}^{-1}$$

$$\text{avec } Q_{aq} / Q_{org} \approx 1,2$$

$$L = 20 \text{ cm } (\blacklozenge \text{ U, } \square \text{ Co})$$

$$0,3 \text{ mL.h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1,0 \text{ mL.h}^{-1}$$

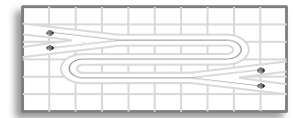
$$\text{avec } Q_{aq} / Q_{org} \approx 1,2$$



$$R_U = (72,4 \pm 1,2) \%$$

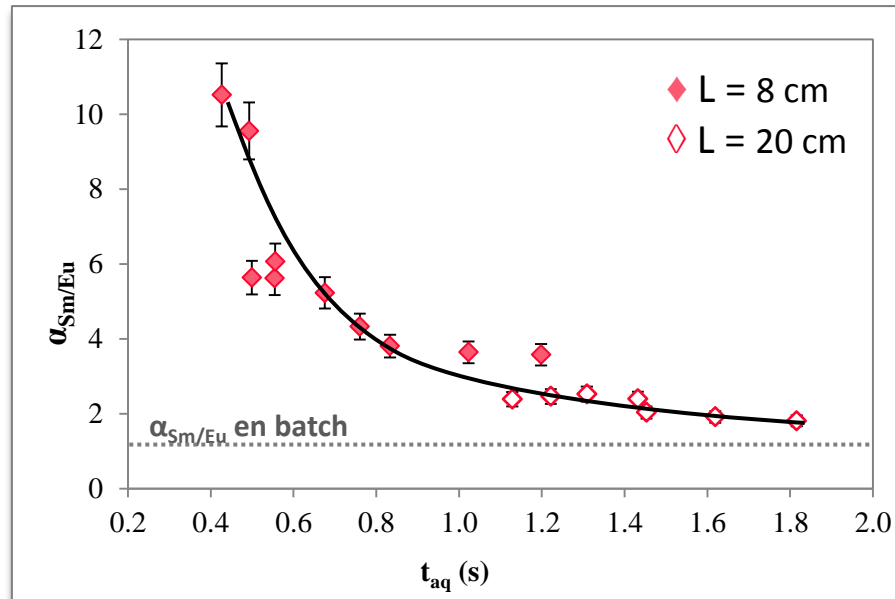
$$R_{Co} = (0,5 \pm 0,5) \%$$

Séparation U/Co en 5 secondes et avec 320 nL



## Séparation Eu/Sm par le DMDBDMA

### EVOLUTION DU FACTEUR DE SELECTIVITE EN MICROSYSTEME



- en batch :

$$\alpha_{Sm/Eu} = 1,2$$

- en microsysteme :

$$1,8 \xrightarrow{\alpha_{Sm/Eu}} 10,5$$

$$1,8 \text{ s} \xleftarrow{t_{aq}} 0,4 \text{ s}$$

**Sélectivité cinétique**

- Temps de contact courts : bonne sélectivité Sm/Eu  $\longrightarrow$  CAPTEUR
- Temps de contact élevés : rendements augmentent  $\longrightarrow$  ANALYSE QUANTITATIVE

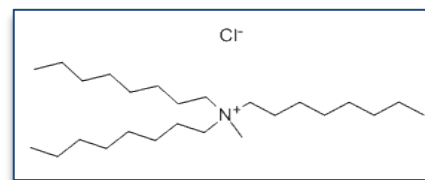
## 1 Exemples de réactions d'extraction par solvant miniatures optimisées

## 2 Exemples de séparations en $\mu$ -ELL

## 3 Exemples de couplages

- Extraction, desextraction
- Desextraction, ICP-MS

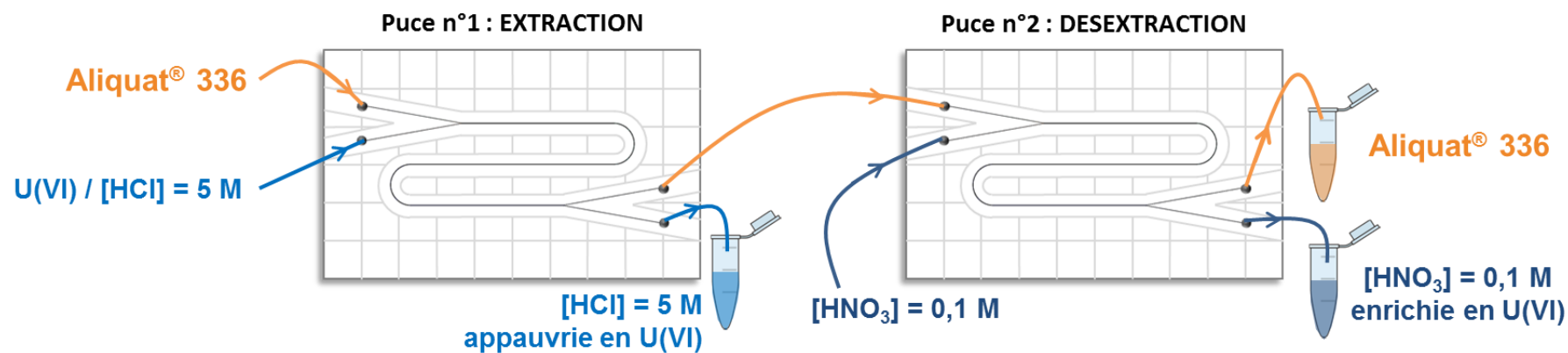
### U(VI) / Aliquat<sup>®</sup> 336



“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”

G. Hellé, C. Mariet, G. Cote, Talanta 139 (2015) 123–131

## 1) Couplage extraction/dés extraction sur deux micro systèmes en ligne

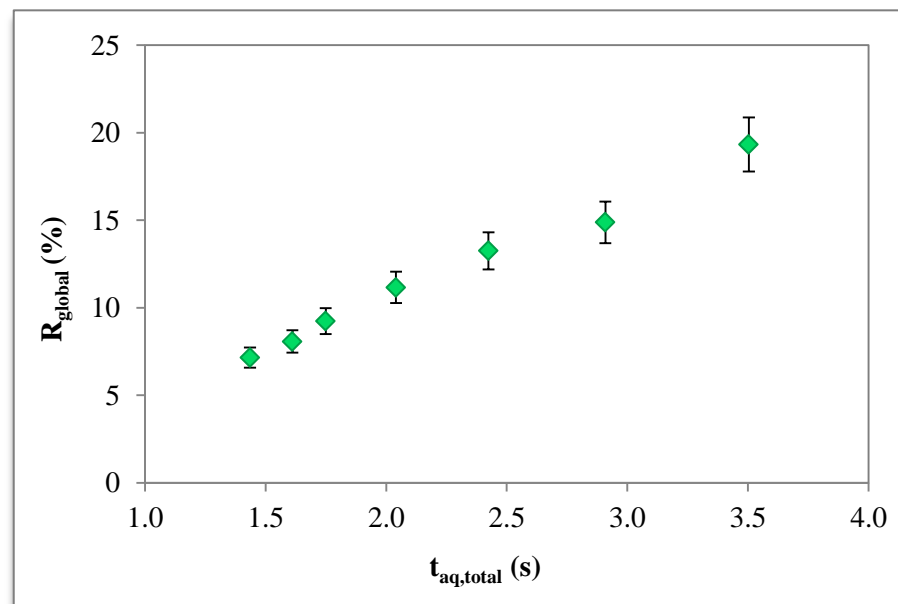


2 x 8 cm

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

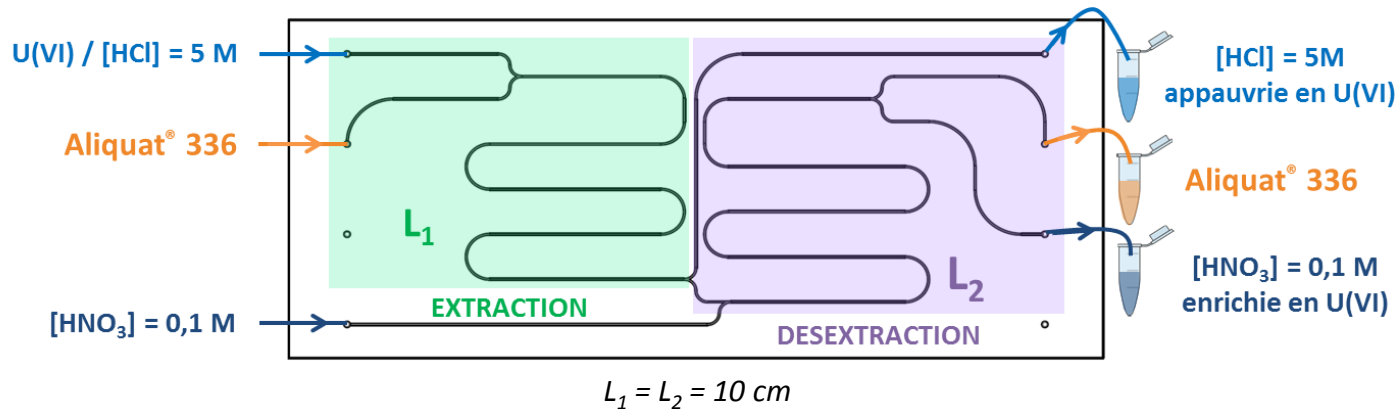
2 x 20 cm

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





## 2) Couplage extraction/dés extraction intégré sur un même microsystème



$Q_{aq,1}$ (mL.h <sup>-1</sup> )	$Q_{org}$ (mL.h <sup>-1</sup> )	$Q_{aq,2}$ (mL.h <sup>-1</sup> )	$t_{aq,total}$ (s)	<u>extr.</u> $R_U$ (%)	<u>dés extr.</u> $R_U$ (%)	$R_{global}$ (%)
0,70	0,61	0,65	2,1	85,0	25,4	21,6
0,80	0,70	0,75	1,8	73,7	5,5	4,0
0,90	0,79	0,84	1,6	72,7	4,2	3,0
1,00	0,88	0,93	1,4	70,5	3,2	2,2

- équilibre d'extraction atteint
- améliorer l'étape de dés extraction
  - augmenter  $L_2$
  - modifier la phase de dés extraction

**Preuve de faisabilité du couplage intégré de deux opérations unitaires sur un même microsystème**

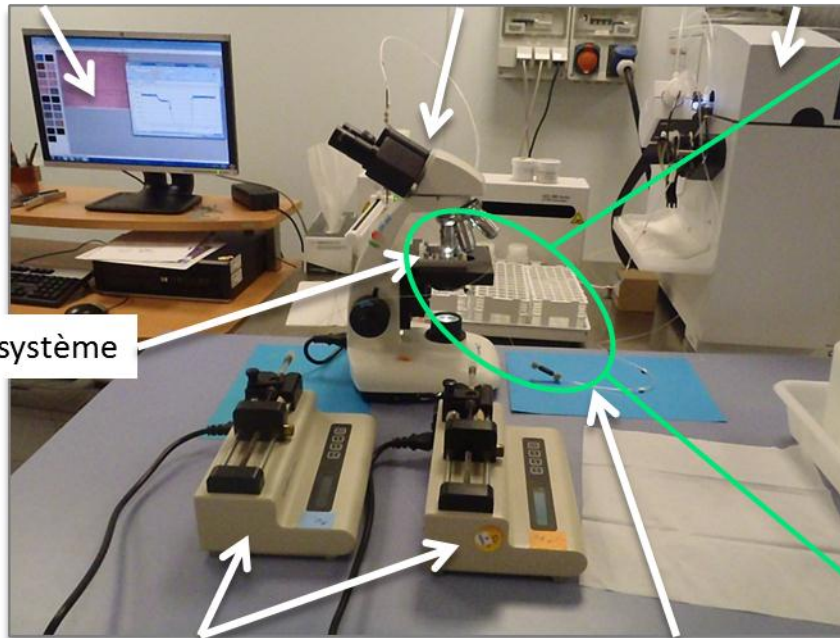
# Couplage dés-extraction- ICP-MS

écran de contrôle

loupe binoculaire

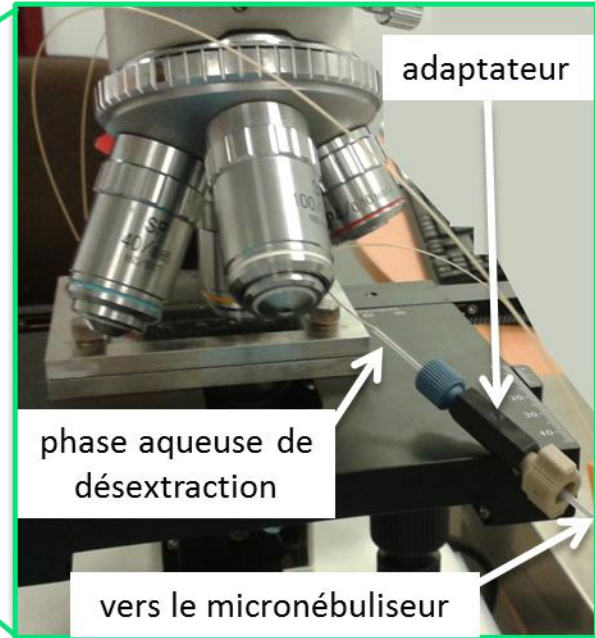
ICP-MS

microsystème



pousse-seringues

capillaire de liaison  
microsystème/ ICP-MS



adaptateur

phase aqueuse de  
dés-extraction

vers le micronébuliseur

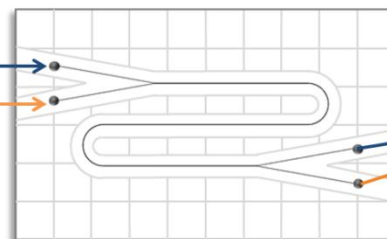
- *microsystème L = 20 cm*
- *ICP-MS Agilent 7700x*
- *micronébuliseur G3285-80002 C-Flow PFA Concentric*

## ➔ ECHANTILLON DE DESEXTRACTION

- $Q_{aq} = 0,80 \text{ mL.h}^{-1}$
- $Q_{org} = 0,79 \text{ mL.h}^{-1}$

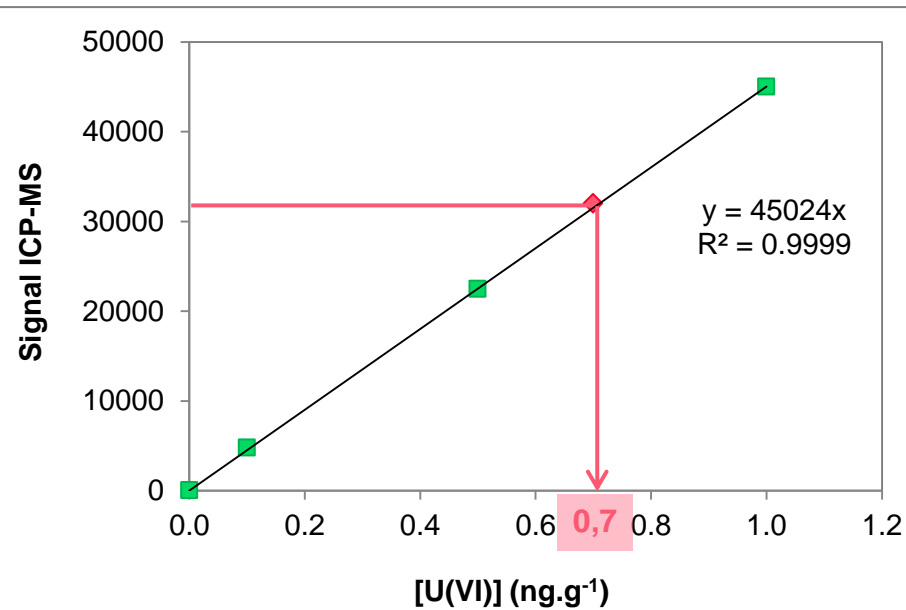
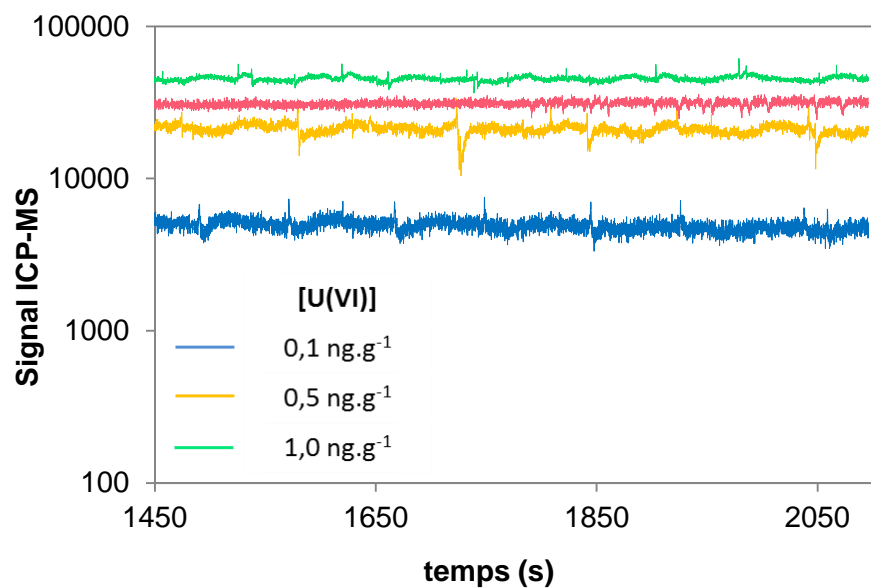
$$R_{\text{désextr}} = (26 \pm 2) \%$$

[HNO<sub>3</sub>] = 0,1 M  
Aliquat® 336  
avec  
[U(VI)] = 2,7 ng.g<sup>-1</sup>



[HNO<sub>3</sub>] = 0,1 M enrichie en U(VI)

Aliquat® 336



### $\mu$ ELL en microsystème

- Mise en place d'une méthodologie d'étude
- Mise en évidence de comportements séparatifs différents pour les systèmes chimiques lents
- Intérêts pour l'analyse nucléaire
  - ➔ Réduction des volumes
  - ➔ Séparation de radionucléides
  - ➔ Phases séparées pour les couplages

### Automatisation des procédés: quelques progrès

- Couplages de 2 puces
- Couplages intégrés sur une même puce
- Couplage à l'ICP-MS

Post-doc à pourvoir: Extraction liquide-liquide de l'uranium par un monoamide : mise en œuvre d'écoulements parallèles et segmentés en microsystèmes (contact: [clarisse.maridet@cea.fr](mailto:clarisse.maridet@cea.fr))

Début janvier 2016

merci



Secrétariats :

Eve Ranvier, Martine Rousseau

Organisateurs :

Carole Bresson , Joël Lemaire, Fathi Moussa, Gilles Moutiers

université  
PARIS-SACLAY

DÉPARTEMENT  
Chimie

