

Nom et prénom :

Date : Vendredi 31 mars 2017

Local : D3-2034

Responsable : Pedro A. Segura

Heure : 13h30-15h20

Consignes :

- Les résumés écrits à la main des notes de cours sont permis.
 - L'usage de calculatrice programmable est interdit.
 - L'annexe se trouve à la page 9.
 - Écrivez vos réponses dans les cases appropriées.
-

1. **(30 points)** Le plutonium (Pu) est un radionucléide qui doit être mesuré dans l'environnement à cause de sa toxicité. La plupart du Pu dans la croûte terrestre est causé par les tests nucléaires et le ratio isotopique $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ peut être utilisé comme indicateur de source de contamination. En effet, la moyenne mondiale du ratio $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ est de 0.180 ± 0.007 tandis que celle d'un échantillon de sol provenant de Fukushima au Japon après l'accident de 2011 est de 0.330 ± 0.007 . En 2001, Muramatsu *et al.* ont publié une étude sur la mesure du ratio $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ dans les sols des îles Marshall. Voici un résumé de la méthode employée par les auteurs :

Les échantillons de sol (1-10 g) récoltés ont été digérés durant 5 h avec HNO_3 8 M à 180-200 °C à l'aide d'une plaque chauffante. Le surnageant est filtré et cette solution est réchauffée et redissoute dans HNO_3 et l'eau pour ajuster la concentration de HNO_3 à 8 M. Le Pu en solution HNO_3 à 8 M est transformé en Pu (IV) sous la forme de $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ en ajoutant NaNO_2 . La solution de $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ dans HNO_3 8 M est ensuite introduite dans une colonne d'échange ionique contenant 2 mL de la résine Dowex 1X8. La résine est lavée avec 40 mL de HNO_3 8 M et ensuite 40 mL de HCl 10 M. Le Pu(IV) est élué de la colonne en utilisant 40 mL de NH_4I 5%/ HCl 10 M qui réduit le Pu(IV) en Pu(III), une forme de Pu qui ne forme pas de complexe de charge négative. La solution éluée (l'éluat) est traitée au HNO_3 et au H_2O_2 pour éliminer l'iode et ensuite chauffée et séchée. Le résidu solide est redilué avec HNO_3 4% et ensuite analysé. La méthode a été validée avec un matériau de référence certifié, le sédiment des îles Marshall, IAEA-367 produit par l'Agence internationale de l'énergie atomique.

Cette étude a démontré que plusieurs sites des îles Marshall sont contaminés avec du Pu, puisque la moyenne des ratios $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ élevés mesurés dans plusieurs échantillons, dans certains cas plus de deux fois la valeur moyenne mondiale. Cette contamination est due aux retombées radioactives provoquées principalement par le test nucléaire « Castle Bravo » en 1954. Castle Bravo est le plus grand test nucléaire réalisé par les É-U, l'énergie libérée par ce test équivaut à 15 Mt de TNT ou 1000 fois la bombe atomique d'Hiroshima.

- a. Identifiez deux techniques de séparation utilisées pour l'analyse du Pu dans cette méthode et expliquez-les brièvement.

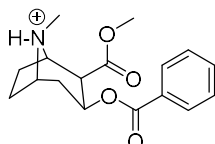
- b. Quel type de résine (anionique, cationique) est Dowex 1X8 en sachant que le Pu en solution HNO_3 à 8 M a été transformé en Pu (IV) sous la forme de $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ en ajoutant du NaNO_2 ? Donnez un exemple de fonction chimique qui se retrouve dans les résines de ce type.

- c. Un des interférences plus importantes pour l'analyse du Pu est l'uranium qui se trouve sous la forme de UO_2^{2+} dans les solutions acides de HNO_3 . Expliquez pourquoi cette méthode élimine efficacement cette interférence des échantillons.

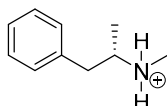
- d. Pourquoi NH_4l 5%/HCl 10 M est utilisé pour éluer le Pu de la colonne Dowex 1x8?

Nom et prénom : _____

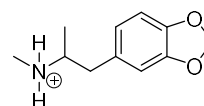
2. (30 points) La présence de faibles concentrations de composés pharmaceutiques dans l'environnement est un phénomène connu depuis plusieurs années. Ce type de contamination est préoccupant puisque les effets chroniques de ces substances sur les espèces aquatiques ne sont pas encore complétement connus. Récemment, certaines drogues illicites (**Figure 1**) ont été détectées dans les eaux usées municipales au Canada à des concentrations de l'ordre du nanogramme par litre [Metcalf C., *et al.* (2010) *Environmental Pollution* 158(10):3179-3185].



Cocaïne
 $T_{\text{éb}}=395 \pm 42 \text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\text{pK}_{\text{a}}=8.85$



Méthamphétamine
 $T_{\text{éb}}=215 \pm 9 \text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\text{pK}_{\text{a}}=10.14$



3,4-méthylènedioxy-méthamphétamine
 $T_{\text{éb}}=283 \pm 9.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\text{pK}_{\text{a}}=10.14$

Figure 1. Structures des drogues illicites ciblées par l'étude de Metcalfe *et al.* Les composés ont été dessinés sous leur forme protonnée.

Voici un résumé de la méthode utilisée pour extraire et analyser les drogues illicites des échantillons d'eau usée :

Les échantillons de 200 mL d'eau usée ont été filtrés avec des filtres de fibre de verre de taille de pores de 1.5 µm. Avant l'extraction, le pH des échantillons a été ajusté à 3.0 avec l'acide sulfurique. Les sorbants des cartouches Oasis MCX ont été préparés pour l'extraction avec 6 mL de méthanol et 10 mL d'eau à pH 3.0. Ensuite, les échantillons d'eaux usées ont été introduits dans les cartouches à un débit de 10 mL/min. Une fois l'introduction de l'échantillon a été finie, les cartouches ont été rincées avec 10 mL d'eau et 3 mL de 5% méthanol dans l'eau. L'élution a été faite avec 2 × 3 mL de 5% hydroxyde d'ammonium dans le méthanol. Les échantillons ont été évaporés presque à sec et ensuite redissous avec une solution de 50% méthanol dans l'eau.

- a. Quelle technique de séparation a été utilisée pour extraire les drogues illicites des eaux usées ? Expliquez le principe de fonctionnement de cette technique.

b. Pourquoi les cartouches ont été préparées avec méthanol et ensuite avec de l'eau ? L'ordre de l'utilisation des solvants lors de cette extraction est-il important ? Expliquez

c. Les cartouches MCX sont des cartouches mixtes (phase inverse et échange cationique). Pourquoi est-il important d'ajuster le pH à 3.0 avant d'introduire l'échantillon dans la cartouche ?

d. Quel serait l'effet sur le pourcentage de récupération des analytes d'une introduction trop rapide de l'échantillon dans la cartouche, par exemple 100 mL/min ?

e. Pourquoi l'élution des cartouches a-t-elle été faite avec 2×3 mL de 5% hydroxyde d'ammonium dans le méthanol ?

Nom et prénom : _____

3. **(20 points)** Les fragrances florales naturelles sont utilisées comme ingrédients dans les parfums. Une meilleure connaissance des composants des fragrances florales peut être utilisée pour la production des parfums synthétiques. L'analyse *in vivo* des fragrances provenant des fleurs est nécessaire puisque certaines plantes contrôlent le temps d'émission de leurs fragrances pour attirer des pollinisateurs potentiels et préserver leur énergie. Une étude réalisée par Verdonk *et al.* en 2003 a analysé les composés volatils émis par les fleurs des pétunias (*Petunia hybrida*).

Voici un extrait de la méthode d'extraction des fragrances utilisée :

*Les fleurs ont été cultivées dans des serres afin de contrôler l'humidité, la lumière et la température. Un dispositif de microextraction sur phase solide (SPME) ayant un enrobage de polydiméthylsiloxane (PDMS) d'une épaisseur de 100 μm sur une fibre de silice fondue a été utilisé pour extraire les substances volatiles présentes dans l'espace de tête autour de *P. hybrida* (Figure 2). Des extractions par SPME ont été réalisées après que les fleurs ont été exposées à de différents temps de lumière. Les fibres de SPME ont été retirées après 30 min.*

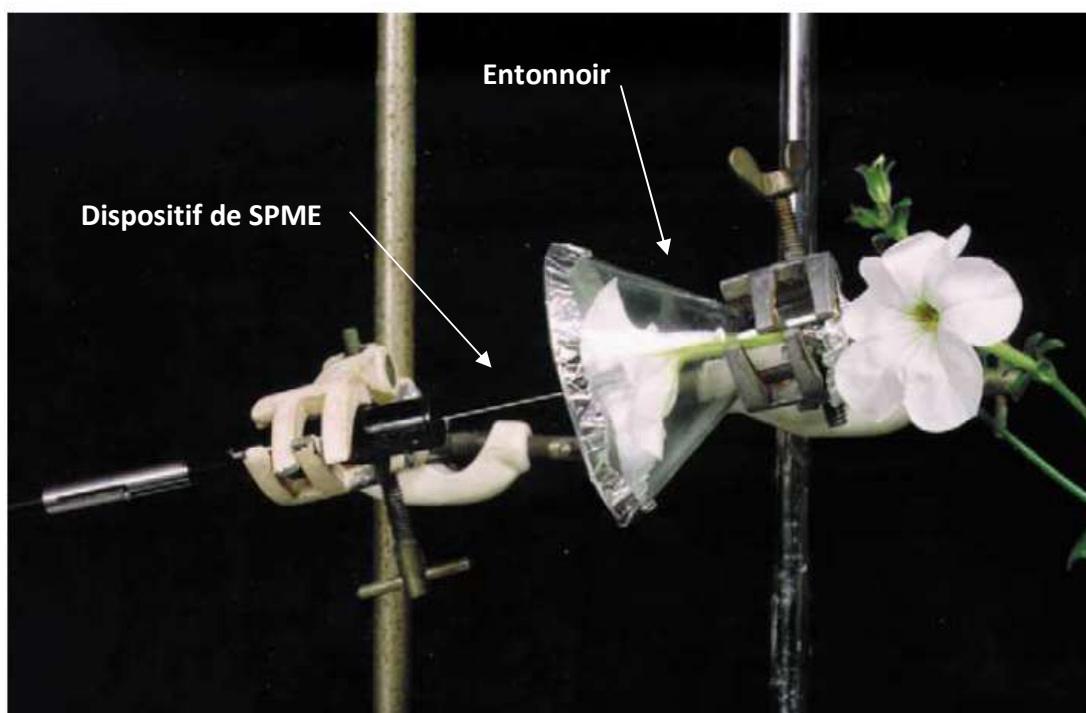


Figure 2. Montage d'extraction par SPME des fragrances produites par *P. hybrida*. L'entonnoir et le papier d'aluminium permettent de créer un espace de tête (*headspace*) autour de la fleur.

Cette étude a trouvé que Les fleurs matures de *P. hybrida* émettent principalement des composés benzénoïdes (Figure 3). Aussi les auteurs ont observé que l'émission des fragrances par *P. hybrida* a un rythme de 24 h et le maximum est atteint après le coucher du soleil. Aussi les auteurs ont conclu que les substances volatiles émises par *P. hybrida* ne sont pas emmagasinées pendant le jour, mais plutôt sont produites à nouveau pendant les périodes d'émission.

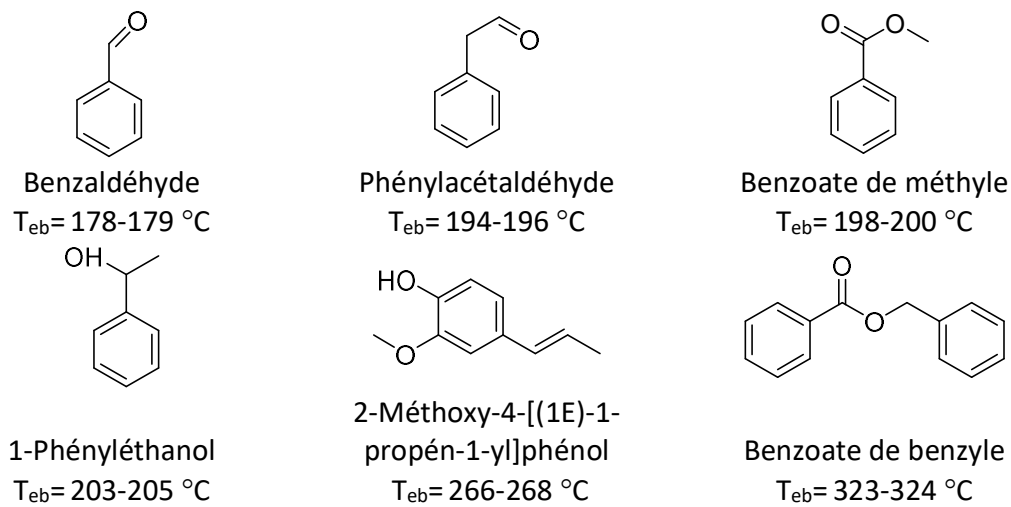


Figure 3. Structures des composés benzoïdes identifiés dans les extraits SPME des pétunias.

a. Expliquez brièvement le principe de fonctionnement de la SPME.

b. Pourquoi l'entonnoir et le papier d'aluminium de la Figure 2 sont essentiels pour réaliser la SPME des composés volatils émis par les pétunias ? Expliquez.

CAN 306 Techniques de séparation

Examen intra

Nom et prénom :

c. Quel est l'effet de la polarité du sorbant sur l'extraction ? Expliquez.

d. Les auteurs ont utilisé des dispositifs de SPME ayant des fibres avec un enrobage de 100 μm d'épaisseur. Quel serait l'effet l'utilisation des fibres ayant des enrobages d'épaisseur inférieure sur le temps de l'extraction et la sensibilité de l'analyse ? Expliquez.

4. **(20 points)** Suggérez le détecteur ou instrument d'analyse plus adéquat pour l'analyse des analytes indiqués dans les questions #1 à #3. Expliquez votre choix. Si vous suggérez un spectromètre de masse comme détecteur, indiquez aussi la source d'ions utilisée.

a. ^{239}Pu et ^{240}Pu

b. Drogues illicites

c. Benzénoïdes

CAN 306 Techniques de séparation

Examen intra

Nom et prénom :

$\frac{[A^{x-}]_{résine}^y [E^{y-}]_{solution}^x}{[E^{y-}]_{résine}^x [A^{x-}]_{solution}^y}$	$\sigma_E^2 = \lambda L d_p$
$K_D = \frac{[A^{x-}]_{résine}^y}{[A^{x-}]_{solution}^y}$	$\sigma_L^2 = \frac{fL}{u}$
$D_{HA} = \frac{K[H^+]}{[H^+] + K_a}$	$\sigma_{TM}^2 = fL d_p^2 u$
$D_B = \frac{K K_a}{[H^+] + K_a}$	$\sigma_{totale}^2 = \sigma_E^2 + \sigma_L^2 + \sigma_{TM}^2$
$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t_R}{t_0}$	$H = \frac{(\sigma_E^2 + \sigma_L^2 + \sigma_{TM}^2)}{L}$
$\alpha = \frac{t_{R(2)}}{t_{R(1)}} = \frac{k_2}{k_1}$	$H = A + \frac{B}{u} + Cu$
<i>Note : $\alpha \geq 1$, alors $k_2 \geq k_1$</i>	
$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$	$\log k = \log k_w - S\phi$
$H = \frac{L}{N}$	$\phi_t = \phi_{t=0} + \left(\frac{\Delta\phi}{t_G} \right) t$
$P \approx \frac{2500L\eta F}{d_p^2 d_c^2}$	$pK_a = pH - \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$
<i>Note : P en psi, L en mm, F en mL/min, η en cP, d_c en mm et d_p en μm</i>	
$A_s = B/A$	$pK_a = pH - \log \left(\frac{[B]}{[BH^+]} \right)$
$N = \frac{41.7 \left(t_R / W_{0.1} \right)^2}{(B/A) + 1.25}$	$k = k^0(1 - F) + k^\pm F$
$R_s = \left(\frac{\sqrt{N}}{4} \right) \left(\frac{k_2}{1 + k_2} \right) \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)$	$\chi = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}}$
<i>Note : $k_2 = k$ du pic le plus retenu de la paire.</i>	
$R_s = \frac{2[t_{R(2)} - t_{R(1)}]}{W_1 + W_2}$	$\chi = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}}$
<i>Note : χ pour une base</i>	
$m = \frac{K_{fs} V_f V_s}{K_{fs} V_f + V_s} C_0$	$\mu_{app} = \mu_{ep} + \mu_{eo}$
<i>Unités de $\mu_{app} = m^2 V^{-1} s^{-1}$</i>	
$u_{eo} = \mu_{eo} E$	$u_{ep} = \mu_{ep} E$
$\mu_{app} = \frac{L_d L_t}{V t_{mig}}$	$\mu_{eo} = \frac{L_d L_t}{V t_{mig(neutre)}}$
$\Delta G = \frac{(\lambda_{S+} - \lambda_{E+})}{10^{-3} K_{cell}} C_S$	$G = \frac{(\lambda_+ + \lambda_-)}{10^{-3} K_{cell}} C$
<i>Pour une séparation de type échange anionique, on utilise λ_{S-} et λ_{E-}.</i>	
$I = \frac{U}{R} = UG$	$\kappa = lG/A$
$\log k = a + \frac{b}{T}$	$N = \frac{\mu_{app} V}{2D}$