

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES MESURE DU POUVOIR COMPLEXANT GLOBAL

Quelles applications environnementales ?

| Alain DODI - Laboratoire d'Analyses Radiochimiques et Chimiques

JEUDI 19 JUIN 2014

5èmes rencontre CEA ⇔ Industrie, en région PACA, pour l'innovation et le transfert de technologie
Risques industriels & Environnement / Prévention – Protection - Traitement
De nouvelles technologies pour de nouveaux marchés

Ses domaines de compétence et d'expertise

- Analyse élémentaire et isotopique
 - ICP/AES
 - ICP/MS , ICP/MS-HR-MC

- Analyse sur solide
 - FX
 - IR

- Analyse anions, cations, complexants organiques
 - CI (conductimétrie, ampérométrie, UV/Vis) , HPLC/MS

- Analyse radiométrique
 - Spectrométrie γ , Spectrométrie α , scintillation liquide

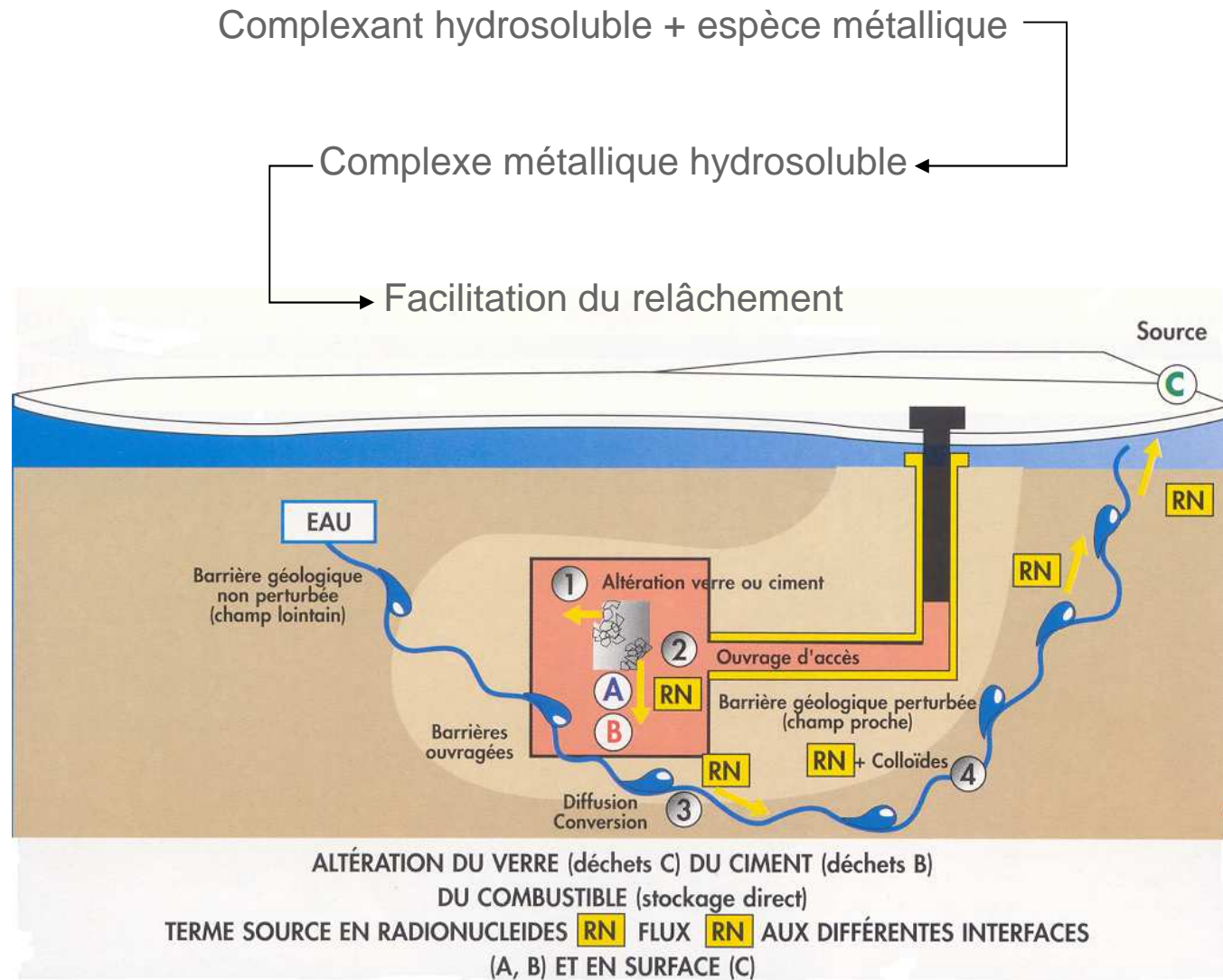
❑ Complexant :

molécule (ou ion) capable de capter un cation (par exemple métallique).

❑ PCG – Pouvoir Complexant Global :

aptitude d'une solution à capter (complexer) les espèces métalliques présentes dans l'eau, du fait de la présence de complexants.

Relâchement accru de métaux toxiques dans les sols, entraînés par les complexants



Influence des complexants organiques sur le relâchement des métaux.

- MEANS (1978) : migration anormale du ^{60}Co au niveau de déchets stockés dans les fosses et tranchées du Oak Ridge National Laboratory.

EDTA (ou complexants congénères) : formation de complexes très forts avec les terres rares et les actinides

⇒ Accroissement de la mobilisation de ces radionucléides à partir des sites de stockage

J.L. Means, Science, 200, 1477-1481, (1978).

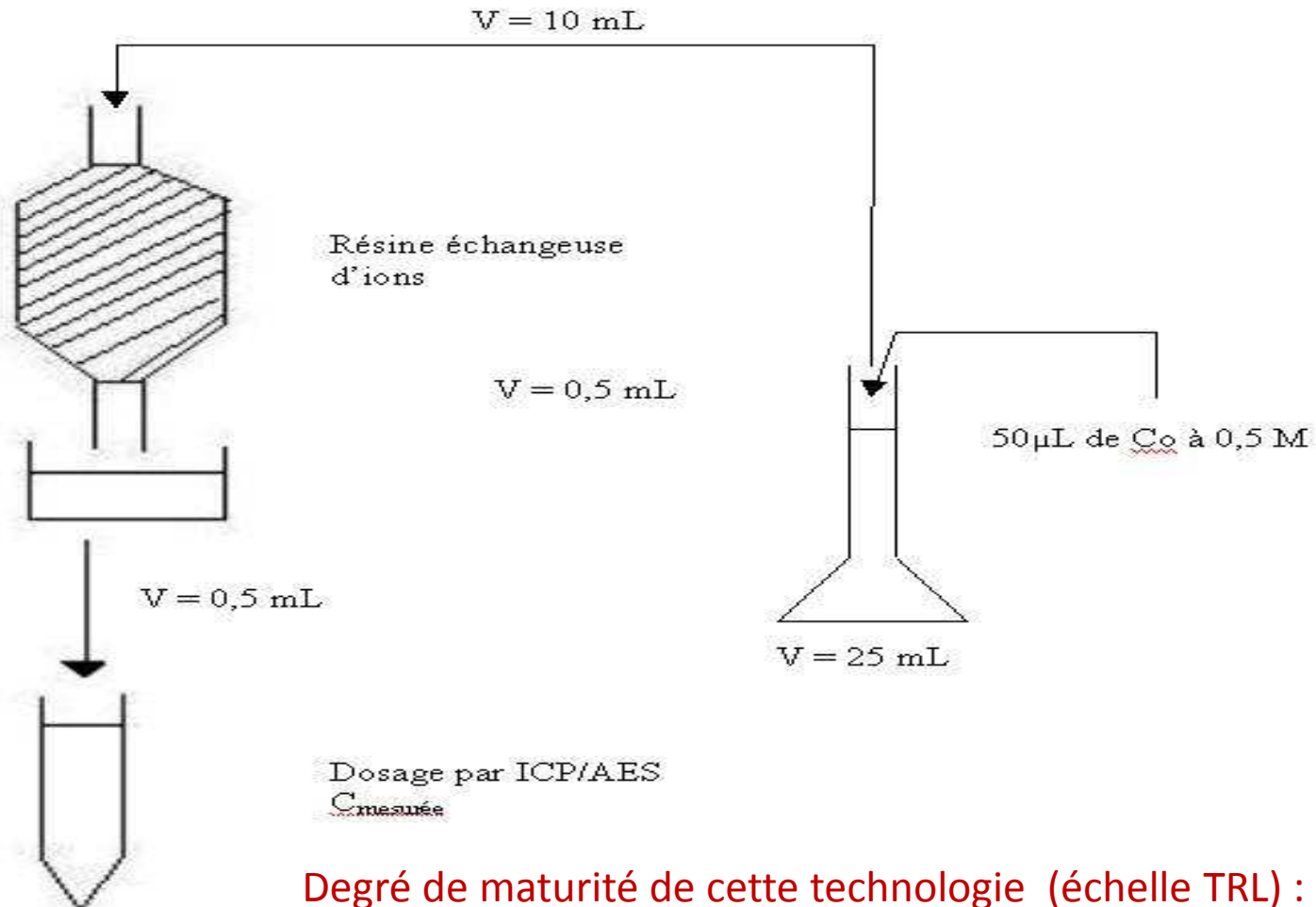
- KERSTING et coll. : migration sur de très grandes distances du Pu (élément qui présente une très faible solubilité dans l'eau (10^{-17} M), solubilité qui dépend toutefois de son degré d'oxydation) à partir du « Nevada Test Site » où ont été réalisés des essais nucléaires.

Explication : présence de colloïdes entraîneurs
Nature, 397, 56-59, (07/01/1999)

- B. NOWACK remédiation des sols :
Traitement d'un sol pollué par des métaux, par de l'EDTA (qui solubilise d'autant mieux les métaux que le pH est compris entre 3 et 5.
Environmental Science and Technology, 36, 4009-4015, (2003)
Environmental Science and Technology, 38, 937-944, (2004)

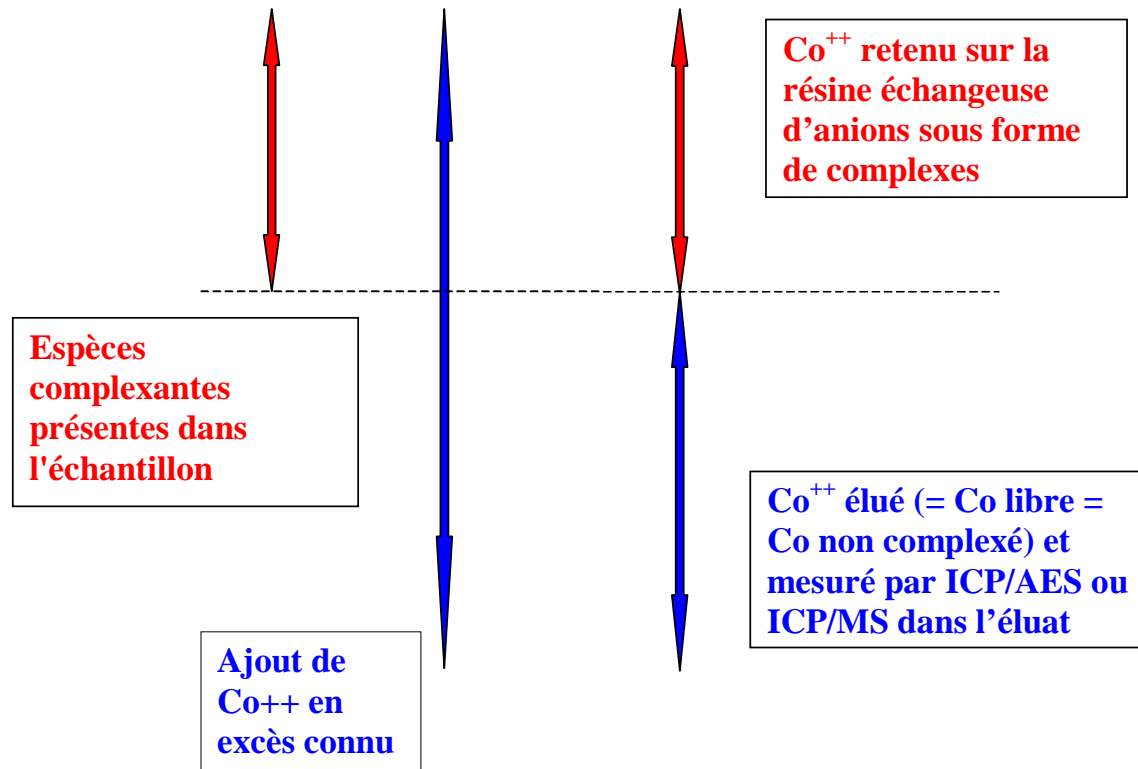
- **Objectif** : proposer un test permettant d'estimer le pouvoir complexant d'une solution aqueuse. PCG exprimé par exemple en mg de Co complexé par litre d'effluent.
- **Intérêt** : éviter une mesure individuelle des complexants qui peut s'avérer non exhaustive.
- **Principe** :
 - Ajout d'un excès d'un cation métallique (Co^{2+}) à l'échantillon, puis :
 - Rétention des complexes anioniques sur une résine échangeuse d'anions (résines « OnGuard A » (Dionex) retenant les complexes anioniques) avant dosage du métal élué non complexé.
- **Mise au point d'un test permettant** : la mesure du Pouvoir Complexant Global (PCG) d'une solution aqueuse.
 - Brevet 06/10418
 - Référence CEA : HD 801
 - A. Dodi

Schéma simplifié de la méthode de mesure du PCG



Degré de maturité de cette technologie (échelle TRL) : 4

Principe de la mesure du Pouvoir Complexant Global



$$\begin{aligned} \text{Taux de complexation} &= \frac{\text{Co(II) effectivement complexé}}{\text{Co(II) complexable}} \\ &= \frac{\text{Co(II) effectivement complexé}}{\text{Ligand présent}} \end{aligned}$$

(Avec $[\text{Co(II)}]/[\text{L}] = 5$)

Ligands à faible K_c (formiate) \Rightarrow Taux < 1

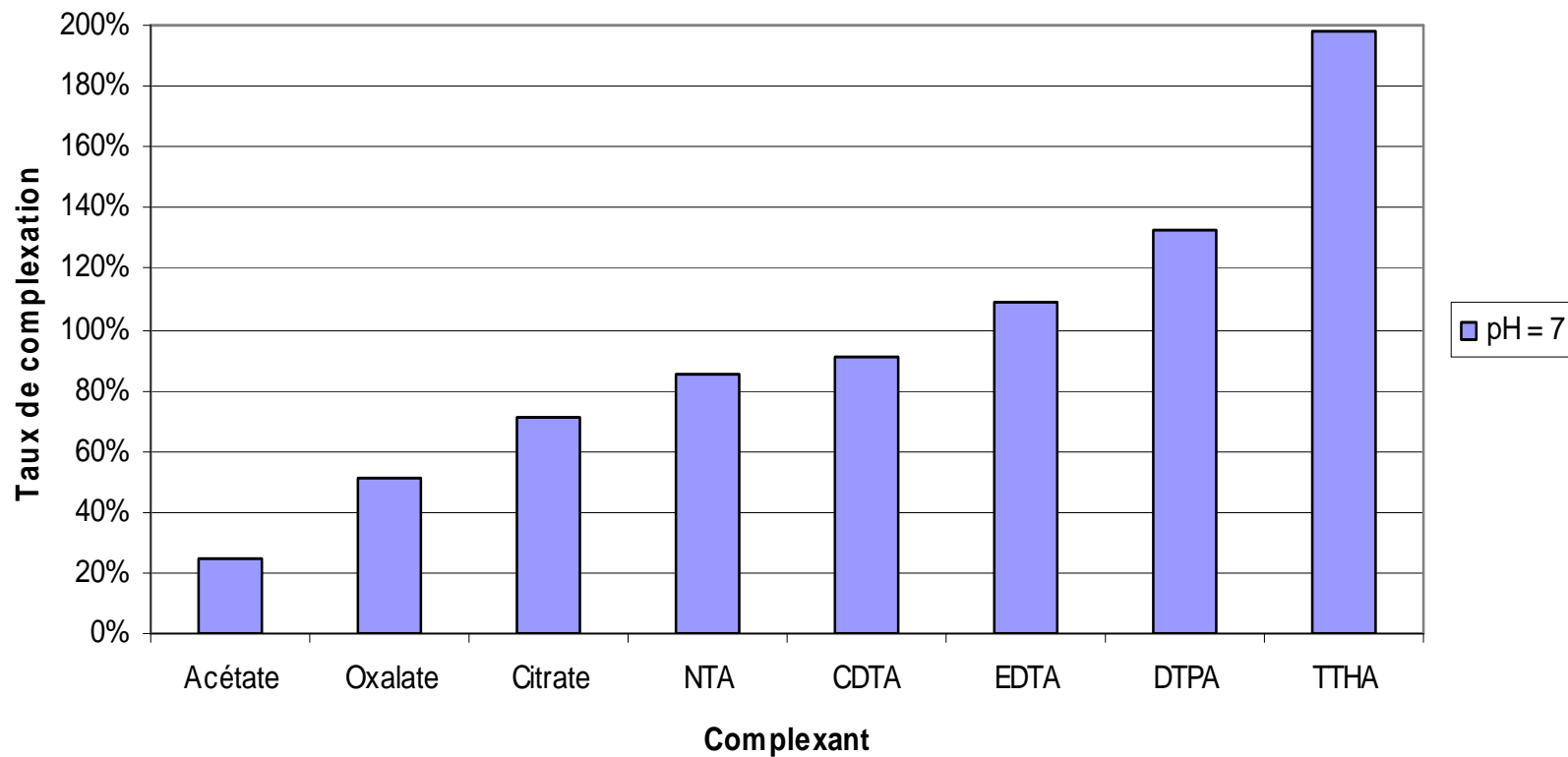
Ligand à forte K_c (EDTA) \Rightarrow Taux $\rightarrow 1$

Ligand pouvant chélater 2 Co(II) (TTHA) \Rightarrow Taux $\rightarrow 2$

.

Qualification de la méthode par comparaison du taux de complexation observé par rapport au taux de complexation théorique

Comportements des différentes molécules vis à vis du cobalt



- La méthode et le brevet CEA intéressent deux grands domaines d'application :
 - **Surveillance et analyse des eaux :**
 - Cours d'eau
 - Réseaux de distribution,
 - Stations de traitement,
 - Bassins de rétention
 - ...
 - **Surveillance et analyse des stockage et/ou enfouissements de déchets,**
notamment métalliques toxiques :
 - par lixiviation d'une masse connue de déchet
et ensuite
 - par mesure du PCG au niveau du lixiviat.

Contact :

alain.dodi@cea.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Cadarache | 13108 Saint-Paul-Les-Durance cedex
T. +33 (0)4 42 25 40 9670 00 |

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775
685 019

DEN
DEC
SA3C
LARC