



**HAL**  
open science

# Développement de supports hautement sélectifs pour l'étude de la migration des contaminants radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ , $^{226}\text{Ra}$ ) dans l'environnement

Marine Boudias

## ► To cite this version:

Marine Boudias. Développement de supports hautement sélectifs pour l'étude de la migration des contaminants radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ) dans l'environnement. Radiochimie. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSLS003 . tel-03959980

**HAL Id: tel-03959980**

**<https://pastel.hal.science/tel-03959980v1>**

Submitted on 27 Jan 2023

**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.



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à ESPCI Paris PSL

**Développement de supports hautement sélectifs pour  
l'étude de la migration des contaminants radioactifs  
(<sup>137</sup>Cs, <sup>226</sup>Ra) dans l'environnement**

Soutenue par

**Marine BOUDIAS**

Le 18 mars 2022

Ecole doctorale n° 388

**Chimie Physique et Chimie  
Analytique de Paris Centre**

Spécialité

**Chimie analytique**

Composition du jury :

M. François CHABAUX *Président du jury*  
Professeur, Université de Strasbourg

M<sup>me</sup> Catherine BRANGER *Rapporteur*  
Maître de conférences, HDR, Université de Toulon

M. Dominic LARIVIÈRE *Rapporteur*  
Professeur, Université Laval, Québec

M. Thomas VERCOUTER *Examineur*  
Expert senior CEA, HDR, CEA Paris-Saclay

M. Alkiviadis GOURGIOTIS *Co-directeur*  
Ingénieur chercheur, HDR, IRSN Fontenay-aux-Roses

M<sup>me</sup> Nathalie DELAUNAY *Directrice de thèse*  
Chargée de recherche CNRS, HDR, ESPCI Paris



# Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein du Laboratoire des Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation (LSABM) de l'ESPCI Paris et au Laboratoire sur le devenir des pollutions des sites radioactifs (LELI) de l'IRSN.

Je voudrais tout d'abord remercier les membres de mon jury de thèse d'avoir accepté de juger ce travail avec grand intérêt, le Dr. Catherine Branger, le Pr. Dominic Larivière, le Pr. François Chabaux et le Dr. Thomas Vercoüter.

Ces trois dernières années et quatre mois de doctorat ont été tout sauf un travail solitaire, et cet accomplissement n'aurait pas été possible sans le soutien de tant de personnes.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, le Dr. Nathalie Delaunay et le Dr. Alkiviadis Gourgiotis et mes co-encadrantes non officielles, le Pr. Valérie Pichon et le Dr. Charlotte Cazala. Merci de m'avoir donné la possibilité de travailler avec vous sur ce sujet ambitieux. Valérie, je me souviens encore très bien du jour où je vous attendais devant votre bureau à la recherche d'un stage de Master et à quel point j'étais heureuse en ressortant de la discussion plus que de l'entretien que nous avons eu. Merci de m'avoir donné goût à la recherche, d'avoir cru en moi et de m'avoir accompagnée au-delà du stage. Nathalie, je te remercie pour la confiance et l'autonomie que tu m'as accordées, pour tes conseils ainsi que toutes les fois où tu m'as aidée à repartir de l'avant. Je ne compte pas non plus le nombre d'heures que tu as passées à répondre à mes questions à chaque fois que je débarquais dans ton bureau. Alkis, tu m'as tant appris en ICP-MS et en isotopie mais aussi en culture scientifique, sans oublier la décroissance personnelle en se recentrant sur l'essentiel. Merci d'être venu m'apprendre devant la paillasse et pour toutes les discussions que nous avons eues et qui étaient toujours une source d'inspiration. Charlotte, tu m'as souvent aidée à avoir une vue d'ensemble de mon sujet et de l'après thèse en ne me donnant qu'un seul objectif à atteindre « prendre du plaisir dans ce que je faisais ». Je mesure toute la chance que j'ai eue d'avoir ce cadre de travail ! Je suis heureuse d'avoir été encadrée par des personnes avec qui je pouvais facilement échanger mais aussi que mon doctorat ait eu lieu entre deux laboratoires. Être entourée de personnes travaillant sur des projets très différents nécessite parfois beaucoup de concentration lors des échanges, surtout quand on parle de géostatistique ou de modéliser un couplage hydromécanique, mais permet l'éclosion de nouvelles idées.

Je remercie également mes collègues de Subatech, Gilles Montavon, Catherine Landesman, Fengqi Xu et Anne-Laure Nivesse ainsi que ceux de Triskem, Soumaya Khalfallah et Steffen Happel pour leur conseils et les discussions scientifiques que l'on a eues.

J'ai également eu le plaisir d'encadrer Sofiane lors de son stage, je te remercie pour ta bonne humeur et le travail que tu as produit.

Merci à l'ensemble des membres permanents et aux étudiants actuels mais aussi anciens du LSABM et du LELI pour toute l'aide et le soutien que vous m'avez apportés et les bons moments passés au cours de ces années. La raclette du labo à Noël, le concours de gâteaux à LUTECE pendant les confinements ou encore le repas de laboratoire en haut de la Tour Montparnasse resteront sans aucun doute dans ma mémoire. Thomas, Pauline et Stan merci pour avoir animé au quotidien notre bureau. Florine, nous avons vécu en même temps le long fleuve pas tranquille qu'est la thèse et tu as été une merveilleuse secrétaire du début à la fin. Olivier, merci pour les coups de pouce que tu m'as donnés et qui plus est pour ton agréable compagnie lors des longues journées passées à pousser sur des cartouches ou devant l'ICP-MS. Josselin, tu n'étais jamais à court d'idées et avais toujours un nouveau truc à me montrer, merci de toujours les partager et aussi de m'avoir initiée aux DET. C'était agréable d'avoir Didier qui apportait les discussions de théâtre, art et société au laboratoire et d'avoir Mathilde pour échanger sur la place des femmes en sciences mais toujours de façon légère. Clément et Christophe, vous savez manier le premier, le second et le troisième degré comme personne et vos blagues, même les moins drôles, vont me manquer. José, merci d'avoir toujours laissé ouverte ta réserve de sucreries en cas de besoin et pour avoir toujours continué à prendre de mes nouvelles pendant les mois d'expérimentations à l'IRSN ou d'intense rédaction. Je ne pourrais évidemment pas oublier Fanny, PA, Romain, Anastasia, Raf, Abdel, Ayedah, Hugo, Aurélien, Charlotte, Julie, Yara, Louise, Rémy et Jade, toujours partants pour expliquer leur sujet mais aussi pour aller discuter autour d'un verre. Je suis particulièrement heureuse d'avoir pu passer ces années de thèse avec les plus intelligents que je connaisse, les meilleurs partenaires d'escape game, les plus farceurs et les plus grands amateurs de cocktails, bières, vins, sans oublier de tartes au citron !

Une thèse pourrait ne pas se passer aussi bien sans le soutien de notre entourage. Je remercie mes amis, Emeline, Lucile, Margaux, Solène, Nicolas, John, Camille C., Loïc, Elena et Camille M. pour avoir été là et m'avoir permis de recharger les batteries maintes fois pendant ces trois ans, vous êtes incroyables ! Un immense merci à ma famille et surtout à mes parents qui m'ont toujours donné la possibilité de faire ce que je voulais et pour leur affection et leurs encouragements de tous les instants. Enfin, si j'en suis arrivée là, c'est aussi grâce à ton soutien indéfectible Alex. Bien souvent, tu m'as

donné des conseils, tu as veillé tard le soir avec moi et tu m'as empêché d'échouer. C'est mon plus grand bonheur de partager la célébration de ce doctorat avec toi.



## **AVERTISSEMENT AU LECTEUR**

Ce manuscrit de thèse est constitué d'une succession de chapitres, dont certains sont construits sur la structure d'articles (publiés, soumis ou en correction) pouvant se lire indépendamment. Ceci peut donc engendrer des changements entre la langue française et anglaise ainsi que quelques redondances entre les différentes rubriques « matériels et méthodes » et les introductions.





## TABLE DES MATIÈRES

<b>LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS .....</b>	<b>17</b>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre I – Détermination du <sup>226</sup>Ra et du <sup>137</sup>Cs par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif : état de l'art et perspectives incluant les étapes de prétraitement et de séparation des échantillons.....</b>	<b>27</b>
Review: <sup>226</sup> Ra and <sup>137</sup> Cs determination by inductively coupled plasma mass spectrometry: state of the art and perspectives including sample pretreatment and separation steps .....	29
I.1. Abstract .....	29
I.2. Introduction .....	30
I.3. Sample handling: a critical stage of the analytical methodology .....	32
I.3.1. Solid phase extraction: the most spread technique.....	33
I.3.1.1. Ra and Cs extraction using variety of SPE supports .....	34
I.3.1.2. Key parameters for an optimal SPE .....	40
I.3.1.3. Figures of merit of SPE procedures for Ra and Cs in literature.....	53
I.3.2. Other purification techniques.....	56
I.3.2.1. Dispersive solid phase extraction alone or associated with SPE.....	56
I.3.2.2. Precipitation/co-precipitation associated with SPE .....	64
I.3.3. Research on emerging sorbents to improve extraction techniques .....	65
I.4. Use of separation techniques prior to ICP-MS detection.....	68
I.5. ICP-MS instrumentation to help overcoming some analytical challenges.....	73
I.5.1. Resolution of interference issues.....	73
I.5.2. Factors influencing sensitivity, detection limits, accuracy, and precision.....	77
I.6. Applications overview .....	79
I.7. Conclusion .....	85
<b>Chapitre II – État de l'art sur les polymères à empreintes ioniques.....</b>	<b>89</b>
II.1. Généralités sur les IIP .....	91
II.1.1. Principe de l'impression ionique.....	91
II.1.2. Synthèse des IIP .....	93
II.1.2.1. Méthodes de polymérisation.....	93
II.1.2.2. Approches de synthèse.....	94
II.1.2.3. Choix des réactifs de synthèse .....	95
II.1.3. Caractérisation des IIP .....	98
II.1.3.1. Caractérisation de la sélectivité : batch versus SPE .....	98
II.1.3.2. Autres types de caractérisations : morphologiques, cinétiques et thermodynamiques .....	101
II.2. Etat de l'art des IIP spécifiques de Cs <sup>+</sup> , Ra <sup>2+</sup> et ions analogues .....	102
II.2.1. Conditions de synthèse .....	102
II.2.2. Optimisation du protocole d'extraction .....	109
II.2.2.1. Étape de percolation : optimisation du pH .....	116
II.2.2.2. Étape de lavage : élimination des interactions non spécifiques .....	117
II.2.2.3. Étape d'élution : optimisation des conditions de désorption.....	117

II.2.2.4. Effets des paramètres cinétiques et thermodynamiques.....	118
II.2.3. Performances des polymères .....	120
II.2.3.1. Sélectivité.....	120
II.2.3.2. Spécificité.....	120
II.2.3.3. Capacité .....	121
II.2.3.4. Volume de fin de fixation et facteur d'enrichissement .....	122
II.2.3.5. Application à des échantillons réels et effets de matrice.....	123
II.2.3.6. Conditions de stockage et de réutilisation .....	123
II.3. Conclusion .....	124
<b>Chapitre III – Synthèses et caractérisations de Cs(I)-IIP et de Ba(II)-IIP inspirés de la littérature.....</b>	<b>129</b>
III.1. Critères de sélection des conditions de synthèse .....	131
III.2. Synthèses de 4 Cs(I)-IIP et de 4 Ba(II)-IIP.....	133
III.3. Premières caractérisations par SPE pour évaluer le potentiel des IIP .....	134
III.3.1. Vérification de la rétention des ions empreintes.....	134
III.3.2. Effet du pH sur la sélectivité .....	137
III.3.3. Évaluation de la spécificité en présence d'ions compétiteurs.....	139
III.4. Bilan des observations et perspectives de nouvelles synthèses.....	140
<b>Chapitre IV – Rationalisation des conditions de synthèse basée sur des études de complexation par spectrométrie de masse et conductimétrie.....</b>	<b>145</b>
IV.1. Étude préliminaire : comparaison de la solubilité des sels de nitrate <i>versus</i> chlorure .....	147
Article 1: Screening of synthesis conditions for the development of a radium ion-imprinted polymer using barium as template.....	149
IV.2. Abstract .....	149
IV.3. Introduction.....	150
IV.4. Material and methods.....	152
IV.4.1. Reagents.....	152
IV.4.2. ESI-MS experiments .....	153
IV.4.3. Conductimetry experiments.....	154
IV.4.4. ICP-MS analyses .....	154
IV.4.5. Solubility tests.....	155
IV.4.6. Synthesis of the ion-imprinted polymers .....	156
IV.4.7. SPE procedures in pure media.....	157
IV.4.8. Physical characterizations .....	157
IV.5. Results and discussion.....	158
IV.5.1. Screening of the synthesis conditions.....	158
IV.5.1.1. Choice of the best monomer candidates by MS experiments.....	158
IV.5.1.2. Choice of the synthesis solvent.....	161
IV.5.1.3. Choice of the complexation time .....	162
IV.5.2. Performances comparison of the synthesized IIPs .....	164
IV.5.3. Further characterization on the most promising polymer: IIP V .....	170
IV.5.3.1. Study of the specificity in presence of radium and a large range of competitors .....	170
IV.5.3.2. SPE procedure optimization trials for specificity improvement .....	173
IV.6. Conclusion .....	174
IV.7. Acknowledgements.....	174
IV.8. Approche de criblage des conditions de synthèse appliquée au développement de Cs(I)-IIP ...	175
<b>Chapitre V – Étude de l'influence de la proportion de monomères sur les caractéristiques de l'IIP synthétisé avec de l'acide vinylphosphonique .....</b>	<b>181</b>
Article 2: Monitoring the benefits of varying the template/monomer proportion in the synthesis of an ion-imprinted polymer for Ra(II) extraction.....	183

V.2. Abstract .....	183
V.3. Introduction.....	184
V.4. Material and methods.....	186
V.4.1. Chemicals.....	186
V.4.2. Synthesis of ion-imprinted polymers .....	187
V.4.3. Apparatus and analytical conditions.....	188
V.4.4. Characterization of IIPs by SPE in pure media .....	188
V.4.4.1. Preliminary study of the specificity .....	188
V.4.4.2. Capacity and breakthrough volume measurements .....	189
V.4.4.3. Adsorption isotherms modeling .....	189
V.4.5. IIP applied to mineral waters.....	191
V.4.6. Quantification of <sup>226</sup> Ra by isotope dilution.....	192
V.4.6.1. <sup>228</sup> Ra tracer preparation and characterization .....	192
V.4.6.2. Application on a <sup>226</sup> Ra spiked mineral water .....	192
V.5. Results and discussion .....	193
V.5.1. Influence of the template ion/monomer ratio on IIP characteristics and properties .....	194
V.5.1.1. Thermal stability studies and surface areas measurements .....	194
V.5.1.2. Impact on retention and specificity .....	195
V.5.1.3. Impact on capacity .....	196
V.5.1.4. Capacity related to adsorption mechanism.....	198
V.5.1.5. Breakthrough volume measurements.....	201
V.5.2. Evaluation of the synthesis repeatability .....	201
V.5.3. Influence of sample salinity on Ba(II) recovery.....	202
V.5.4. IIP applied to the dosage of <sup>226</sup> Ra in Mont Roucoux® mineral water.....	204
V.6. Conclusion .....	207
V.7. Acknowledgements.....	207
<b>Chapitre VI – Comparaison des performances des IIP développés dans cette étude à celles d’autres résines.....</b>	<b>211</b>
VI.1. Caractérisation par SPE de la résine TK-Ra développée par l’entreprise Triskem.....	212
VI.1.1. Connaissances initiales sur la résine TK-Ra .....	212
VI.1.2. Résultats des caractérisations menées dans le cadre de cette étude .....	212
VI.2. Comparaison de l’IIP 1/6 avec les résines TK-Ra et AnaLig® Ra-01 .....	218
VI.3. Évaluation des limites de la résine AnaLig® Ra-01 dans le cadre de la mesure du <sup>226</sup> Ra dans des eaux porales prélevées sur un ancien site minier .....	223
VI.3.1. Introduction, cadre et objectif de l’étude .....	223
VI.3.2. Matériels et méthodes .....	224
VI.3.2.1. Réactifs et matériels.....	224
VI.3.2.2. Échantillons.....	224
VI.3.2.3. Extraction du radium.....	226
VI.3.2.4. Analyses et quantification .....	226
VI.3.3. Résultats et discussion .....	227
VI.3.3.1. Traitement des données.....	227
VI.3.3.1. Profil du <sup>226</sup> Ra dans l’eau porale .....	229
VI.3.4. Conclusions et perspectives .....	231
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>233</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>239</b>
Annexe 1 : Supplementary information – Chapitre I - Revue.....	239
Annexe 2 : Protocole de synthèse et de préparation des premiers IIP synthétisés .....	256
Annexe 3 : Purification des réactifs de synthèse des IIP .....	259

Annexe 4 : Contrôle des effets de matrice en ICP-MS .....	260
Annexe 5 : Procédures SPE mises en œuvre sur les premiers Cs(I)-IIP et Ba(II)-IIP synthétisés .....	263
Annexe 6 : Supplementary information – Chapitre IV - Article 1 .....	268
Annexe 7 : Supplementary information – Chapitre V - Article 2 .....	280
Annexe 8 : Spécificité de la résine TK-Ra utilisée en SPE .....	294
Annexe 9 : Principe général de fonctionnement d'une sonde DET .....	295
Annexe 10 : Fonctionnement du micropasseur MVX-7100 .....	297
<b>LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES .....</b>	<b>299</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>305</b>

## LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

### PUBLICATIONS

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, G. Montavon, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, “*<sup>226</sup>Ra and <sup>137</sup>Cs determination by inductively coupled plasma mass spectrometry: state of the art and perspectives including sample pretreatment and separation steps*”, Journal of Environmental Radioactivity, 2022, DOI: 10.1016/j.jenvrad.2022.106812.

**M. Boudias**, S. Korchi, A. Gourgiotis, A. Combès, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, “*Screening of synthesis conditions for the development of a radium ion-imprinted polymer using barium as template*”, soumise à Talanta.

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, “*Monitoring the benefits of varying the template/monomer proportion in the synthesis of an ion-imprinted polymer for Ra(II) extraction*”, en correction.

### COMMUNICATIONS ORALES

#### Symposiums internationaux

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, “*Assessment of ion-imprinted polymers technology for the design of a new radium specific solid phase extraction support*”, ExTech 2021, 23<sup>th</sup> International Symposium on Advances in Extraction Technologies, E-congress, 30 Juin – 2 Juillet 2021.

**M. Boudias**, N.A. Fall, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, “*Potential of ion-imprinted polymers for studying migration of radioactive contaminants (<sup>226</sup>Ra, <sup>137</sup>Cs) in environment*” (Flash presentation – 3 min), Euroanalysis 2019, 20<sup>th</sup> Euroanalysis Conference, Istanbul, Turquie, 1–5 Septembre 2019. **1<sup>er</sup> prix Flash présentation.**

## Symposiums nationaux

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, « *Potentiel des polymères à empreintes ioniques en tant que nouveaux supports d'extraction spécifiques du radium* » (Flash présentation – 3 min), SEP 2021, 14<sup>ème</sup> Congrès Francophone de l'AfSep sur les Sciences Séparatives et les Couplages, Paris, France, 5–7 Octobre 2021. **1<sup>er</sup> prix Flash présentation.**

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, « *Développement de supports hautement sélectifs pour l'étude de la migration des contaminants radioactifs ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) dans l'environnement* », Journées des thèses de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), E-Event, 30 Mars – 1 Avril 2021.

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, “*Potential of ion-imprinted polymers for selective trapping of radioactive contaminants ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) to study their behaviour in environment*” (Flash presentation – 3 min), Journée des doctorants de l'École Doctorale 388, Paris, France, 24 Juin 2019.

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, « *Développement de polymères à empreintes ioniques pour l'étude de la migration des contaminants radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ) dans l'environnement* », 1<sup>ère</sup> École Thématique du Club Jeunes de l'AfSep, Montpellier, France, 13–15 Mai 2019.

## Séminaires

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, « *Mesure du  $^{226}\text{Ra}$  dans des eaux porales prélevées sur un ancien site minier (Rophin)* », réunion du réseau TERROIR (TransfER/tRanspOrt of (radio)elements and their Impact/risk on the environment of the Rophin site) de la Zone Atelier Territoires Uranifères (ZATU), 24 février 2022.

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, « *Analyse du  $^{226}\text{Ra}$  après séparation sur support sélectif* », 11<sup>ème</sup> réunion du Réseau METRologie Irsn Collaborative (METRIC) – Sous-groupe ICP-MS, E-Event, 16 Mars 2021.

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, *“Development of highly selective supports for studying migration processes of radioactive contaminants ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) into the environment”*, Réunion du Réseau METRologie Irsn Collaborative (METRIC), Marcoule, France, 2–3 Juillet 2019.

## COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, *« Potentiel des polymères à empreintes ioniques en tant que nouveaux supports d’extraction spécifiques du radium »*, SEP 2021, 14<sup>ème</sup> Congrès Francophone de l’AfSep sur les Sciences Séparatives et les Couplages, Paris, France, 5–7 Octobre 2021.

**M. Boudias**, N.A. Fall, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, *“Potential of ion-imprinted polymers for studying migration of radioactive contaminants ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) in environment”*, Euroanalysis 2019, 20<sup>th</sup> Euroanalysis Conference, Istanbul, Turquie, 1–5 Septembre 2019.

**M. Boudias**, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, *“Potential of ion imprinted polymers for selective trapping of radioactive contaminants ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) to study their behaviour in environment”*, Journée des doctorants de l’Ecole Doctorale 388, Paris, France, 24 Juin 2019.

**M. Boudias**, N.A. Fall, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, *« Développement de polymères à empreintes ioniques pour l’étude de la migration des contaminants radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ) dans l’environnement »*, Journées des thèses de l’Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), Montpellier, France, 1–4 Avril 2019.

**M. Boudias**, N.A. Fall, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, *« Développement de polymères à empreintes ioniques pour l’étude de la migration des contaminants radioactifs ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ) dans l’environnement »*, SEP 2019, 13<sup>ème</sup> Congrès Francophone de l’AfSep sur les Sciences Séparatives et les Couplages, Paris, France, 25–28 Mars 2019.





## LISTE DES ABRÉVIATIONS

<b>2-VP</b>	2-vinylpyridine (2-vinylpyridine)
<b>ACN</b>	Acétonitrile (Acetonitrile)
<b>AIBN</b>	Azo-N,N'-diisobutyronitrile (Azo-N,N'-diisobutyronitrile)
<b>AMP</b>	Molybdophosphate d'ammonium (Ammonium molybdophosphate)
<b>AMS</b>	Spectrométrie de masse par accélérateur (Accelerator mass spectrometry)
<b>BET</b>	Brunauer-Emmet-Teller
<b>Bis-Tris</b>	2-[Bis(2-hydroxyéthyl)amino]-2-(hydroxyméthyl)propane-1,3-diol (2-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol)
<b>CDTA</b>	Acide cyclohexanediamine-1,2 tétraacétique (1,2-diaminocyclohexanetetraacetic acid)
<b>CE</b>	Electrophorèse capillaire (Capillary electrophoresis)
<b>CN</b>	Nombre de coordination (Coordination number)
<b>CRC</b>	Cellule de collision/réaction (Collision reaction cell)
<b>CRM</b>	Matériau de référence certifié (Certified reference material)
<b>DCM</b>	Dichlorométhane (Dichloromethane)
<b>DCQ</b>	5,7-dichloroquinoline-8-ol (5,7-dichloroquinoline-8-ol)
<b>DEGDE</b>	Ether divinylique du diéthylèneglycol (Di(ethylene glycol) divinyl ether)
<b>DET</b>	Diffusion à l'équilibre en couches minces (Diffusive equilibration in thin films)
<b>DF</b>	Facteur de décontamination (Decontamination factor)
<b>DGT</b>	Gradient de diffusion en couches minces (Diffusive gradients in thin films)
<b>DHC</b>	Diammonium hydrogénéocitrate (Diammonium hydrogen citrate)
<b>DIHEN</b>	Nébuliseur de haute efficacité à injection directe (Direct injection high efficiency nebulizer)
<b>DMF</b>	Diméthylformamide (Dimethylformamide)
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde (Dimethylsulfoxyde)
<b>DPC</b>	Diphénylcarbazine (Diphenylcarbazine)
<b>dSPE</b>	Extraction sur phase solide en milieu dispersif (Dispersive solid phase extraction)
<b>DVB</b>	Divinylbenzène (Divinylbenzene)
<b>EDTA</b>	Acide éthylènediaminetétraacétique (Ethylenediaminetetraacetic acid)
<b>EF</b>	Facteur d'enrichissement (Enrichment factor)
<b>EGDMA</b>	Diméthacrylate d'éthylène glycol (Ethylene glycol dimethacrylate)

<b>EGME</b>	Ether monométhyle de l'éthylène-glycol (Ethylene glycol monomethyl ether)
<b>EIC</b>	Chromatogramme d'ion extrait (Extracted ion chromatogram)
<b>EMFL</b>	Loi exponentielle pour la correction du biais de masse (Exponential mass fractionation law)
<b>ESI</b>	Ionisation par électronébuliseur (Electrospray ionization)
<b>ETV</b>	Vaporisation électrothermique (Electrothermal vaporization)
<b>FI</b>	Injection de flux (Flow-injection)
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
<b>HEMA</b>	(2-hydroxyéthyl)méthacrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)
<b>HR-ICP-MS</b>	ICP-MS haute résolution (High resolution ICP-MS)
<b>IAEA</b>	Agence internationale de l'énergie atomique (International atomic energy agency)
<b>ICP-(CC)-Q-MS</b>	ICP-MS à cellule de collision/réaction (ICP-MS with a collision reaction cell)
<b>ICP-MS</b>	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma mass spectrometry)
<b>ICP-OES</b>	Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
<b>ICP-Q-MS</b>	Simple quadripôle ICP-MS (Single quadrupole ICP-MS)
<b>ICP-QQQ-MS</b>	Triple quadripôle ICP-MS (Triple quadrupole ICP-MS)
<b>IDL</b>	Limite de détection instrumentale (Instrumental detection limit)
<b>IIP</b>	Polymère à empreintes ioniques (Ion-imprinted polymer)
<b>IS</b>	Etalon interne (Internal standard)
<b>KED</b>	Discrimination par l'énergie cinétique (Kinetic energy discrimination)
<b>LA</b>	Laser ablation
<b>LC</b>	Chromatographie en phase liquide (Liquid chromatography)
<b>LLE</b>	Extraction liquide-liquide (Liquid-liquid extraction)
<b>LOD</b>	Limite de détection (Limit of detection)
<b>LOQ</b>	Limite de quantification (Limit of quantification)
<b>LOV</b>	Lab-On-Valve
<b>MAA</b>	Acide méthacrylique (Methacrylic acid)
<b>MC-ICP-MS</b>	Multicollecteur-ICP-MS (Plasma ionization multicollector mass spectrometry)
<b>MDL</b>	Limite de détection de la méthode (Method detection limit)
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscopy, SEM)
<b>MIP</b>	Polymère à empreintes moléculaires (Molecularly imprinted polymer)

<b>MOF</b>	Metal-organic frameworks
<b>MOPS</b>	Acide 3-morpholino-1-propanesulfonique (3-morpholino-1-propanesulfonic acid)
<b>MRT</b>	Technologie à reconnaissance moléculaire (Molecular recognition technology)
<b>MS/MS</b>	Spectrométrie de masse en tandem (Tandem mass spectrometry)
<b>MSFIA</b>	Analyse par injection de flux multi-seringues (Multi-syringe flow injection analysis)
<b>NIP</b>	Polymère non imprimé (Non-imprinted polymer)
<b>NORM</b>	Matières radioactives d'origine naturelle (Naturally occurring radioactive materials)
<b>NTA</b>	Acide nitrilotriacétique (Nitrilotriacetic acid)
<b>PAN</b>	Polyacrylonitrile (Polyacrylonitrile)
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire (Nuclear magnetic resonance)
<b>SF-ICP-MS</b>	Spectromètre de masse à secteur magnétique (Sector field mass spectrometer)
<b>SPE</b>	Extraction sur phase solide (Solid phase extraction)
<b>STD</b>	Configuration standard (Standard configuration)
<b>TDS</b>	Matières dissoutes totales (Total Dissolved Solids)
<b>TGA</b>	Analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric analysis)
<b>TIMS</b>	Spectrométrie de masse à ionisation thermique (Thermal ionization mass spectrometry)
<b>UP</b>	Ultrapure (Ultrapure)
<b>US EPA</b>	Agence de protection de l'environnement des États-Unis (United states environmental protection agency)
<b>UV</b>	Ultra-violet (Ultraviolet)
<b>VPA</b>	Acide vinylphosphonique (Vinylphosphonic acid )
<b>WHO</b>	Organisation mondiale de la santé (World health organization)
<b>ZATU</b>	Zone atelier territoires uranifères



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Bien que la volonté d'évoluer vers des énergies renouvelables (éolien, solaire, etc.) se soit fait sentir ces dernières années, l'énergie nucléaire reste encore très majoritaire en France. C'est en effet le deuxième pays le plus nucléarisé au monde derrière les États-Unis et l'énergie nucléaire représentait encore en 2019 la première source de production d'électricité (70,6%), tandis qu'à l'échelle du globe, en 2018, les énergies fossiles (gaz, pétrole et charbon : 63,9%) prédominaient devant l'énergie nucléaire, qui se positionnait seulement en troisième position (10,1%) derrière la production par voie hydraulique (16,2%) [1]. La loi sur la transition énergétique pour la croissance verte, votée en France en octobre 2015, a pour but de ramener la part du nucléaire dans la production d'électricité de 75% à 50% à l'horizon 2025. Toutefois, en raison de la place encore importante du nucléaire dans le mix énergétique et des risques encourus en cas d'exposition à des rayonnements ionisants, les activités liées au nucléaire sont strictement suivies et réglementées par des entités nationales (e.g. Autorité de sûreté nucléaire (ASN)) et internationales (e.g. Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA)). Au cours des dernières décennies, en dépit des mesures de sécurité et de prévention, les activités anthropiques à l'échelle du globe (essais nucléaires atmosphériques, exploitation des mines de phosphate et d'uranium, des gisements de pétrole et de gaz, extraction du gaz de schiste par fracturation hydraulique) ainsi que les accidents nucléaires tels que Tchernobyl et Fukushima [2–4], ont libéré dans l'environnement de nombreux radionucléides artificiels et naturels. Bien que leur abondance soit extrêmement faible, leur présence dans l'environnement peut conduire à des expositions chroniques de l'Homme et des écosystèmes dont il convient d'évaluer les conséquences. C'est pourquoi la surveillance radiologique de l'environnement constitue un enjeu de radioprotection majeur.

Dans cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à deux radionucléides parmi les plus radiotoxiques :  $^{226}\text{Ra}$  (temps de demi-vie ( $T_{1/2}$ ) : 1600 ans) et  $^{137}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} \sim 30$  ans).  $^{226}\text{Ra}$ , émetteur alpha et responsable de la formation du gaz radon ( $^{222}\text{Rn}$ ), est un radionucléide naturel issu de la désintégration de  $^{238}\text{U}$  ; tandis que  $^{137}\text{Cs}$ , émetteur bêta, est un radionucléide artificiel, produit lors de la fission de  $^{235}\text{U}$  utilisé dans les réacteurs nucléaires. En raison de leurs propriétés chimiques, ces deux radionucléides peuvent se substituer respectivement au calcium et au potassium durant les processus biologiques, et conduire ainsi à une augmentation de la dose interne chez les êtres vivants. Par conséquent, il est nécessaire de mieux comprendre le comportement géochimique de ces radionucléides et en particulier les processus responsables de leur migration entre les différents

compartiments de la biosphère. Pour cela, la quantification de leurs concentrations/activités dans les zones d'accumulation (e.g. sources de contamination naturelle ou artificielle) et dans les zones de transport (e.g. eau porale, racines, etc.) doit être maîtrisée. A l'inverse des zones d'accumulation, la quantification de ces éléments dans les zones de transport comporte actuellement de nombreux défis : faibles volumes d'échantillons (<10 mL), matrices complexes et concentrations inférieures aux limites de détection (LOD) instrumentales (activités recherchées dans les eaux porales de l'ordre du mBq L<sup>-1</sup> et du Bq L<sup>-1</sup> respectivement pour <sup>226</sup>Ra et <sup>137</sup>Cs, correspondant dans les deux cas à des concentrations inférieures au pg L<sup>-1</sup>). Une analyse directe, aussi bien par des méthodes radiométriques que de spectrométrie de masse, peut se heurter à certaines limites : interférences spectrales, effets de matrice ou encore LOD insuffisante. Leur analyse dans les zones de transport nécessite donc la mise en œuvre de méthodes de traitement d'échantillon efficaces, afin d'extraire et préconcentrer le radium et le césium présents dans les échantillons, en amont de méthodes d'analyse sensibles.

L'extraction sur phase solide (SPE) est une technique efficace et aujourd'hui couramment utilisée pour extraire, purifier et préconcentrer des analytes contenus dans des échantillons complexes, aussi bien des liquides que des extraits de matrices solides. Cependant, parmi les résines commerciales, rares sont celles qui réussissent à extraire sélectivement Ra<sup>2+</sup> et Cs<sup>+</sup> des autres cations alcalins ou alcalino-terreux qui sont beaucoup plus concentrés dans les échantillons [5,6]. La plupart des procédures d'extraction utilisent des résines échangeuses de cations ne présentant pas une sélectivité forte pour ces ions, et/ou des combinaisons de résines spécifiques à d'autres ions [7–13], conjointement avec des protocoles multi-étapes, complexes et incluant souvent une étape d'évaporation entre les résines. De plus, les protocoles actuels sont peu adaptés à de faibles volumes d'échantillons. L'Analig® Ra-01 est aujourd'hui la seule résine spécifique au Ra disponible commercialement mais elle présente un coût élevé, probablement en raison du coût de la synthèse du ligand macrocyclique qu'elle contient.

Notre étude a donc porté sur l'évaluation du potentiel de nouveaux adsorbants qui seraient spécifiques pour ces deux radionucléides, afin de permettre leur analyse par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) dans de petits volumes d'échantillons complexes (e.g. eaux porales, matrices biologiques). Dans ce contexte, le projet de thèse a été baptisé « TRACERS » (Trace level RAdium and CEsium Recognition Supports). Ce travail s'appuie sur une collaboration entre l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) et le Laboratoire Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris (LSABM, UMR CBI 8231 CNRS - ESPCI Paris PSL). Il a également fait intervenir deux autres partenaires, la société Triskem et l'unité de recherche Subatech (UMR 6457 IMT Atlantique – CNRS - Université de Nantes). Pour répondre au besoin de sélectivité, la synthèse de polymères à empreintes

ioniques (IIP) a été proposée. En effet, ces supports ont la particularité d'être synthétisés directement en présence de l'ion cible ou d'un ion analogue. Ils possèdent donc, après une étape d'élimination des ions ayant servi à faire l'empreinte, des cavités présentant une complémentarité stérique et fonctionnelle vis-à-vis de l'ion ciblé. Cette approche a déjà été développée pour l'extraction sélective des métaux lourds, métaux de transition, terres-rares et actinides [14–16]. Quelques essais sur le césium ont également été publiés mais c'est la première fois que cette approche a été appliquée au radium.

Ce manuscrit de thèse se compose d'une partie bibliographique (chapitres I et II) et d'une partie expérimentale qui s'articule en quatre chapitres (chapitres III à VI). Le premier chapitre est une revue portant sur l'état de l'art et les perspectives des approches de préconcentration et de séparation basées sur la SPE et d'autres techniques alternatives (extraction sur phase solide en milieu dispersif (dSPE), (co)-précipitation, chromatographie en phase liquide (LC) et électrophorèse capillaire (CE)) associées à l'analyse par ICP-MS du  $^{226}\text{Ra}$  et du  $^{137}\text{Cs}$  au cours des 30 dernières années. Les performances des différentes approches appliquées à des matrices environnementales ou biologiques ont particulièrement été décrites. Cette revue met également en évidence les solutions disponibles pour améliorer la détection des signaux en  $^{226}\text{Ra}$  et  $^{137}\text{Cs}$  et la quantification en tirant parti de l'instrumentation ICP-MS et donne un aperçu des applications impliquant la détermination de ces deux radionucléides. Le second chapitre présente les polymères à empreintes ioniques, notamment les méthodes de synthèse et de caractérisation de ces supports ainsi qu'un état de l'art sur les IIP dédiés aux ions alcalins et alcalino-terreux.

Dans la partie expérimentale, le chapitre III présente le développement et les caractérisations en SPE des premiers IIP synthétisés par polymérisation en masse, selon une approche d'essai-erreur, pour l'extraction du Cs(I) et du Ra(II). Le chapitre IV montre l'intérêt d'utiliser la spectrométrie de masse (MS) et la conductimétrie pour sélectionner des conditions de synthèse de façon rationnelle. Un IIP prometteur pour l'extraction du Ra(II) a ainsi pu être obtenu. Dans le chapitre V, l'influence d'un paramètre de synthèse, le ratio ions empreintes/monomères, sur les propriétés de l'IIP (rétention, capacité, volume de fin de fixation et structure) a été étudiée. Enfin, le chapitre VI du manuscrit se décline en trois parties : la première présente les résultats de caractérisation en SPE d'une résine spécifique au Ra développée par l'entreprise Triskem mais qui n'est pas encore commercialisée ; la seconde vise à comparer les performances des IIP à celles de la résine de Triskem et à l'AnaLig® Ra-01 ; la dernière partie propose une application de l'AnaLig® Ra-01 pour la détermination du  $^{226}\text{Ra}$  dans des échantillons d'eaux porales dans le but de connaître les limites de l'utilisation de cette résine au format cartouche, pour ce type d'application.





# **CHAPITRE I**

**Détermination du  $^{226}\text{Ra}$  et du  $^{137}\text{Cs}$  par  
spectrométrie de masse à plasma à couplage  
inductif : état de l'art et perspectives incluant les  
étapes de prétraitement et de séparation des  
échantillons**



## **Chapitre I – Détermination du $^{226}\text{Ra}$ et du $^{137}\text{Cs}$ par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif : état de l'art et perspectives incluant les étapes de prétraitement et de séparation des échantillons**

Ce chapitre est composé d'une revue sur l'état de l'art et les perspectives des méthodes d'extraction et de purification ainsi que des techniques séparatives et de détection pour la détermination du  $^{226}\text{Ra}$  et du  $^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS. Une discussion est menée sur les performances des différentes stratégies analytiques décrites dans la littérature ces 30 dernières années. L'attention se porte également sur la recherche de nouveaux supports d'extraction (e.g. matériaux nanostructurés, metal-organic frameworks (MOF), matériaux hybrides ou polymères à empreintes ioniques (IIP)) pour améliorer la capacité ou la spécificité des supports actuels. Différents exemples d'applications concernant ces ions sont finalement présentés. Cette revue a été publiée dans *Journal of Environmental Radioactivity* : «  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  determination by inductively coupled plasma mass spectrometry: state of the art and perspectives including sample pretreatment and separation steps », M. Boudias, A. Gourgiotis, G. Montavon, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay.



---

## Review: $^{226}\text{Ra}$ and $^{137}\text{Cs}$ determination by inductively coupled plasma mass spectrometry: state of the art and perspectives including sample pretreatment and separation steps

Marine Boudias<sup>a, b</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>b, \*</sup>, Gilles Montavon<sup>c</sup>, Charlotte Cazala<sup>b</sup>, Valérie Pichon<sup>a, d</sup>,  
Nathalie Delaunay<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire des Sciences Analytiques, Bioanalytiques et Miniaturisation – UMR Chimie Biologie Innovation, CNRS - ESPCI Paris PSL, 75005 Paris, France*

<sup>b</sup> *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/SEDRE/LELI, Fontenay-aux-Roses, 92260, France*

<sup>c</sup> *Laboratoire SUBATECH, UMR 6457, IN2P3/CNRS/IMT Atlantique/Université de Nantes, 4, rue Alfred Kastler, BP 20722, 44307 Nantes cedex 3, France*

<sup>d</sup> *Sorbonne Université, 75005 Paris, France*

---

### I.1. Abstract

Achieving precise and accurate quantification of radium ( $^{226}\text{Ra}$ ) and cesium ( $^{137}\text{Cs}$ ) by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is of particular interest in the field of radiological monitoring and more widely in environmental and biological sciences. However, the accuracy and sensitivity of the quantification depend on the analytical strategy implemented. Eliminating interferences during the sample handling step and/or during the analysis step is critical since presence of matrix elements can lead to spectral and non-spectral interferences in ICP-MS. Consequently, before the ICP-MS analysis, multiple sample preparation approaches have been applied to purify and/or pre-concentrate environmental and biological samples containing radium and cesium through years, such as (co)-precipitation, solid phase extraction (SPE) or dispersive SPE (dSPE). Separation steps using liquid chromatography and capillary electrophoresis can also be useful in complement with the abovementioned sample preparation techniques. The most attractive sample handling technique remains SPE but efficiency of the extraction procedures is currently limited by sorbent specificity. Indeed, with the recent advances in ICP-MS instrumentation, it becomes indispensable to eliminate residual interferences and improve sensitivity. It is in this direction that it will be possible to meet analytical challenges, e.g. analyzing radium and cesium at concentrations below the  $\text{pg L}^{-1}$  range in complex matrices of small volumes, as they are found for instance in pore waters or in biological

samples. Development of new innovative sorbents based for example on hybrid and nanostructured materials has been reported with the aim of enhancing sorbent specificity and/or capacity. In the present review, the performances of the different analytical approaches are discussed, followed by an overview of applications.

## I.2. Introduction

Among all existing radionuclides, interest in accurate determination of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  is strongly related to radiological protection issues and to their use as contamination tracers, for the reasons given below. Indeed, over the past decades, human activities contributed to their release in the environment at different concentration levels and *via* different sources, thereby increasing potential risks of ionizing radiation exposure to human and his environment. In the case of  $^{226}\text{Ra}$  which is a Naturally Occurring Radioactive Material (NORM), release sources namely include uranium, coal and phosphate mining, and fracking [2]. For the anthropogenic isotope  $^{137}\text{Cs}$ , main releases come from global fallout, nuclear accidents (Chernobyl, Fukushima), and to a lesser extent from regulated releases from nuclear facilities [3,4]. Since  $\text{Ra}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  share similar properties with respectively  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^+$ , once released to the environment, they are likely to replace them in biological and physico-chemical processes, thus promoting their accumulation in living organisms and consequently increasing the internal dose. By taking into account their high specific activities and the type of radiations they induce, their tracing from contamination sources constitutes a major concern in radiological environmental monitoring [17,18]. However, current challenges are related to the understanding of the geochemical behavior and more specifically of the transport mechanisms of these radionuclides in the environment and between environment and humans, which implies being able to precisely measure their concentration at ultra-trace level in complex matrices and sometimes in small sample volumes.

As many radionuclides, both  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  are still often measured by radiometric techniques according to their emission properties. Hence, the determination of  $^{226}\text{Ra}$  can be performed with alpha [19,20] and gamma spectrometry [21,22], or through the determination of its daughter nuclides namely by  $^{222}\text{Rn}$  emanation [23] and liquid scintillation [24,25]. About  $^{137}\text{Cs}$ , gamma-spectrometry and beta-counting techniques are commonly employed but gamma spectrometry remains by far the current preferred detection method [26]. Indeed, gamma rays are slightly attenuated by the sample matrix contrary to alpha and beta particles meaning that direct measurement can be carried out [27,28]. Moreover, since alpha and beta counting techniques require long equilibration and counting times to achieve low detection limits, they are not well adapted to process a large number of samples,

and they may also not be efficient for applications targeting samples of low activities and small volumes [29].

For some years now, mass spectrometric techniques have also proven their worth in the quantification of radionuclides [27,30]. Among them, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) is the most widely used analytical technique, especially for  $^{226}\text{Ra}$ , but other techniques such as Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) and Accelerator Mass Spectrometry (AMS) have also been employed [27,31–34,5]. ICP-MS is indeed more accessible than the other two techniques cited and continuous progresses in instrumentation regularly enlarge the panel of applications and issues it can help to address. Initially, this analytical technique focused on longer-lived radionuclides ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , etc.) whose low specific activities favor atom-counting over radiometric techniques [34,28]. In the past few decades, improvements in instrument sensitivity achieved through advances in sample introduction systems, mass spectrometer configuration, and vacuum pump technologies have opened up the possibility of using ICP-MS for quantification of shorter-lived radionuclides, including  $^{137}\text{Cs}$  (half-life, 30 years) [33,35–40]. Indeed, ICP-MS offers multiple advantages such as measurement of the  $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$  isotope ratio enabling to identify the origin of radioactive cesium [18,33] and simultaneous determination of the stable  $^{133}\text{Cs}$  isotope allowing to assess extraction yield of the sample pretreatment step.

However, to reach low detection limits and perform accurate and precise measurements of radium and cesium by ICP-MS, removing spectral and non-spectral interferences is mandatory. As far as we know, direct analysis remains limited and rare studies manage to overcome those interference issues using only artifacts related to advances in instrumentation such as Collision Reaction Cell (CRC) or tandem mass spectrometry (MS/MS) [38,41–44]. If such a methodology can be applied on a case-by-case basis to certain samples, depending on the matrix and concentrations targeted as well as on the instrument, it is far from being generalizable to any kind of samples and applications yet. This is why sample pretreatment is an essential stage of the analytical process. Several methods and strategies have been employed in the past decades with the aim of extracting and preconcentrating radium and cesium and/or eliminating elements causing major interferences, notably the most abundant alkali and alkaline-earth cations in nature ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$ ). These methods include sample pretreatment techniques (Liquid-Liquid Extraction (LLE) [45–47], precipitation, and Solid Phase Extraction (SPE)), but also separation techniques (Liquid Chromatography (LC) and Capillary Electrophoresis (CE)), or a combination of these different possibilities. It is sometimes possible to hyphenate them with ICP-MS to perform a so-called on-line analysis, which usually results in a substantial saving of time and enhanced repeatability. Among the abovementioned techniques, SPE is the most widely used due to its easy handling, the variety of sorbents available and the selectivity of



which is constantly increasing. Furthermore, it is worth mentioning its automation ability and high design flexibility that allow it to meet the diverse application requirements. Nevertheless, some application fields need to push current sample pretreatment and detection methods over the edge in order to achieve the lowest detection limits.

In our knowledge, to this date, literature reports only four reviews dealing with radium or cesium isotopes determination, but none of them is dedicated specifically to their detection by ICP-MS. A first short review on  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  that briefly describes some preconcentration methods and radiometric or mass spectrometric techniques available for their detection was published in 2018 [29]. In 2021, a comprehensive review has been focused on depicting and comparing the efficiency of various analytical techniques used to collect, pretreat, and analyze radium isotopes both by radiometry and mass spectrometry [5]. It has also pointed out challenges arising from the analysis of Ra in gas and oil waste from hydraulic fracking processes. Russell *et al.* have published in 2015 a review only focused on the determination of  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and their isotopic ratio in environmental samples [18]. They detail some general information on radiocesium (source, variation and behavior in environment), and provide the common methods to separate it from the sample matrix before performing measurements by neutron activation analysis or mass spectrometry. In 2016, another group made a review on the determination of fission products  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in combination with  $^{90}\text{Sr}$ , summarizing strategies available for eliminating interferences by chemical separation and mass spectrometry with a special focus on application of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  measurement in real samples [33]. Through this review, we contribute to a complete and detailed state of the art of preconcentration and separation approaches based on SPE and alternative procedures associated with ICP-MS analysis of radium and cesium over the last 30 years, providing a critical overview of the performances of the different approaches applied either to environmental or biological matrices. Since total chemical purification is never fully achieved, solutions to improve  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  signal detection and quantification taking advantage of ICP-MS instrumentation are in turn discussed. After a quick outline of current limitations and future outlooks of the different analytical process steps, the last section makes an overview of applications involving the determination of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$ .

### **I.3. Sample handling: a critical stage of the analytical methodology**

The term “sample handling” can be used to refer to all steps between sampling and separation by chromatographic methods or detection (e.g. sample drying, grinding, sieving, ashing, matrix decomposition, extraction, purification, and preconcentration). Here, we will however restrict its use to the process step enabling analyte(s) extraction, matrix cleaning (i.e. purification), and/or

enrichment. Indeed, the purpose of a sample handling step preceding an ICP-MS analysis is two-fold: eliminate fully or partly major elements in order to prevent matrix effects but also elements that can lead to formation of isobaric or polyatomic interferences, as illustrated in **Table 1** for  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{226}\text{Ra}$  ICP-MS detection.

**Table 1.** Potential interferences that can impact  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{226}\text{Ra}$  ICP-MS detection.

Radionuclide (atomic mass u)	Interference	Atomic mass u	Required mass resolution (m/Δm)
$^{137}\text{Cs}$ (136.907083)	$^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$	136.868404	3,600
	$^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$	136.898733	16,400
	$^{136}\text{Xe}^1\text{H}^+$	136.915045	17,200
	$^{136}\text{Ce}^1\text{H}^+$	136.914969	17,400
	$^{120}\text{Sn}^{17}\text{O}^+$	136.901329	23,800
	$^{136}\text{Ba}^1\text{H}^+$	136.912395	25,800
	$^{137}\text{Ba}^+$	136.905821	109,000
	$^{123}\text{Sb}^{14}\text{N}^+$	136.907290	663,000
$^{226}\text{Ra}$ (226.025403)	$^{92+n}\text{Mo}^{134-n}\text{Xe}^+ n \in \{0,2,3,4,5,6,8\}$	224.809458–225.812205	200-1,100
	$^{92}\text{Mo}^{94}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$	225.774281	900
	$^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}^+$	225.810855	1,100
	$^{87}\text{Sr}^{139}\text{La}^+$	225.815227	1,100
	$^{86}\text{Sr}^{140}\text{Ce}^+$	225.814696	1,100
	$^{88}\text{Sr}^{138}\text{La}^+$	225.812721	1,100
	$^{44}\text{Ca}_2^{138}\text{Ba}^+$	225.816203	1,100
	$^{89}\text{Y}^{137}\text{Ba}^+$	225.811669	1,100
	$^{86}\text{Kr}^{140}\text{Ce}^+$	225.816044	1,100
	$^{146}\text{Nd}^{40}\text{Ar}_2^+$	225.837878	1,200
	$^{78+n}\text{Kr}^{148-n}\text{Nd}^+ n \in \{0,2,4,5\}$	225.823568–225.837275	1,200
	$^{186}\text{W}^{40}\text{Ar}^+$	225.916747	2,100
	$^{187}\text{Re}^{39}\text{K}^+$	225.919458	2,200
	$^{194}\text{Pt}^{16}\text{O}_2^+$	225.952494	3,100
	$^{203}\text{Tl}^{23}\text{Na}^+$	225.962099	3,600
	$^{207}\text{Pb}^{19}\text{F}^+$	225.974284	4,500
	$^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^+$	225.975796	4,600
	$^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	225.983123	5,400
	$^{208}\text{Pb}^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$	225.987201	6,000

### I.3.1. Solid phase extraction: the most spread technique

SPE is nowadays a well-established technique for radionuclides as for many other application fields, and its working principle which is similar to the one of chromatography, and related terminology have

been well described by the community [48–50]. The usual SPE protocol includes an initial conditioning step of the sorbent followed by percolation of the sample, washing of the non-retained components and finally elution of the target. It has in particular replaced traditional LLE processes which were time-consuming, poorly automatable, generally consumed large amounts of organic reagents, and therefore didn't meet the requirements of green chemistry. Moreover, LLE is not well suited upstream to ICP-MS detection since in the final stage, ions stand in the organic phase jointly with the chelating agent. SPE overcomes the abovementioned drawbacks.

### I.3.1.1. Ra and Cs extraction using variety of SPE supports

The choice of the SPE support is usually driven by its specificity towards the targeted ions or towards interfering ions which need to be removed prior to analysis. **Table 2** gathers characteristics of SPE sorbents encountered in Ra and Cs sample preparation protocols followed by ICP-MS detection which are expanded in **Table 3** (an extended form of this table is available in supplementary information) and whose performances will be discussed in next sections. SPE sorbents can be classified according to many possible criteria such as the nature of the phase, the specificity, and interaction mechanism(s) between analytes and sorbent. In **Table 2**, we chose to classify them according to the retention mechanism involved (ion-exchange or surface complexation), exemplifying the chemical structure of the interaction site(s) when known. Looking then on the right hand column of each category, readers can get a general idea of their specificity. The goal of this section is to understand and discuss sorbent popularity in light of current knowledge about their application through years: specificity, cost, and limitations.

The most used resins in Ra SPE procedures are the cation-exchange resin AG50W-X8 alone [51–56] or in combination with an Sr-spec resin [8–13] containing a crown ether chelating agent, both not being designed to specifically extract Ra. Ra-specific sorbents include  $\text{MnO}_2$ -based resins, Radium specific disks named RAD disks and resin AnaLig<sup>®</sup> Ra-01. Historically, the affinity of  $\text{Ra}^{2+}$  for Mn-based resins ( $\text{MnO}_2$  resin [57–59], Mn-fibers [60],  $\text{MnO}_2$ -Polyacrylonitrile (PAN) [61], and  $\text{MnO}_2$ - $\text{SiO}_2$  [62]) was exploited extensively for its determination in water samples owing to their low price, high adsorption coefficient and the possibility to be prepared homemade. Nevertheless, experience has shown that extraction efficiency can be greatly affected by factors such as extreme pH values, salt concentrations, or use in reducing environment that leads to destruction of the support, making Mn-based resins not sufficiently robust for radium pre-concentration in complex matrices [31,58]. The other two sorbents stated, RAD disks and AnaLig<sup>®</sup> Ra-01, contain macrocyclic ligands whose structures are undisclosed by the supplier and which can selectively entrap  $\text{Ra}^{2+}$  based on the Molecular Recognition Technology

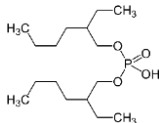
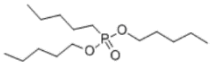
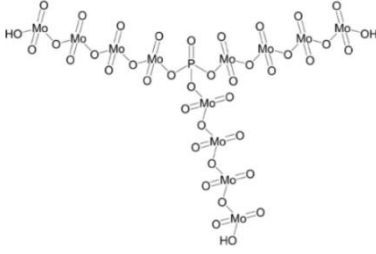
(MRT), i.e. the ion is selectively recognized related to the cavity size, the nature and number of chemical functions and charges present, as well as the ligand conformation [63–66]. To the best of our knowledge, the AnaLig<sup>®</sup> Ra-01 resin is the only specific resin towards Ra that is currently available on the market and deserves thus to be better known and employed in the future despite its substantial cost (price excluding tax: 1,940 € for 10 g) [65,66]. Indeed, since Pedersen's early observations on the ability of crown ethers to complex alkali and alkaline earth ions [67,68], great efforts have been made to increase the stability and selectivity of cation-ligand complexes [46] giving rise to molecules such as highly substituted crown ethers [69,70], calixarenes [71] or calixarene-crown ethers [72] whose syntheses are in return costly and time-consuming. This research of selectivity is all the more challenging in case of  $\text{Ra}^{2+}$  since from the alkaline earth cations, it has the lowest tendency to form complexes [46] and behave the same way as  $\text{Ba}^{2+}$ , main competitor for interaction sites. Recently, a new calixarene-based ligand called macropa (18-membered bispicolinate diazacrown macrocycle) proved to be an efficient  $\text{Ra}^{2+}$  chelator for nuclear medicine applications [73].

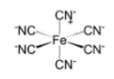
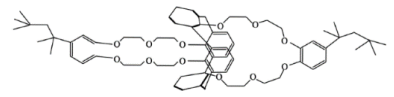
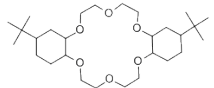
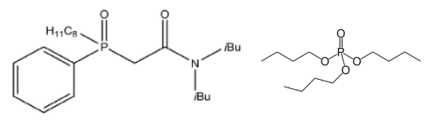
For  $\text{Cs}^+$  extraction, inorganic ion-exchange resins constituted of pure ammonium molybdophosphate (AMP) or AMP-PAN were mainly employed, followed by subsequent extraction on resin AG50W-X8 functionalized with sulfonate moieties [40,74–76]. However, it is worthwhile to notice that pure AMP was preferentially used in batch mode (see section I.3.2.1) than in cartridge because the material consists of fine particles, leading to AMP leakage from the cartridge and limiting the loading flow rate ( $< 1 \text{ mL min}^{-1}$ ) to avoid back pressure [74]. To solve these issues, Epov *et al.* tried to load AMP on different kind of supports (glass wool, Teflon beads or silica gel) [74]. Small particle size of the silica gel prevented them to work at flow rates greater than  $1 \text{ mL min}^{-1}$  and they found out that in addition to the flow rate value, Cs recovery was also highly dependent on the amount of support material. The best compromise was achieved using 100 to 250 mg of glass wool plus 25 mg of AMP since recoveries between 95% and 99% could be reached working at flow rates in the range 1 to  $8 \text{ mL min}^{-1}$ . More recent papers rather use AMP-PAN sorbents [75,76]. Potassium nickel ferrocyanate (KNiFC) is another inorganic material known to possess high affinity for Cs but it is less used because less selective than AMP-based sorbent. Zheng *et al.* effectively observed that KNiFC-PAN adsorbed circa two times more Ba (21.1%) and three times more Sn (60%) than AMP-PAN [37], elements that are source of isobaric and polyatomic interferences, respectively. Valuable research on the design of specific macrocyclic chelating agent has also been carried out in case of  $\text{Cs}^+$  [47,77–79], but contrary to  $\text{Ra}^{2+}$ , no commercial sorbent containing Cs specific macrocyclic extractants exists at this time. To take advantage of the great potential of these molecules, one group however solubilized the commercial ligand MacroLig<sup>®</sup> 209R in octanol and loaded it onto a commercial Amberchrom CG-71 resin [80]. Bearing two crown-6 groups, one MacroLig<sup>®</sup> 209R ligand can in theory binds two  $\text{Cs}^+$  ions (Cs coordination number being 6)

but comparison between theoretical and experimental capacities rather revealed a 1:1 stoichiometry. Thus, the capacity of the resin could be improved by increasing the calixarene concentration into the impregnated resin but this solution may be limited by the high cost of the molecule.

One can finally notice that apart from rare authors that make their resins themselves [80], sorbents used for Ra and Cs SPE are commercial. They can be purchased already packed in cartridges, with different options, or even in powder form enabling users to develop custom applications: adaptation of the amount of phase and cartridge format (e.g. AnaLig® Ra-01 resin packed into a 2 x 40 mm tube [66] or AG50W-X8 resin loaded into a 10 mL Eppendorf pipette tip [55]) or modification of the initial phase to design tailor-made sorbents [80].

**Table 2.** Properties of various sorbents encountered in SPE procedures of radium and cesium.

Sorbent nature	SPE sorbent	Chemical group or chelating agent involved in retention process	Chemical group or chelating agent structure	Specificity according to suppliers
<i>Retention mechanism: ion exchange</i>				
Organic	AG50W-X8, AG50W-X12 or Purolite® C100	Sulfonate	$\text{R-SO}_3^-$	Same rules as conventional cation-exchange resins
Organic	AG1X4, AG1-X8 or AGMP-1M	Quaternary ammonium	$\text{R,R}',\text{R}'',\text{R}'''\text{-N}^+$	Same rules as conventional anion-exchange resins
Organic	Ln resin	Di(2-ethylhexyl)orthophosphoric acid		Lanthanides (III)
Organic	UTEVA	Dipentyl pentylphosphonate		U (VI), Th (IV), Np (IV) and Pu (IV)
Inorganic	AMP	Ammonium molybdophosphate		Cs (I)

Sorbent nature	SPE sorbent	Chemical group or chelating agent involved in retention process	Chemical group or chelating agent structure	Specificity according to suppliers
Hybrid	Cs resin	Inorganic materials (AMP or potassium nickel ferrocyanate) embedded in an organic matrix based on PAN	See above for AMP,  $\text{K}^+$ $3/2 \text{Ni}^{2+}$	Cs (I)
<b>Retention mechanism: surface complexation</b>				
Organic	Radium RAD disks	NA	Crown ether	Ra (II)
Organic	AnaLig® Ra-01	NA	MRT ligand	Ra (II)
Organic	MacroLig® 209R ligand impregnated onto Amberchrom CG-71 resin	Calix[4]arene-bis-(tert-octylbenzo-crown-6)		Cs (I)
Organic	Sr-spec or Sr resin	4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-crown-6 ether		Sr (II), Pb (II)
Organic	TK100	4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-crown-6 ether – di(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid	See above	Sr (II), Pb (II)
Organic	TRU	Mixture of a carbamoyl-methylphosphine oxide and tri-nbutyl phosphate		Actinides (IV, VI and III), lanthanides (III)

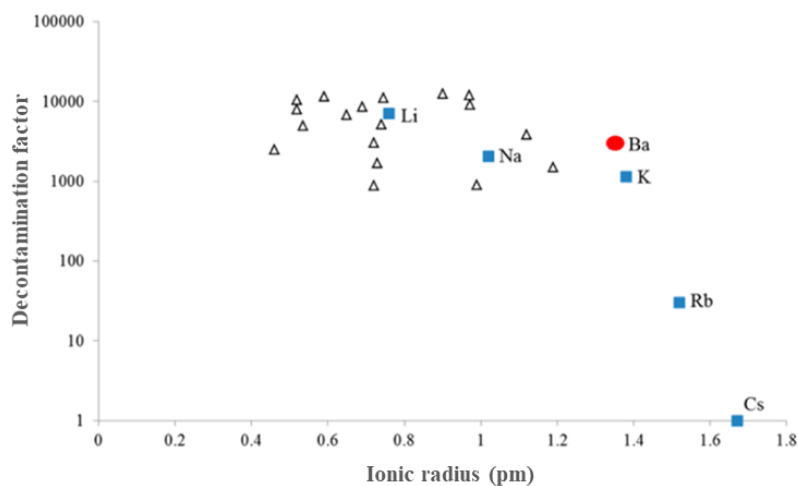
Sorbent nature	SPE sorbent	Chemical group or chelating agent involved in retention process	Chemical group or chelating agent structure	Specificity according to suppliers
Organic	Nobias Chelate PA-1	Ethylenediamine triacetic acid and iminodiacetic acid		Transition metals and rare earth elements
Inorganic	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Ra (II)

AMP: Ammonium molybdophosphate; MRT: Molecular Recognition Technology; PAN: Polyacrylonitrile.



### I.3.1.2. Key parameters for an optimal SPE

SPE procedure development must be guided by the objective of removing a maximum of interfering elements while minimizing at most the number of manipulations and the sample processing time. As a proof of efficiency, a common practice consists in exhibiting the decontamination factor (DF) values (**Figure 1**) or the elution profiles obtained with the optimized method. Basically, the minimum DF to reach is dictated by the ICP-MS instrument, and more precisely by concentrations from which spectral interferences induce an overestimation of the targeted radionuclide signal. For example, measurement of the DF of multiple elements (solutions at  $100 \text{ ng L}^{-1}$ ) from a cartridge containing  $0.02 \text{ M}$  of calixarene ligand (MacroLig<sup>®</sup> 209R) demonstrated the high specificity of the resin: apart from Cs (1), Rb (30) led to the lowest DF among the alkali metals (K (1,100), Na (2,100), and Li (7,100)) and all other elements tested including Ba, which is responsible for isobaric interferences (DF values ranging from 880 to 12,000). DF can also be used to compare efficiency of different methods, so long as they are applied on similar sample matrices.



**Figure 1.** Efficiency of the extraction protocol exemplified by the plot of the decontamination factors as a function of the ionic radius after extraction on a calixarene-based sorbent [80].

As a first step, one need to know the affinity, maximum capacity, and breakthrough volumes of the supports that will be used. These parameters may be provided by the supplier, found in previous papers or have to be estimated former in the lab. The support affinity is most of the time evaluated by batch experiments to avoid collecting several fractions at this stage of development. For instance, a valuable set of data on distribution coefficients ( $K_d$ ) of Ra and a large panel of elements (alkali, alkaline-earth, poor, and transition metals, lanthanides, and actinides) for the resin AnaLig<sup>®</sup> Ra-01 in

acidic medium ( $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$  concentrated from 0.01 to 10 M) was determined by batch experiments (50 mg of resin, 20 h of contact time under stirring) by Gourgiotis *and coll.* while until now, poor knowledge about this resin was available [66]. Also knowing the matrix composition and the order of magnitude of the concentration of targeted radionuclides in the sample, the parameters aforementioned constrain the amount of sorbent and the sample loading volume required. Usually, the optimization is carried out using simulated samples, sometimes also called artificial or synthetic samples, which refer as pure solutions mimicking the matrix composition of the targeted real samples and spiked with the radionuclides of interest.

Then the most important part of the procedure development is based on determining the best conditions for fixing ions and next their desorption, playing essentially on the nature of solutions and the volumes used. Adding one or more washings before elution can greatly improve the selectivity of the extraction protocol by eliminating some interfering elements also retained during sample loading. Obviously, when more than one resin is used (e.g. need to improve the decontamination factors depending on the concentration targeted, or several targeted elements with different chemical properties to extract and measure), new constraints may result. In the best case, elution fraction from a resin can directly be percolated on the next one, as realized for instance with successive extractions on AG50W-X8 and Sr-spec resins [9,11]. But this is far from being always the case since the elution solution is generally not a suitable medium for fixing ions on the following resin; an evaporation to dryness is thus often needed before re-dissolution in the appropriate medium [8,13,81,82]. This increases the risk of contaminations and losses and the total analysis time. It is worth noting that most of the time, authors only adapt a procedure from an existing one so that it meets the requirements of their samples and application, but uncommon are papers in which an advanced optimization is conducted. Hereafter, you will find some developments or facts that deserve to be pointed out.

The first SPE procedure on AnaLig<sup>®</sup> Ra-01 resin was established from  $K_d$  values in different media which allowed to select the nature of solutions to apply as well as their order [66]. Since apart from Ra and Ba, the most retain elements, Pb and Tl, were weakly adsorbed at 6 M  $\text{HCl}$ , and Sr at 0.1 M  $\text{HCl}$ , the SPE procedure was thus realized by loading the sample in 0.1 M  $\text{HCl}$  to minimize Sr retention and washing the cartridge with 0.1 M  $\text{HCl}$  and 6 M  $\text{HCl}$ , therefore achieving to purify the sample from more than 70% of Sr and 80% of Tl and Pb before elution of Ra and Ba with 0.12 M of nitrilotriacetic acid (NTA) adjusted to pH 10. Residual amounts of Sr and Ba in the elution fraction did not induce formation of polyatomic interference  $^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}$ , even with solution containing circa  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  of each element, thus making this procedure that requires only one resin quite simple to implement. Though in that case, selective Ra elution was achieved with the help of a chelating agent, sometimes element affinity to the support is so strong that finding a competitive stripping agent is not easy. For instance, Ra

elution from RAD disks prior to radiometric detection (application for which these disks have first been conceived) involve the use of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) [83,84] or diammonium hydrogen citrate (DHC) [85]. However, to reach quantitative Ra recovery, it requires high concentrations and large volumes of these reagents. Thus rather than performing a tough elution step that could degrade the procedure blank, one group decided to recover Ra by digesting the resin with strong acids (hydrofluoric acid, aqua regia containing  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{HClO}_4$ ) [63]. Although specific to Ra and attractive for radiochemical analyses, RAD disks appear rather a burden prior to ICP-MS introduction, due to the use of chelating agents, which probably explains why they occur only twice in **Table 3** [63,64]. Concerning procedures on other kind of sorbents, most of the groups applied HCl or  $\text{HNO}_3$  solutions at various molarities to separate  $\text{Ra}^{2+}$  or  $\text{Cs}^+$  from interfering elements [52–55,80,86–90]. Working with the resin AG50W-X8, Larivière et coll. were the first ones who exclusively employed complexing agents (EDTA, NTA, and 1,2-diaminocyclohexanetetraacetic acid (CDTA)) all along their procedure, thus taking advantage of the different complexation properties of these agents to compensate the lack of resin selectivity [51]. Nevertheless, some elements competitors for interaction sites (Na, Cs, Ca, Ba, Cr, Zn, and Th) were still present, up to 40% of their initial amount, in the radium fraction. Note that if chelating agent may be useful to perform selective elution, their presence in the elution fraction may cause important matrix effects in ICP-MS. Gourgiotis et coll. observed the presence of NTA entailed a decrease of the signal, but they were able to take into account the derive by the use of  $^{103}\text{Rh}$  as internal standard [66]. Another group noticed that apparent signal generated at  $m/z$  226 by the presence of the polyatomic interferences  $^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}^+$  was 7 to 22-fold higher in NTA solution than in  $\text{HNO}_3$ , reinforcing the need to remove those elements before elution to avoid mistakes during quantification [51]. Using the same resin, Yang *et al.* [55] managed for their part to remove Na, K, Mg, Ca, and Sr elements using a low amount of organic solvent (20% ethanol) in 4 M HCl as washing solution. These conditions were selected to make a compromise between cation exchange distribution coefficients for Ba and Sr in mixtures of HCl with variable percentage of solvents (methanol, ethanol, acetone, and dioxane) [91], and the fact that the presence of solvent can slow down the flow rate and rate of exchange between solution and resin, and also induce Ba precipitation as chlorides.

Considering Cs extraction on AMP support, Cs elution is most of the time achieved by applying an alkaline solution but this one also entails decomposition of the AMP support, which results in contaminations of Mo coming from the resin in the elution fraction, as well as varying amounts of Sn, Sb, and Ba coming from the sample and retained to some extent during percolation. Since some of those elements may interfere with detection of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  forming polyatomic interferences ( $^{119}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{120}\text{Sn}^{17}\text{O}^+$ ,  $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$ , and  $^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$ ) or leading to the presence of isobaric interferences (stable  $^{135}\text{Ba}$  and  $^{137}\text{Ba}$  isotopes), this explains why, further purification on AG50W-X8

was made [40,74]. Rather than dissolving the AMP-PAN resin and introducing high amount of interfering elements in the sample, Zhu *et al.* achieved to elute Cs with 4 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [75]. But, since presence of large amount of  $\text{NH}_4^+$  could compete with  $\text{Cs}^+$  for interaction sites on AG50W-X8 resin, a sublimation step was introduced to remove  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (heating at  $350^\circ\text{C}$  for 1-2 h in presence of 60 mg of  $\text{LiCl}$  as protective agent to prevent loss of Cs) before proceeding further in sample purification.

When the final elution volume does not allow sufficient Ra or Cs enrichment or if the elution medium is not suitable for introduction in ICP-MS, a final evaporation/re-dissolution step can be applied [52–55,63,66,88–90]. Sometimes, it is also preceded by treatments with oxidizing agents to remove any residual organic matter present prior to analysis [54,66,88]. In complement to the optimization of volume and nature of solutions, it can be useful to evaluate the impact of the flow-rate on the recovery (minimum contact time necessary between sample-support so that interactions can occur) in order to increase the sample handling throughput. This is however not much studied in literature.

Reliable manners to quantify possible loss during sample handling, concentrations of radionuclides of interest, and to estimate the method detection limit must be used, especially when a complex procedure is realized. The best approach for precise yield calculation remains isotopic dilution. For  $^{226}\text{Ra}$ , a radiochemical tracer such as  $^{228}\text{Ra}$  [12,82,89,92,93], which is the most used, or  $^{225}\text{Ra}$  [64], is added before starting the procedure. The use of  $^{228}\text{Ra}$  demands to remove its daughter  $^{228}\text{Th}$  just before the analysis to avoid isobaric interference. This often involves addition of an extra TRU cartridge at the end of the extraction procedure. Due to the short half-life of  $^{225}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} \sim 14.9$  days), Schettler *et al.* determined the recoveries by gamma spectrometry, requiring a wait of about 12 days after SPE and analysis of  $^{226}\text{Ra}$  by ICP-MS [64]. It is however worth noting that such tracers cannot be bought as pure solution, they always contain  $^{226}\text{Ra}$  to some extent, and nowadays there is still no Ra source certified in isotopic ratio available on the market. Thus, the main difficulties lie first of all in finding a source with a high 228/226 ratio to avoid adding uncertainty during determination of  $^{226}\text{Ra}$  concentration in the sample. Secondly, in characterizing precisely the composition of the spike, and determining the ideal amount of spike to add in the sample to minimize uncertainties. In-house spikes may for instance been prepared from an old thorium salt [94] or commercial Th standard solution [95]. An alternative to isotopic dilution is based on measuring the level of  $^{133}\text{Ba}$  before and after sample purification [55,88]. In the case of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , common practice consists in using the stable isotope  $^{133}\text{Cs}$  [40,76]. Isotopic dilution was also used to determine low concentrations of  $^{135}\text{Cs}$  in soil samples based on gamma spectrometry measurements of  $^{137}\text{Cs}$  already present in the sample [75]. In that case, except for the tracer, the principal analysis of the target radionuclide was made by ICP-MS.

In many cases, the instrumental detection limit (IDL) was determined by measuring the signal of the target analyte in clean blanks (diluted  $\text{HNO}_3$  solutions) (**Table 3**), which does not take into account the matrix composition (eluent solution and presence of remaining interfering elements) of the fraction injected in ICP-MS after sample purification. This results in an overestimated IDL. Though not perfect, the following approach was used by Wang and coworkers to take into account matrix effects: they quantified  $^{226}\text{Ra}$  in several matrices with the standard addition methods and used the different slopes of the curves to estimate impact of the amount of total dissolved solids (TDS) on the IDL, which ranged from 0.12 to 2.2  $\text{pg L}^{-1}$  for matrix containing up to 12% of TDS [7]. Sometimes, IDL calculation is also based only on three times the standard deviation of the blank solution, omitting thus the non-negligible contribution of the mean of the blank, which is not acceptable since it leads to overestimation. Comparison of data from literature is thus a bit biased by the lack of homogeneity of practices and the different analyzers used. The overall Method Detection Limit (MDL) can be either experimentally determined applying the sample preparation method before ICP-MS analysis, or calculated (theoretical MDL) by dividing the IDL by the theoretical enrichment factor. Though an experimental MDL is closer to the real value, it remains an overestimation because it is difficult to make a solution truly representative of the composition of the real sample for its determination; none of the published studies has attempted to reconstitute the sample matrix. As it can be seen, for many of the values presented in **Table 3**, the nature of the solution used was not specified in articles. In addition, when only an MDL value was provided by authors, it is not always clear to know if they correspond to theoretical or experimental data since too little information about detection limit estimation was given. From all these data, the lowest MDL reached for  $^{226}\text{Ra}$  is 0.009  $\text{pg L}^{-1}$  [56]. It was assessed by applying their SPE procedure on 500 mL of a 0.25 M HCl solution adjusted to pH 2, taking thus into account only background noise that can arise from residual contaminants coming from the resin and reagents used. This value is five times higher than the calculated theoretical MDL (0.002  $\text{pg L}^{-1}$ ) although it still does not consider matrix effects.

Once the method is optimized, the last step is to determine whether it is robust by applying it to different kind of matrices allowing thus to identify the limits of the proposed methodology and assess improvement options. As an example, Lagacé *et al.* attained the limit of their procedure trying to percolate increasing volumes of spiked seawaters (from 10 to 90 mL and containing from 0.26 to 2.34 g of salts on 1 g AG50W-X8 + 1 g Sr-spec) [9]. They indeed managed to recover  $99 \pm 4\%$  ( $n=3$ ) of Ra when loading 10 mL of seawater, but when treating larger volumes, the Ra-recovery gradually decreased from  $85 \pm 9\%$  ( $n=3$ ) for 30 mL to  $57 \pm 8\%$  ( $n=3$ ) for 90 mL, showing that either the capacity of the resin or the breakthrough volume were exceeded with such kind of matrix. From all the sorbents, the Analig<sup>®</sup> Ra-01 resin is the only one that presents a very high affinity for Ra since only 50 mg of the

resin was enough to recover up to 73% of Ra by loading 100 mL of spiked seawater, with no dependence of the matrix composition on the efficiency of the procedure [66]

**Table 3.** SPE procedures for extraction of radium and cesium from aqueous samples or solid extracts coupled off-line or on-line to ICP-MS analysis.

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation procedure (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) $\pm$ uncertainty (number of repetition of sample preparation and/or analysis, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model) Conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) $\mu\text{g L}^{-1}$ or $\mu\text{g kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{226}\text{Ra}$	2021	Freshwater, seawater, and synthetic fracking water	10 mL	Samples with TDS <2%: On-line SPE (AG50W-X8, 1 mL cartridge + Sr-spec, 15 mg)  Sample with TDS >2%: On-line SPE (Nobias Chelate PA-1, 20 to 50 mg + AG50W-X8, 2 mL cartridge + Sr-spec, 15 mg)	Samples with TDS <2%: 93 $\pm$ 5 (n=10, RM)  Samples with TDS >2%: NA		ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS	APEX-Q	IDL (NA): 0.12-2.2* (4.3-81.6)	[7]
$^{226}\text{Ra}$	2020	Demineralized, tap, bottled drinking, sea and mining waste waters	300 mL	Filtration, acidification SPE (TRU, 2 mL cartridge + Sr resin, 2 mL cartridge + mixture of AnaLig® Ra-01/AG50W-X8, 0.2g/2.4g)	105 $\pm$ 5 (n=21, different types of SM and RM)	10	ICP-QQQ-MS (Agilent 8900)	NA	MDL (NA): 0.054* (2)	[65]
$^{226}\text{Ra}$	2020	Metallic copper	100 g (up to 500 mL)	Acid leaching digestion SPE (AG50W-X8, 4 g)	100 $\pm$ 3 (n=6, RM)	31	ICP-QQQ-MS (Agilent 8900) MS	MicroMist nebulizer, double-pass spray chamber	IDL (0.062 M NTA): 0.053 (2)  MDL (0.25 M HCl): 0.009 (0.3)	[56]
$^{226}\text{Ra}$	2020	River water	500 mL	SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, re-dissolution	80-96 $\pm$ 0.9-1 (n=5, SM)  73-107 $\pm$ 0.7-1 (NA, RM)	500	SF-ICP-MS (Element2, Thermo Fisher Scientific) Medium resolution R=4000	APEX-Q-ACM equipped with a conical concentric nebulizer, self-aspiration mode	IDL (NA): 0.38 (10)	[55]
$^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$	2019	Standard rock reference materials	NA	Acid leaching digestion SPE (anion exchange resin, NA + cation exchange resin, NA + anion exchange resin, NA)	>95 (NA, RM)	NA	MC-ICP-MS (Neptune Plus, Thermo Fisher Scientific) MS system customized with dual SEM/RPQ collector block	APEX IR desolvating nebulizer, or Aridus II desolvating nebulizer, or quartz cyclonic spray chamber	NA	[92]
$^{226}\text{Ra}$	2019	Natural water	100 mL	SPE (AnaLig® Ra-01, 50 mg) Evaporation, acid treatment, re-dissolution	73-86 (NA, RM)	20	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS	APEX-HF, PFA MicroFlow nebulizer in self-aspiration mode	IDL (0.5 M HNO <sub>3</sub> ): 0.2* (8)	[66]

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation procedure (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) $\pm$ uncertainty (number of repetition of sample preparation and/or analysis, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model) Conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) $\text{pg L}^{-1}$ or $\text{pg kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$	2018	Uranium ore, plant, fish tissue	0.01-1 g (50-500 mL)	Acid leaching digestion SPE (AG50W-X8, 2 mL cartridge)	$85 \pm 16$ - $112 \pm 10$ (NA, RM)	50	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS	NA	IDL (4% $\text{HNO}_3$ ), n=10: $^{226}\text{Ra}$ : 0.5 (19*) in MS, 8 (292*) in MS/MS 14 (512*) in MS/MS with CRC $^{228}\text{Ra}$ : 0.5 (5,046*) in MS, 5 (50,464*) in MS/MS, 7 (70,650*) in MS/MS with CRC	[51]
		Water, food, urine	4-500 mL							
$^{226}\text{Ra}$	2017	Groundwater	25 mL	SPE (AG50W-X8, 1 g + Sr-spec resin, NA) Evaporation, re-dissolution	$100 \pm 3$ (NA, RM)	50	SF-ICP-MS (Element2, Thermo Fisher Scientific)	APEX-Q, micro-nebulizer	IDL (NA): 0.05 fg	[96]
$^{226}\text{Ra}$	2017	Spiked blank water samples	1 L	SPE (TK100, 2 mL cartridge)	NA	100	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS	MicroMist nebulizer, quartz double pass spray chamber	IDL (NA): 100 (4,000*)	[86]
$^{226}\text{Ra}$	2017	Groundwater, discharge water	1 L	SPE (TK100, NA or AG50W-X8 resin, NA) Evaporation, re-dissolution	NA	200	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS with CRC (He, 0.5 mL min <sup>-1</sup> )	MicroMist nebulizer, double pass quartz spray chamber	NA	[52]
$^{226}\text{Ra}$	2017	Synthetic and natural groundwater, Synthetic and natural Seawater	10-60 mL 10 mL	SPE (AG50W-X8, 1 g + Sr-spec, 1 g) Evaporation, re-dissolution, heating	$89 \pm 7$ - $111 \pm 11$ (n=3, RM)	30	ICP-Q-MS (iCAP-Q, Thermo Scientific)	APEX-Q in free flow-mode	IDL ( $\text{HNO}_3$ ): 0.20 (7.3) MDL (field blanks): 0.020 (0.73) (n=10) for groundwater 0.12 (4.4) estimated for seawater	[9]
$^{226}\text{Ra}$	2016	Synthetic high TDS water	1 L	SPE (Purolite C100E, 10.2 g)	23-100 (NA, RM)	NA	ICP-(CC)-Q-MS (Agilent 7900) CRC (He, NA)	NA	NA (NA): 100 (3,655*)	[87]



Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation procedure (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) $\pm$ uncertainty (number of repetition of sample preparation and/or analysis, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model) Conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) $\mu\text{g L}^{-1}$ or $\mu\text{g kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{226}\text{Ra}$	2016	Uranium oxide, uranium metal and geologic matrices	NA	<u>Uranium oxide</u> Acid dissolution SPE (UTEVA, 1.8 mL + UTEVA, 0.6 mL + Sr-spec, 1 mL + AG50W-X8, 0.25 mL)	NA	NA	MC-ICP-MS (Nu Plasma)	NA	NA	[93]
				<u>Uranium metal</u> Acid dissolution SPE (UTEVA, 1.8 mL + UTEVA, 0.6 mL + Sr-spec, 1 mL + AG50W-X8, NA + AG50W-X8, 0.25 mL)						
				<u>Geologic matrices</u> Microwave digestion + acid leaching digestion SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 1 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (TRU, 1 mL) SPE (Sr-spec, 1 mL + AG50W-X8, 0.25 mL)						
$^{226}\text{Ra}$	2015	Surface, artesian and ground water	0.1-1 L	SPE (Radium Rad Disks, NA + Dowex 50WX8, 0.5 mL + Dowex AG50W-X12, 1 mL) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1 mL) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution	Surface and groundwater: $44 \pm 1-92 \pm 2$ (n=3, RM)  Artesian water: $53 \pm 2-99 \pm 2$ (n=3, RM)	33-333	SF-ICP-MS (Element 2XR, Thermo Electron Corporation) <i>Low resolution</i>	NA	NA	[64]
$^{226}\text{Ra}$	2015	Wastewater from shale gas extraction	2 mL	SPE (AG50W-X8, 4 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	$94 \pm 14-144 \pm 33$ (NA, RM) in ICP-Q-MS $90 \pm 13-118 \pm 37$ (NA, RM) in ICP-(CC)-Q-MS	1	ICP-(CC)-Q-MS (NexION 300x, PerkinElmer) <i>Single quadrupole or CRC (He, NA)</i>	PFA-ST nebulizer, Peltier-cooled baffled quartz cyclonic spray-chamber	IDL (NA): 100 (3,655*)	[8]
$^{226}\text{Ra}$	2015	Liquid effluent	25 mL	On-line SPE (AG50W-X8, 2 mL cartridge + Sr-spec, 50 mg)	97 (NA, RM)	2	ICP-Q-MS (Bruker 810)	SC-Fast flow Injection system, MicroMist low-flow nebulizer, Peltier cooled double pass glass spray chamber	IDL (2% $\text{HNO}_3$ ): 0.045 (1.67)	[10]

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation procedure (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) $\pm$ uncertainty (number of repetition of sample preparation and/or analysis, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model) Conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) $\mu\text{g L}^{-1}$ or $\text{pg kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{226}\text{Ra}$	2015	Groundwater	25 mL	SPE (AG50W-X8, 1 g + Sr-spec resin, NA) Evaporation, re-dissolution	100 (n=12, RM)	50	SF-ICP-MS (Finnigan Element 2, Thermo Scientific) <i>Low resolution R=300</i>	APEX-Q, micro-nebulizer	IDL (NA): 0.09 (3')	[11]
$^{226}\text{Ra}$	2010	Geothermal water, Sediments	5 L 0.5 g (20 mL)	SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution  Microwave digestion Co-precipitation ( $\text{PbSO}_4$ ) SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, addition of concentrated acids, evaporation, re-dissolution	61-86 (NA, RM)	1,000 4	ICP-Q-MS (Xseries II, Thermo)	Meinhard pneumatic concentric nebulizer, quartz single-pass conical impact bead spray chamber, ion extraction system (interface Xs')	IDL (2% $\text{HNO}_3$ ): 0.558 (20.6)	[88]
$^{226}\text{Ra}$	2007	Sediments	1 g (45 mL)	Microwave digestion SPE (AG50W-X8, 25 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec resin, 2 mL) Evaporation, re-dissolution	83 $\pm$ 13 (n=3, RM)	13	SF-ICP-MS (Finnigan Element2) <i>Low resolution</i>	APEX-Q	MDL (NA): 6 (220')	[12]
$^{226}\text{Ra}$	2005	Well water	2 mL	SPE (AG50W-X8, 1 g) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, NA) Evaporation, re-dissolution	97 (n=6, RM)	8	SF-ICP-MS (Finnigan Element2) <i>Low resolution</i>	APEX-Q	IDL (2% $\text{HNO}_3$ ): 1.5 (55) IDL (matrix-matched standard): 7.8 (288')	[13]
$^{226}\text{Ra}$	2005	Natural water	20 mL	On-line SPE (Ln resin, 2 mL cartridge + Sr-spec, 2 mL cartridge)	96-105 (NA, RM)	7	SF-ICP-MS (Finnigan Element2) <i>Low resolution</i>	Flow injection system, APEX-Q with PFA nebulizer	MDL (NA): 0.46 (17)	[97]
$^{226}\text{Ra}$	2003	Uranium ores, biological solid samples (spruce twigs and needles), drinking water	4 mg (25 mL) or 25 mL	Acid leaching digestion SPE (UTEVA, 2 mL cartridge + Sr-spec, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution SPE (Ln resin, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	70-103 (SPE on Ln resin, NA, RM)	50	ICP-(CC)-Q-MS (Micromass) <i>CRC (He, 7 mL min<sup>-1</sup> / H<sub>2</sub>, 4 mL min<sup>-1</sup>)</i>	Aridus desolvating nebulizer	MDL (NA): 0.2 (7.3')	[81]

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation procedure (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) $\pm$ uncertainty (number of repetition of sample preparation and/or analysis, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model) Conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) $\text{pg L}^{-1}$ or $\text{pg kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{226}\text{Ra}$	2002	Volcanic rocks	0.05-0.6 g (1-10 mL)	Acid leaching digestion SPE (TRU, 0.5 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 22 mL) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 0.4 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 0.4 mL) Evaporation, re-dissolution Pre-filter SPE (TRU, 16 $\mu\text{L}$ ) Evaporation, dilution	NA	NA	MC-ICP-MS (VG Elemental Plasma P54-30)	Aridus micro-concentric nebulizer with a membrane desolvator	NA	[82]
$^{226}\text{Ra}$	2001	Saline thermal water	0.5 L	SPE (Radium Rad disk) Acidic digestion of the disks, evaporation, acidic digestion, re-dissolution	NA	100	ICP-Q-MS (VG PlasmaQuad 2+ Elemental)	Ultrasonic nebulizer	IDL (0.5 M $\text{HNO}_3$ ): 2 (73*)	[63]
$^{226}\text{Ra}$	1999	mineral water	0.5 L	SPE (AG50W-X8, 2 mL) Evaporation, re-dissolution, heating, dilution	98-102 $\pm$ 4-16 (n=9, RM)	200	HR-ICP-MS (Element Finnigan) Low resolution R=300	V-slit pneumatic nebulizer or microconcentric nebulizer with a membrane desolvator, HF-resistant PFA spray chamber	IDL (0.44 M $\text{HNO}_3$ ): 1.9 (69*) with V-slit nebulizer	[53]
$^{226}\text{Ra}$	1999	Groundwater, soil	4 L 1 g (>21 mL)	SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, re-dissolution Microwave digestion Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution, filtration Co-precipitation ( $\text{PbSO}_4$ ) SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, re-dissolution	86-92, RSD <8% (NA, RM)	889 (water) 5 (soil extract)	HR-ICP-MS (Plasma Trace 2, Micromass)	Ultrasonic nebulizer	NA: Groundwater: 0.0052* (0.19) Soil: 21* (750)	[89]
$^{226}\text{Ra}$	1994	Spiked tap water	1 L	SPE (AG50W-X8, 3.5 mL) Evaporation, acid treatment, evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution	95 $\pm$ 5 (NA, RM)	200	ICP-Q-MS (Elan 5000, Perkin-Elmer/Sciex)	Meinhard type nebulizer	IDL (1% $\text{HNO}_3$ ): 200 (7,309*)	[54]

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation procedure (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) $\pm$ uncertainty (number of repetition of sample preparation and/or analysis, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model) Conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) $\text{pg L}^{-1}$ or $\text{pg kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2021	Solid wastes from nuclear decommissioning	0.05-0.3 g (NA) or NA	Drying and/or acid leaching digestion SPE (AMP-PAN, 1 mL cartridge + AGMP-1M, 2 mL cartridge + AG50W-X8, 10 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	>85 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) <i>MS/MS with CRC (<math>\text{N}_2\text{O}</math>, <math>0.7 \text{ mL min}^{-1}</math>)</i>	APEX-Q	MDL (0.2 g of stainless steel sample or spent resin): $^{135}\text{Cs}$ : 31 (1.3')	[76]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2020	Soils	1-60 g (NA)	Acid leaching digestion or borate fusion ( $\text{LiBO}_2$ ) SPE (AMP-PAN, 1 mL) Evaporation, sublimation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, re-dissolution	60-85 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) <i>MS/MS with CRC (<math>\text{N}_2\text{O}</math>, <math>0.7 \text{ mL min}^{-1}</math>)</i>	APEX-Q	MDL (0.3 M $\text{HNO}_3$ ): $^{137}\text{Cs}$ or $^{135}\text{Cs}$ : 1.8 (5,800' for $^{137}\text{Cs}$ , 0.077' for $^{135}\text{Cs}$ )	[75]
$^{137}\text{Cs}$	2016	Soils, sediments	50 or 500 g (NA)	Acid leaching digestion SPE (AMP, 25 mg + AG50W-X8, 1.2 g)	70-78 (NA, RM)	>750	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) <i>MS (soil sample after digestion + purification) or MS/MS (soil samples after digestion step only) with CRC (<math>\text{He}/\text{N}_2\text{O}</math> mixture, <math>0.65 \text{ mL min}^{-1}</math>)</i>	Aridus™-II sample introduction system that incorporate a low-flow fluoropolymer nebulizer	IDL (NA): 60 (190,000') in MS, 54 (170,000') in MS/MS	[40]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2014	Sediment contaminated by aqueous discharges from a nuclear fuel reprocessing facility	3 g (5 mL)	Acid leaching digestion SPE (homemade resin 0.02 M MacroLig® 209R ligand impregnated onto Amberchrom CG-71 prefilter resin, 1.15 g)	90 $\pm$ 6 (1 <sup>st</sup> run, RM) 90 $\pm$ 7 (2 <sup>nd</sup> run, RM)	<1	SF-ICP-MS (Thermo Element 2XR) <i>Jet interface + X-skimmer cone</i>	Ariidus II desolvating sample introduction system + self-aspirating C-flow nebulizer	IDL (NA): $^{133}\text{Cs}$ : 1	[80]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	2008	UOx fuel sample	25 g (NA) Injection volume: NA	Acid dissolution and filtration SPE (AG1X4, NA) Evaporation, re-dissolution	NA	NA	MC-ICP-MS (Isoprobe, GV Instruments) <i>CRC (<math>\text{N}_2\text{O}</math>, <math>1.1 \text{ mL min}^{-1}</math>), Pt guard electrode between the torch and the load coil</i>	PFA micro-concentric nebulizer, quartz cyclonic spray chamber	NA	[90]
$^{133}\text{Cs}$	2004	Fresh water, seawater	0.01-1 L	SPE (AMP, 25 mg + AG50W-X8, 1.2 g)	NA	2.5-250	ICP-Q-MS (Elan 5000, PerkinElmer Sciex)	NA	IDL: $^{133}\text{Cs}$ : 50,000 (ultra-pure water) or 1,500,000 (synthetic seawater)	[74]

\*: Activity (or concentration) has been calculated from the concentration (or activity) given in article.

AMP: Ammonium molybdophosphate; CRC: Collision Reaction Cell; EF: Enrichment Factor; HR-ICP-MS: High Resolution ICP-MS; IDL: Instrumental Detection Limit; ICP-Q-MS: Single Quadrupole ICP-MS; ICP-QQQ-MS: Triple Quadrupole ICP-MS; MC-ICP-MS: Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; MDL: Method Detection Limit; MS: Mass Spectrometry; MS/MS: Tandem Mass Spectrometry; NA: not available; NTA: Nitrotriacetic acid; PAN: Polyacrylonitrile; RM: real medium; RPQ: Retarding potential quadrupole; RSD: Relative Standard Deviation; SEM: Secondary electron multiplier; SM: synthetic medium; SF-ICP-MS: Sector Field Mass Spectrometer; TDS: Total Dissolved Solids; Vi: initial sample volume; Vf: final sample volume.

### I.3.1.3. Figures of merit of SPE procedures for Ra and Cs in literature

It can be seen from **Table 3** that despite the complexity of some of the procedures, most of the time, global recoveries greater than 70% were obtained. Therefore, the recovery yield is not a pertinent criterion to distinguish a method from another. In addition, when no standard deviation or relative standard deviation is specified, the question of the repeatability remains unanswered.

So far, large sample amounts are still needed to succeed in accurately measuring  $^{226}\text{Ra}$  or  $^{137}\text{Cs}$ , especially in water samples where radionuclides concentrations are known to be lower. Apart from two groups which were able to perform Ra extraction from well waters and wastewater from shale gas extraction with volumes as low as 2 mL [8,13], Ra or Cs single and sequential SPE procedures were mainly applied to liquid samples between 0.01 and 1 L [7,9–11,51–55,63–66,74,81,86,87,96,97], and sometimes even several L [88,89]; as well as on solid samples (between 0.004 and 100 g) after digestion and re-dissolution in different volumes of percolation solution (between 1 and 500 mL) [12,40,51,56,75,80–82,88–90]. Hence, significant discrepancies in terms of theoretical enrichment factors (EF, ratio of percolated volume to elution or re-dissolution volume calculated for a maximum recovery of 100%) between methods can be noticed, values ranging from several tens to several hundreds. Though starting from a high sample volume is comfortable to exceed the IDL, it is not always a feasible option. Indeed, the lack of protocols adapted to small volumes makes currently difficult, if not impossible, the determination of these two radionuclides in samples whose volumes are intrinsically limited (e.g. pore water, biological samples), and thus is a barrier to progresses on understanding their geochemical behavior or health impact. In addition, the price to pay when loading such sample volumes is the use of large amounts of resins (up to 10 or 25 mL or g sometimes [12,55,82,87–89]) and reagents to accomplish purification and elution, which can be detrimental to the chemical procedure blank and often induce addition of extra purification or enrichment steps. As illustration, 100 mL of solution were required to recover Ra after percolation of 5 L of geothermal water on 10 g of AG50W-X12 resin. But as the EF was not enough, an additional evaporation/re-dissolution step was performed to increase it to 1,000, which of course was time-consuming in view of the volume to treat. Other cases can be found in supplementary information in the extended form of **Table 3** where more details on the procedures are available.

Those last years, groups working on Ra and Cs have more and more tended to develop rapid and straightforward SPE procedures, thus avoiding as far as possible the association of several resins. Single resin extraction procedures represent almost 50% of the works presented in **Table 3** [51–56,63,66,80,86–90]. Note however that among them, rare are papers which trialed their final method to aqueous samples highly charged in salts such as seawater [66], or to solid extracts [56,80], and even

more to both solid extracts and liquid samples [51]; which makes quite limited comparison between methods in terms of robustness. Labor-intensive protocols that employ 2 to 5 different sorbents were in particular developed to extract Ra from aqueous samples with high level of TDS (e.g. seawater, fracking or mine waters [7–10,65,74]) and from complex solid matrices (e.g. soils and sediments [12,40,75], rocks and ores [81,82,92], or biological solid samples (spruce twigs and needles) [81]), or when other radionuclides than  $^{226}\text{Ra}$  needed to be measured: determination of uranium and thorium series nuclides [65,92], of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{227}\text{Ac}$  to establish model age of nuclear materials [93], or of  $^{226}\text{Ra}$ – $^{230}\text{Th}$ – $^{238}\text{U}$  disequilibria in volcanic rocks [82]. In the case of multi-SPE procedures, we observed these last years some effort being made on better thinking the procedures to reduce the sample preparation time, and to facilitate the treatment of several samples simultaneously or else procedure automation. Though in the past, each SPE could be intersected by an evaporation step [8,12,13,64,81,82], nowadays some authors manage to do fully without any evaporation step, even combining 3 different sorbents [7,65]. The following smart trick was also implemented by Larivière et coll. in order to minimize the sample pretreatment time: a common sample matrix was loaded on 3 cartridges connected in series and containing a total of 4 resins in the order TRU (for selective U and Th extraction), Sr resin (for selective Pb and Po separation) and a mixture of AnaLig<sup>®</sup> Ra-01 and AG50W-X8 resins (for selective Ra extraction) [65]. After applying a common washing step, cartridges were separated to perform specific elution steps on each one. Comparing all procedures from **Table 3**, the sample processing time ranges, when it is specified, from several minutes [10,81,97] to several hours (<3 h in [13,51,65,66,74] and >7 h in [8,9,53]), and even days [12,54,75], showing that many of the procedures are still very time-consuming, even when only one or two resins are employed.

Considering all the performance criteria available (see **Table 3** and extended form of **Table 3**: recovery yield, enrichment factor, procedure complexity, sample preparation time, and suitability to diverse matrices), we believe that SPE procedures developed by Larivière et coll. [51] and Amr *et al.* [40] (first developed by Epov *et al.* [74]), respectively for targeted Ra and Cs extraction, are to this day the most performing. In addition, they have both the potential to be automated to perform on-line SPE, which refers to the introduction of SPE support(s) into column(s) whose outputs are directly connected to ICP-MS. Such automated systems for on-line purification, preconcentration, and detection are advantageous in many ways: they can avoid time-consuming laboratory bench work and reduce risks of exposition to ionizing radiations, which is all the more important when extracting Cs from samples containing  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  isotopes that are short-lived gamma ray radionuclides (half-lives of 2.1 and 30 years, respectively).

To the best of our knowledge, only three groups developed on-line SPE coupled to ICP-MS for measurement of  $^{226}\text{Ra}$ , performing a fast sequential extraction (< 30 min) on two to three different

sorbents by the use of a flow-injection (FI) introduction system [10,97] or a lab-on-valve (LOV) and multi-syringe flow injection analysis system (LOV-MSFIA) [7]. In the latter case, we are not convinced that the term LOV used by authors is appropriate since no monolithic structure comprising channels (including incorporation of sorbent phase in microconduits) is shown on the setup, and reagents are used above the milliliter levels contrary to definitions on that technology available in literature since its invention by J. Ruzicka [98–100]. It is rather also a FI system since sorbents seem to be in cartridges linked to several valves and syringes. Currently, the great majority of Ra and Cs extraction procedures are still performed off-line (**Table 3**), with flow rates generally ranging between 1 and 4 mL min<sup>-1</sup> with cartridges [9,13,55,56,65,86,87] and up to 50 mL min<sup>-1</sup> on Radium RAD specific disks [63,64]. Ra extraction at a lower flow rate (0.1 mL min<sup>-1</sup>) was also applied off-line on 50 mg of AnaLig® Ra-01 resin packed into a 2 x 40 mm column and the use of a peristaltic pump in order to minimize back pressure and increase the interaction time with the sorbent [66]. Since flow rates up to about 1 mL min<sup>-1</sup> can be compatible with ICP-MS inlet and since the tendency is to move toward procedures simplification, the on-line SPE approach should spread in next years. Note however that the main constrain during on-line SPE is to introduce only compatible effluents to the plasma. This implies being able to elute target elements with sufficiently low HNO<sub>3</sub> molarities from the last support, or alternatively choose to dilute the elution solution and consequently decrease the enrichment factor. As seen in extended form of **Table 3**, few elution media from the off-line procedures would be compatible without modification for direct analysis, which explain why an evaporation step stands as final step. Procedures need also to be better thought in that way. And contrary to traditional introduction system, the use of an on-line SPE system generates transient signals the duration of which depends on the loop size, meaning that when carrying a multielement analysis, more compromises have to be taken during selection of measurements parameters.

As a final remark, the reuse of resins is not common in articles, mainly for two reasons [7,80]. For many application fields such as precise isotopic ratio measurement for dating purpose, any memory effect of sorbents is not tolerated and sorbent washing to remove residual traces of elements may be very time-consuming and may also consume lots of reagents. In a study, a kind of reuse was made reprocessing the separation of Ra from Ba two times on the same Sr-spec resin to improve the decontamination factor. But no contamination issues, neither extensive cleaning are involved in that case since it concerns the same sample. The only true reuse example refers to a calixarene impregnated resin [80]. Due to the high cost of the MacroLig® 209R ligand impregnated, Russell *et al.* investigated the possibility to regenerate (with 20 mL of 0.5 mM HNO<sub>3</sub>) and reuse their custom made cartridge, demonstrating that about 2% of Cs remained on the cartridge after extraction of Cs from



leached sediments. This could be solved by further washing but obviously, a compromise must be found between cost of regeneration and cost of using a new sorbent.

### I.3.2. Other purification techniques

#### I.3.2.1. Dispersive solid phase extraction alone or associated with SPE

Unlike conventional SPE, in dispersive solid phase extraction (dSPE), also named batch extraction, sorbent particles are not packed in a cartridge but dispersed in the sample. This implies to separate particles from the sample solution before changing the solution for next extraction steps (washing and desorption). For this purpose, three approaches may be implemented: filtration through a syringe filter [35–37,39,59,101,102], centrifugation, or use of a magnetic field when sorbent particles have magnetic properties. In any case, it requires a lot of manipulations and increases the risk of loss of the target analyte as encountered by Zhu *et al.* (AMP powdered adsorbed on the flask walls and thus impacting the Cs recovery yield) [103]. The main parameter influencing the dSPE recovery yield, and that should therefore be optimized, is the contact time between sorbent and sample to reach an equilibrium state. Generally, adsorption times of 1 [35–37,39,59,101–104] or 2 h [105] were applied by authors, meaning that sorption kinetics is quite fast. This was proved by Russell *et al.* who specified that under 30 min, Cs ions were still detected in solution while Cs uptake was maximum after 60 min and remained unchanged after 24 h [101].

dSPE was mainly applied for Cs extraction and only inorganic resins were employed, namely AMP [35–37,39,102–104], AMP loaded on silica gel [101], or KNiFC embedded in a PAN matrix (Cs resin) [105] in case of Cs, and  $\text{MnO}_2$  resin [59] for Ra. Adsorption is generally performed under stirring to favor ion diffusion towards sorbent. Mass transfer is also facilitated with small sorbent's particles (nanoparticles being the best) that have a high surface-to-volume ratio [48] and depends on temperature. Asai *et al.* used Cs resin with particle size distribution of 100–600  $\mu\text{m}$  and realized extraction at room temperature but in other articles, temperature is not given, meaning the effects of temperature was not explored in any paper though it could result in a further decrease of the procedure time [105].

It can be seen from **Table 4** (an extended form of this table is available in supplementary information) that except in one paper, dSPE was combined to conventional SPE for further sample purification, resulting in the use of a total number of 1 to 4 different sorbents [35–37,39,59,101,102,104,105]. As mentioned previously, the use of AMP in dSPE prior to other purification steps often demand to dissolve the AMP sorbent to recover Cs, which also leads to introduction of interfering elements such as Mo, in the sample. As an alternative, Zhu *et al.* did not dissolve the AMP sorbent with a conventional

strong basis solution, but with  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , which allowed to recover free  $\text{Cs}^+$  in solution while  $\text{MoO}_4^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  were precipitated in the forms  $\text{SrMoO}_4$  and  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  [103].

Zheng *et al.* developed a method enabling to measure  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotope ratio in highly radioactive samples ( $^{137}\text{Cs}$  activity more than  $1,000 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) requiring the use of 3 steps (one in dSPE followed by two in SPE) and 3 sorbents (35 mg of AMP + AGMP-1M and AG50W-X8 in the form of 2 mL cartridges) for 2 to 10 g of sample [37]. However, they demonstrated 2 years later that the same method was not suitable when treating low radioactive samples ( $20 < ^{137}\text{Cs}$  activity  $< 1,000 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) [102]. To compensate the low activities, they were indeed forced to increase the sample amount up to 40 g sometimes, inducing the presence of main matrix elements (Al, Ca, K, Mg, and Na) in the final fraction at concentrations up to  $70 \text{ mg L}^{-1}$  which would cause severe matrix effects in ICP-MS. The purification was improved by replacing the 2 mL AG50W-X8 cartridge by a bigger one (10.5 mL) and by adding also an extra Sr-spec resin (concentrations of matrix elements in the analyzed fraction were reduced from 0.02 to  $2.3 \text{ mg L}^{-1}$  this way), making this extensive but powerful purification method in combination with an APEX-Q-ACM and ICP-MS/MS detection system, one of the most sensitive of **Table 4** (MDL of  $2 \text{ pg L}^{-1}$ ), and even of **Table 3** and **Table 5**, for the determination of  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . The method was well validated by measuring Cs isotopes and 135/137 isotopic ratio in 7 CRM and comparing values obtained by TIMS measurements of the same samples available in literature. The lowest MDL ( $1.5 \times 10^{-4} \text{ pg L}^{-1}$ ) was however recently achieved by a procedure also involving 3 steps (one in dSPE followed by two in SPE) with 3 sorbents (10 g of AMP + 2 mL AMP-PAN cartridge + 10 mL AG50W-X8 cartridge) and enabling to assess both  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  in large volumes of seawater (40-50 mL) by ICP-MS/MS [103].

In order to limit radiation dose arising from treatment of liquid wastes containing  $^{137}\text{Cs}$ , Asai *et al.* [105] only performed a dSPE procedure with a Cs resin (10-30 mg) and including two steps (Cs accumulation and washing), on a very low sample volume (0.03-0.3 mL) before subsequent Cs analysis by Laser Ablation ICP-MS (LA-ICP-MS) directly on the resin. In all other dSPE procedures, no washing step was realized prior to desorption (often on the top of a SPE cartridge by passing an eluent solution from the syringe filter used to collect sorbent particles), probably to minimize ion loss and extraction procedure duration.

Due to a lack of data related to extraction and re-dissolution volumes, only two high theoretical EF values of 300 and 25,000, were estimated, respectively for procedures involving Ra and Cs extraction from seawater, where activities are much lower than in other matrices [59,103]. Recoveries of generally more than 70% were achieved using either dSPE alone or combined to SPE. However, except when highly specific sorbents towards Ra and Cs will exist and will enable to reach high enough DF by only performing an adsorption and a desorption step, dSPE could not be used as a stand-alone

technique and in any case, will remain less convenient than cartridge-based SPE with the same sorbent. It should be noted that the direct analysis by LA-ICP-MS on the resin after dSPE can be as well an interesting alternative when difficulties for eluting the target analyte from the sorbent are encountered. In such a case, enrichment is indeed no longer possible if large volumes of eluents are necessary, and matrix effects may occur during ICP-MS analysis when exotic and concentrated chelating agents are used.

**Table 4.** Compilation of alternative approaches to SPE for extraction and/or purification of radium and cesium before their ICP-MS analysis.

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation method (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) $\pm$ uncertainty (repetition number of sample preparation and/or analysis, pure, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model)	Analytical conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) $\mu\text{g L}^{-1}$ or $\mu\text{g kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
<i>dSPE or dSPE associated with SPE</i>											
$^{226}\text{Ra}$	2008	Seawater	300 mL	dSPE (self-prepared $\text{MnO}_2$ impregnated resin, 400 mg) SPE (AG50W-X8, NA) Evaporation, re-dissolution	72-94 (NA, NA)	300	SF-ICP-MS (Element 2, Thermo)	Medium resolution R=4000	Low flow microconcentric nebulizer	MDL (NA): 0.084 (3.1 mBq)	[59]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2021	Seawater	40-50 L	Acidification dSPE (AMP, 10 g) Evaporation, re-dissolution SPE (AMP-PAN, 2 mL cartridge + AG50W-X8, 10 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	>60 (NA, RM)	25,000	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS mode with CRC ( $\text{N}_2\text{O}$ , $0.75 \text{ mL min}^{-1}$ )	APEX-Q	MDL (procedure blank): $^{135}\text{Cs}$ : $1.5\text{E}-4$ (6.3E-6) $^{137}\text{Cs}$ : $1.5\text{E}-4$ (0.5)	[103]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2021	Fish, mosses, mineral, human lung tissue, grass and spinach	0.03-17 g (50 mL)	(Acid leaching digestion) dSPE (AMP, 35 mg) SPE (Dowex 1-X8, 2 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 2 mL) Evaporation, re-dissolution	8-99 (NA, RM)	25	ICP-QQQ-MS (Agilent 8900)	MS mode for elemental analysis MS/MS mode with CRC ( $\text{He}/\text{N}_2\text{O}$ , $1/0.6 \text{ mL min}^{-1}$ ) for isotope ratios measurement	NA	NA	[104]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2020	Liquid waste	0.03-0.3 mL	dSPE (Cs resin, 10-30 mg)	78 (NA, RM)	/	LA-ICP-(CC)-Q-MS (Agilent 7700x)	Pre-ablation time: 30 s Laser duration: 60 s Washing time: 30 s Moving speed: $25 \mu\text{m.s}^{-1}$	LA	NA: $^{135}\text{Cs}$ : $10^7$ (430,000)	[105]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2016	Soil, sediments from Fukushima	NA	Acid leaching digestion dSPE (AMP, 35 mg) SPE (AG50W-X8, 2 mL) Evaporation, re-dissolution	$97 \pm 4$ (n=6, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS with CRC ( $\text{N}_2\text{O}$ , $0.54 \text{ mL min}^{-1}$ )	MicroMist micro-uptake glass concentric nebulizer, Scott-type double-pass spray chamber	IDL (NA): $^{137}\text{Cs}$ : $1.02^*$ (3,280) $^{135}\text{Cs}$ : $0.608^*$ (0.0259)	[35]

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation method (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) ± uncertainty (repetition number of sample preparation and/or analysis, pure, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model)	Analytical conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) pg L-1 or pg kg-1 (mBq L-1 or mBq kg-1)	Ref
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2016	Suspended particles from Fukushima river, soils	1-2 g (>100 mL)	Acid leaching digestion dSPE (AMP, 40 mg) SPE (AGMP-1M, 2 mL cartridge + AG50W-X8, 2 mL cartridge ) Evaporation, re-dissolution	>85 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS with CRC (N <sub>2</sub> O, 0.65 mL min <sup>-1</sup> )	Micromist nebulizer	MDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 7 (20,000*) <sup>135</sup> Cs: 10 (0.4*)	[39]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs, <sup>133</sup> Cs	2016	Soils, sediments, plants	10-40 g (NA)	Drying, ashing, and acid leaching digestion dSPE (AMP, 40 mg) SPE (AGMP-1M, 2 mL cartridge + AG50W-X8, 10.5 mL cartridge + Sr-spec, 2 mL) Evaporation, re-dissolution	92±3 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS mode with CRC (N <sub>2</sub> O, 0.5 mL min <sup>-1</sup> )	APEX-Q-ACM and Micromist nebulizer	MDL (operational blank): <sup>133</sup> Cs: 360 <sup>135</sup> Cs: 2 (0.09*) <sup>137</sup> Cs: 2 (6400*)	[102]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2014	Soil, litter and lichen from Fukushima forests	2-10 g (>20 mL)	Acid leaching digestion dSPE (AMP, 35 mg) SPE (AGMP-1M, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	>95 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS with CRC (He (1 mL min <sup>-1</sup> ) / 20% N <sub>2</sub> O (3 mL min <sup>-1</sup> ))	Conical concentric nebulizer	MDL (operational blank): <sup>137</sup> Cs: 6 (20,000*) <sup>135</sup> Cs: 10 (0.4*)	[37]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2014	Soil, litter and lichen from Fukushima	2-4 g (>20 mL)	Acid leaching digestion dSPE (AMP, 35 mg) SPE (AGMP-1M, NA) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	NA	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS with CRC (He (1 mL min <sup>-1</sup> ) / N <sub>2</sub> O (0.6 mL min <sup>-1</sup> ))	NA	NA	[36]

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation method (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) $\pm$ uncertainty (repetition number of sample preparation and/or analysis, pure, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model)	Analytical conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) $\mu\text{g L}^{-1}$ or $\mu\text{g kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2014	Sediments	5 g (NA)	Borate fusion dSPE (AMP loaded onto silica gel, NA) SPE (AG50W-X8, NA + Sr-spec, NA)	>85 with only AMP + AG50W-X8 resins (NA, RM)	NA	SF-ICP-MS (Thermo Element 2XR)	NA	C-flow nebulizer, Aridus II desolvating sample introduction system + Jet interface	IDL (radioactive standard solution): $^{137}\text{Cs}$ : 50 (160,000*) $^{135}\text{Cs}$ : 50 (2')	[101]
<i>Precipitation/co-precipitation associated with SPE</i>											
$^{226}\text{Ra}$	2021	Seawater	1 L	Co-precipitation ( $\text{MnO}_2$ ) Precipitate dissolution, evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 0.5 mL) Evaporation, re-dissolution	90-100 (n=3, RM)	1,000	SF-ICP-MS (Element2, Thermo Fisher Scientific)	"Intermediate resolution" R=2000	APEX-IR	IDL (seawater free of $^{226}\text{Ra}$ or MilliQ water): 33 (1,200')	[95]
$^{226}\text{Ra}$	2011	Seawater	120-500 mL	Co-precipitation ( $\text{NaCO}_3$ ) SPE (AG1-X8, 2 mL + AG50W-X8 x2, 2 mL + Sr-spec, 150 $\mu\text{L}$ ) Evaporation, re-dissolution	NA	NA	MC-ICP-MS (Nu Instruments)	NA	DSN-100 desolvation nebulizer system	MDL (NA): 0.2 fg	[106]
$^{226}\text{Ra}$	2011	Urine	500 mL	Co-precipitation ( $\text{MnO}_2$ ) Re-dissolution SPE (AG50W-X8, 3 mL)	$76 \pm 5$ (n=6, RM)	17	ICP-Q-MS (Thermo Elemental X Series)	NA	Burgener Miramist nebulizer, Quartz impact bead spray chamber	IDL (6 urine samples of unexposed people): 0.479* (17.5)  MDL (6 urine samples of unexposed people): 0.17* (6.3)	[107]
$^{226}\text{Ra}$	2011	Seawater	110-250 mL	Co-precipitation ( $\text{MnO}_2$ ) Resuspension, evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8 x2, 2 mL cartridge + Sr-spec, 150 $\mu\text{L}$ cartridge + AG1-X8, 2 mL)	$91 \pm 0.1$ (n=3, PM)	NA	MC-ICP-MS (Thermo Finnigan Neptune)	NA	Cetac Aridus II™ desolvating system, low flow Teflon PFA microconcentric nebulizer	IDL (blank): 0.091 (3.3')	[108]

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation method (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) ± uncertainty (repetition number of sample preparation and/or analysis, pure, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model)	Analytical conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) pg L <sup>-1</sup> or pg kg <sup>-1</sup> (mBq L <sup>-1</sup> or mBq kg <sup>-1</sup> )	Ref
<sup>226</sup> Ra	2010	Geothermal water, Sediments	5 L 0.5 g (20 mL)	SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution  Microwave digestion Co-precipitation (PbSO <sub>4</sub> ) SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, addition of concentrated acids, evaporation, re-dissolution	61-86 (NA, RM)	1,000 4	ICP-Q-MS (Xseries II, Thermo)	/	Meinhard pneumatic concentric nebulizer, quartz single-pass conical impact bead spray chamber, ion extraction system (interface Xs)	IDL (2% HNO <sub>3</sub> containing dissolved residues from the cation exchange procedure): 0.558 (20.6)	[88]
<sup>226</sup> Ra, <sup>226</sup> Ra	2010	Natural water Saline water	60 L 2-4 L	Co-precipitation (MnO <sub>2</sub> ) SPE (AG50W-X8, 2.5 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 1 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1.5 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1.5 mL) Evaporation, re-dissolution	90 (NA, SM)	20,000 1,300	MC-ICP-MS (Nu Instrument)	Low resolution R=300	DSN-100 desolvation nebulizer system with PFA nebulizer	IDL (standards and natural water): 0.05 (1.8*)	[109]
<sup>226</sup> Ra	2005	Mineral water, groundwater	200 mL	Co-precipitation (self-prepared MnO <sub>2</sub> filter) SPE (Sr-spec, NA)	69 ± 8-72 ± 6 (n=9, RM)	10	SF-ICP-MS (Thermo Element)	Low resolution R=300	PFA-100 microflow nebulizer	IDL ( <sup>226</sup> Ra standard in MilliQ water): 0.220 (8.04*)	[110]
<sup>226</sup> Ra	1999	Groundwater, soil	4 L 1 g (>21 mL)	SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, re-dissolution  Microwave digestion Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution, filtration Co-precipitation (PbSO <sub>4</sub> ) SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, re-dissolution	86-92, RSD <8% (NA, RM)	889: water 5: soil	HR-ICP-MS (Plasma Trace 2, Micromass)	NA	Ultrasonic nebulizer U-5000	NA: Groundwater: 0.0052* (0.19) Soil: 21* (750)	[89]

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation method (nature and amount of sorbent)	Recovery (%) $\pm$ uncertainty (repetition number of sample preparation and/or analysis, pure, real or synthetic medium)	EF (Vi/Vf)	Analytical method (model)	Analytical conditions	ICP-sample introduction system	Detection limit type (medium) $\mu\text{g L}^{-1}$ or $\mu\text{g kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{226}\text{Ra}$	2004	Seawater	120 mL	Co-precipitation ( $\text{NaCO}_3$ ) SPE (AG1-X8, 2 mL + AG50W-X8 x2, 2 mL + Sr-spec, 150 $\mu\text{L}$ ) Evaporation, re-dissolution	90 only for co-precipitation step (NA, RM)	400	MC-ICP-MS (Nu Instruments)	Low resolution R=400	Cetac Aridus MicroConcentric nebulizer	IDL (NA): 1 (37')	[111]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	1998	Waste tank supernates, sludges	NA	Microwave digestion or acid leaching digestion $\text{Ba}(\text{OH})_2$ precipitation ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	NA	NA	ICP-Q-MS (VG Elemental Plasma Quad II Plus Turbo)	/	Meinhard concentric nebulizer	IDL (NA): $^{135}\text{Cs}$ : 16,000* (670) $^{133}\text{Cs}$ : 20,000	[112]

\*: Activity (or concentration) has been calculated from the concentration (or activity) given in article.

AMP: Ammonium molybdophosphate; CRC: Collision Reaction Cell; dSPE: dispersive Solid Phase Extraction; EF: Enrichment Factor; HR-ICP-MS: High Resolution ICP-MS; IDL: Instrumental Detection Limit; ICP-Q-MS: Single Quadrupole ICP-MS; ICP-QQQ-MS: Triple Quadrupole ICP-MS; LA: Laser Ablation; MC-ICP-MS: Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; MDL: Method Detection Limit; MS: Mass Spectrometry; MS/MS: Tandem Mass Spectrometry; NA: not available; PM: pure medium; RM: real medium; RSD: Relative Standard Deviation; SM: synthetic medium; SF-ICP-MS: Sector Field Mass Spectrometer; Vi: initial sample volume; Vf: final sample volume.



### I.3.2.2. Precipitation/co-precipitation associated with SPE

Precipitation consists in the conversion of the analyte in solution into an insoluble form by addition of a carrier that drives the formation of the so-called precipitate (**Table 4**). Since Ra abundance in environment is too low to overcome the solubility limit of any Ra solid compounds, co-precipitation of Ra is induced by the presence of other elements, such as Ba, Ca or Pb [31]. Addition of a sulfate or a carbonate carrier therefore entails formation of respectively  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  or  $\text{CaCO}_3$  mineral phases, which incorporate Ra (and other elements) during precipitation process. Co-precipitation with manganese dioxide constitutes another alternative and was mostly used by authors [107–110]. This technique consists in mixing the sample with potassium permanganate and manganese dichloride. The formation of the  $\text{MnO}_2$  precipitate is then driven by adjustment of the pH to 8-9 [95,109]. Above 9 precipitation of Mg may occur [95].

Since  $\text{MnO}_2$  can enclosed a variety of elements other than Ra (e.g. Th, U, Po, Ac, and Pb), procedures include further purification by SPE using 1 [107,110] and up to 3 [108] or 4 [109] resins. According to Cozella *et al.*, supernatant contained most of Ca and part of Sr and subsequent SPE using AG50W-X8 resin was thus essentially made to separate Mn, and Ba from Ra [107]. Dissolution of the  $\text{MnO}_2$  precipitate prior to SPE was performed using HCl from 6 M [95,108,109] to 9 M [107]. A representative and low experimental MDL of  $0.17 \text{ pg L}^{-1}$  was obtained by applying this procedure on six urine samples from unexposed workers of a research site [107]. The proposed method was also able to reach mean recoveries of up to 76% with only 5% RSD ( $n=6$ ), requiring a global time of 2 days for sample preparation and analysis of a batch of 4 samples. The limiting step is co-precipitation since it requires one night to fully form the precipitate and let it decant.

For the purification of digested soil samples, some groups opted for lead-sulphate co-precipitation followed by additional extraction on AG50W-X12 resin [88,89]. The  $\text{Pb(Ra)SO}_4$  co-precipitate obtained was then dissolved in a mixture of 0.1 M EDTA and 5 M ammonium acetate adjusted to pH 4.5-5 before loading on the AG50W-X12 cation exchange resin to eliminate other cations also entrapped in the precipitate and including Pb whose presence may lead to the formation of hydride ( $^{208}\text{Pb}^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$ ) and oxide ( $^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^+$ ) at  $m/z$  226 in the ICP plasma. The carbonate co-precipitation method was employed twice, by addition of a  $\text{NaCO}_3$  carrier resulting in the formation of  $\text{Ca(Ra)CO}_3$  [106,111]. This method is however not recommended for very large sample volumes since carbonates are known to be more soluble than sulphate-compounds [31].

In case of Cs, Ba removal by precipitation of  $\text{Ba(OH)}_2$  was employed only once without performing other purification technique [112]. No conclusion on the efficiency of this one-stage approach can however be drawn since no recoveries are mentioned.

Precipitation or co-precipitation are in particular well suited to preconcentrate analytes from large sample volumes by the use of common reagents. This cannot always be achieved by conventional SPE since sorbent capacity and/or breakthrough volume can be outreached when loading samples of several hundreds of mL. Ra preconcentration from diverse sample matrices (mineral and ground water [110], natural and saline water [109], seawater [106,108,111], urine [107] but also sediments and soils [88,89]) of volumes of sample or extract ranging from 20 mL to 60 L was accomplished using this technique combined to SPE, leading sometimes to extremely high theoretical enrichment factors (between 4 and 20,000). However, as dSPE, precipitation and co-precipitation techniques require lots of manipulations and thus cannot be automatized; and moreover, cannot be used as stand-alone techniques as they do not sufficiently purify the sample.

### **1.3.3. Research on emerging sorbents to improve extraction techniques**

As previously mentioned, extraction of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  at ultra-trace level in complex matrices is at the moment limited by the lack of capacity and specificity of available commercial sorbents. This results in the implementation of complex and time-consuming multi-steps and multi-SPE procedures. New developments are therefore focusing on the design of innovative sorbents, on the one hand playing on the nature of the material to increase the reactive surface and thus the capacity (e.g. nanostructured materials or composite sorbents), and on the other hand, playing on the binding site to make the support more specific (e.g. ion-imprinted polymers (IIPs)). Note that sorbents presented below may not have been specifically designed for purification prior to analysis by ICP-MS but it is interesting to spend a little time examining these new trends which could help improving SPE extraction techniques and open-up new application perspectives.

Nanometer-sized materials are particularly interesting as they exhibit large surface area. Depending on the preparation method, they can be prepared in different forms including nanoparticles, nanofibers, nanoribbons or nanowires. Recently, Alby *et al.* [113] published a comprehensive review in which they compare different inorganic nanostructured materials, namely titanate, vanadate, tungsten, manganese oxides, hexacyanoferrates, metal sulfides, and ammonium molybdophosphates in order to fix Cs. Though the coefficient distribution values did not seem to vary significantly from one family to another, due to their structures, the sorption capacities were really different, vanadate oxides and metal sulfides-based materials presenting the best ones (i.e. 4.00 mmol g<sup>-1</sup> for a potassium metal sulfide framework  $\text{K}_{2x}\text{Mg}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$  ( $x = 0.5-1$ ) also known as KMS-2 [114] and 3.29 mmol g<sup>-1</sup> for vanadate nanofibers [115]). Nevertheless, some of them can only be used over a limited pH range otherwise

their sorption capacities are altered (e.g. pH 1 for vanadosilicates, pH 6 for vanadate nanotubes and pH 7-9 for titanate nanotubes and silicotitanates). This may constitute a limit for some applications. In a more general review about radionuclides trapping, a state of the art of progress in synthesis and application for other types of nanomaterials was done: Metal-Organic Frameworks (MOFs, formed by a network of coordination bonds between metal ions and organic ligands) and covalent organic frameworks, graphene oxides, carbon nanomaterials, nanoscale zerovalent iron, MXene and polymer brushes [116]. Authors also provide insight of advantages and disadvantages of each material as well as limitations that make them currently available for laboratory applications rather than large scale studies (e.g. pollution management).

Development of composite or hybrid sorbents was also investigated for Ra and Cs extraction, the objective being to create a more performant solid support by taking advantage of the specific properties of two different materials or more (synergic effect). Two Ra composite sorbents made of a PAN polymer coated with  $\text{MnO}_2$  [61] or of a silica gel and  $\text{MnO}_2$  [62] were studied for the determination of  $^{226}\text{Ra}$  in natural waters. Contrary to procedures developed with previous commercial or self-prepared  $\text{MnO}_2$  resins which often employ a mixture of  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$  to elute Ra that entails destruction of the resin and leaching of high amount of Mn in the extract, they were able to elute Ra with  $\text{HCl}$  or  $\text{HNO}_3$  solutions. In the study on  $\text{MnO}_2$ -PAN sorbent, they only evaluated the effect of calcium concentration (from 70 to 2,070  $\text{mg L}^{-1}$ ) on Ba recovery (analogue of Ra used during the optimization step) whereas experiments were done on a larger panel of potential competitors (0.07-5.07  $\text{g L}^{-1}$  for Ca and Mg and 1-300  $\text{g L}^{-1}$  for K and Na) for  $\text{MnO}_2$ - $\text{SiO}_2$  sorbent. In both cases, salt content did not entail a significant decrease, Ba recovery being higher than 95% for the whole concentration range tested, and above 77% in case of Ra extraction from spiked mineral waters. No additional information on the sorption capacity was available.

In a review, Wang and Zhuang also mentioned the growing interest for cesium composite sorbents made of a carbon substrate, including activated carbon, carbon nanotubes, graphene, and graphene oxides [117]. As an example, a new Cs sorbent was prepared, which combined the Cs-selective binding properties of potassium copper hexacyanoferrate with the intrinsic advantages of a porous carbon activated substrate material (e.g. large surface area, high thermal and mechanical stability, and strong resistance even in extreme chemical environment) [118]. In presence of interfering elements, the cesium capacity measured was 0.38  $\text{mmol g}^{-1}$  while the support selectivity followed the order  $\text{Cs} \gg \text{Na} > \text{Co} > \text{Sr} > \text{Fe} > \text{Ni}$ . No application on real samples was however conducted. Additional chemical modification of the particles to provide them magnetic properties was sometimes made [119,120]. Magnetic particles can indeed be of a great interest for dSPE applications since they can easily be collected using a magnetic field after their immersion in the sample.

Due to their large specific surface area, adjustable pore size, and ease-of-functionalization, MOFs have also been investigated for Cs removal [121,122]. A MOF based on Nd-benzene tricarboxylic acid was designed to have high sorption capacities for  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  and achieved maximum capacities around  $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$  for both ions [121]. Its performances were not tested in presence of interfering elements nor on a real medium. Group of Naeimi *et al.* even synthesized a composite porous magnetic sorbent, namely a magnetized Cu-benzene tricarboxylic acid MOF (known as HKUST-1) impregnated with potassium nickel hexacyanoferrate [122]. It showed moderate sorption kinetics (adsorption equilibrium reached in 45 min), high distribution coefficient for  $\text{Cs}^+$  ( $1,500 \text{ mL g}^{-1}$ ) and high adsorption capacity ( $1.15 \text{ mmol g}^{-1}$ ) over a broad range of pH. They however noticed  $\text{Cs}^+$  uptake was greatly affected in the presence of high concentrations of  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  ( $> 50 \text{ mg L}^{-1}$  of interfering ions), thus demonstrating a limited specificity in presence of these competitors that can be present with concentrations in the range  $10^4 \text{ mg kg}^{-1}$  in the earth's crust [123]. Here also, the proposed adsorbent and adsorption conditions developed were not confronted to a real sample.

Note that most of these new materials are at the moment evaluated by dSPE, measuring the distribution coefficients of various elements, but no elution step is performed. We thus have no idea on how difficult it is to achieve elution of Ra or Cs, a necessary step to perform ICP-MS analysis by classical solution nebulization rather than by laser ablation of the sorbent, nor if implementing flow conditions affect the results. Consequently, even if some of them seem to have interesting features, they are still far from an application on real samples, and characterizations need to be pushed further. To improve the specificity, some authors examined potential of ion-imprinted polymers, which possess cavities designed to specifically recognize a target ion. IIP recognition capability is a result of the synthesis process that uses the targeted ion or a chemical analogue as template. Cavities are obtained by forming a complex between several molecules of one or more monomers of different natures and the template ion, in a solvent. Then, in the presence of a cross-linking agent and a polymerization initiator, polymerization occurs around the template ion, thus creating specific cavities, complementary to the ion in terms of size, shape, and complexing groups. The template ion is finally removed by washing to free the polymer matrix cavities. IIPs can be obtained in bulk or in the form of (nano)particles according to the polymerization method employed. Though the use of this technology has been previously reported in the field of radiochemistry such as for selective uranium removal [16,124–126], nobody has yet investigated the possibility to design Ra-IIP and only a few groups synthesized Cs-IIPs to use them either as sensor [127,128] or as SPE sorbents [129–132], but not for radiocesium determination purpose.

Shamsipur *et al.* [130] synthesized for instance Cs-IIP nanoparticles (50-90 nm) by precipitation polymerization using dibenzo-24-crown-8 ether and methacrylic acid as monomers, ethyleneglycol

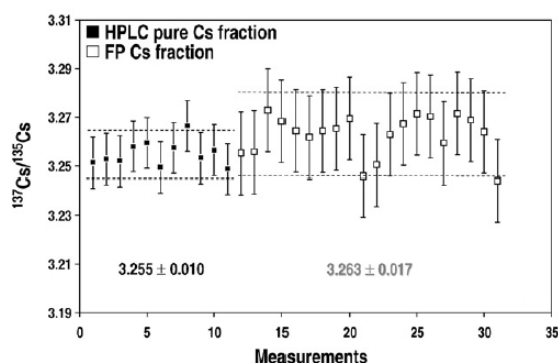
dimethacrylate as crosslinker, and a mixture of acetonitrile and dimethylsulfoxide as solvent. In order to evaluate the specificity of the material, distribution coefficients of several metal cations were measured in dSPE, therefore by batch experiments with 50 mg of IIP.  $K_d$  value was  $1,534 \text{ mL g}^{-1}$  for  $\text{Cs}^+$  whereas it did not exceed  $10 \text{ mL g}^{-1}$  for all other interfering ions tested ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Sr}^{2+}$ ), highlighting the presence of specific cavities. Presence of specific recognition sites was also confirmed by the fact that the corresponding non-imprinted polymer exhibited a  $K_d$  value for  $\text{Cs}^+$  around two times less than the IIP. Batch measurements were conducted to estimate the IIP capacity ( $0.4 \text{ mmol g}^{-1}$ ). It was then applied to the determination of Cs in spiked groundwater and tap water and the dSPE procedure developed (200 mL of sample, adsorption at pH 9 for 20 min, and desorption with 2 mL  $\text{HNO}_3$  0.1 M for 7 min) allowed to reach recoveries above 95% ( $n=3$ ). Therefore, at first sight this approach seems promising and it would be interesting in future years to inquire if it can be a viable alternative to current sorbents.

#### 1.4. Use of separation techniques prior to ICP-MS detection

Potential of separation techniques such as LC [90,133–139] and CE [140] were evaluated by a few groups to separate Cs from interfering elements but not in case of Ra (**Table 5**). In particular, they were used to perform complete separation of Cs from Ba whose natural isotopes 135 and 137 can interfere with accurate determination of  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , as well as  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratios. All of these studies made an application on real samples (fuels [90,134,135,137–140], groundwater [136], and soil and sediment extracts [133]), but two approaches were implemented: few groups introduced a sample pretreatment step prior to the separation technique in order to pre-clean the sample [90,133,134], otherwise the sample was directly injected into the separation system [135–140]. In that case, the injection volumes mentioned were high (200  $\mu\text{L}$  [138,139] or 1 mL [135]) compared with conventional values. In the first approach, the recovery of the sample pretreatment step was not specified. LC was all the time performed using ion-exchange columns. A mobile phase gradient was applied once [90], otherwise authors realized isocratic separations of Cs isotopes from Ba using either  $\text{HNO}_3$  [133,136–139] or a complexing agent (0.1 M oxalic acid at pH 4.8 [135] or 2-hydroxy-2-methylbutyric acid at pH 3.8 [134]) as mobile phase eluent. In many cases, eluent was compatible with ICP-MS introduction, thus the LC separation and the ICP-MS detection were made on-line [133,135–139], by connecting the end of the column to the ICP detection system, therefore avoiding risks of contaminations and losses induced by collection of fractions. Generally, the separation time was less than 30 min (see extended form of **Table 5** in supplementary information).

Plausinetis *et al.* first optimized the separation working on stable isotopes ( $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Rb}$ ,  $^{134}\text{Ba}$ ,  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ , and  $^{138}\text{Ba}$ ) and studied the effect of several parameters, such as the stationary phase nature and the eluent composition, on the quality of the separation [135]. Three acids, namely citric, tartaric, and oxalic acids, were tested and chromatograms obtained after separation on an IonPac CS5A stationary phase showed retention times of Rb and Cs were independent from the eluent nature because alkali metals do not form stable complexes with carboxylic acids contrary to Sr and Ba. They also managed to improve their method detection limit by increasing injected volume up to 1 mL without observing peak deformation.

In order to purify either UOx or MOx spent nuclear fuels, two groups carried out a first sample preparation step involving purification of the sample from U and Pu by SPE on an AG1X4 resin, then followed by separation of Cs from other fission products by an off-line LC – ICP-MS analysis [90,134]. Granet *et al.* also compared the interest of performing both SPE extraction and LC separation steps rather than only SPE prior to detection by MC-ICP-MS with  $\text{N}_2\text{O}$  in the CRC to improve Ba removal from the sample matrix [90]. It can be seen in **Figure 2** that uncertainties are higher for the fraction analyzed after a single purification by SPE (FP Cs fraction on the graph) than those of fraction purified by the sequential SPE-LC method (HPLC pure Cs fraction on the graph). According to the authors, larger uncertainty in FP Cs fraction arises from the presence of more than 30 ionizable elements which may cause matrix effects. Average  $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$  isotope ratios obtained with both methods are in agreement within uncertainties:  $3.263 \pm 0.017$  ( $n=20$ , coverage factor  $k=2$  for FP Cs fraction) and  $3.255 \pm 0.010$  ( $n=11$ ,  $k=2$  for HPLC pure Cs fraction). These results were also in agreement with TIMS measurements on the same sample ( $3.245 \pm 0.007$  ( $n=4$ )), thus demonstrating the reliable performances of the proposed methods.



**Figure 2.**  $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$  isotope ratios of an UOx sample measured by MC-ICP-MS with  $\text{N}_2\text{O}$  in the cell after purification by only SPE (identified as FP Cs fraction) or SPE combined to a LC separation (identified as HPLC pure Cs fraction). Error bars represent external reproducibility evaluated from the relative standard deviations (coverage factor  $k=2$ ) [90].

In only one study, CE was hyphenated with two types of ICP-MS instruments (Single Quadrupole ICP-MS (ICP-Q-MS) and Sector Field Mass Spectrometer (SF-ICP-MS)) to determine fission products in nuclear fuel samples [140]. Optimization of the argon flow rate ( $0.7\text{-}1.2\text{ L min}^{-1}$ ) at the interface between CE and ICP-MS in order to obtain the best nebulization efficiency was made monitoring the signal of  $^{115}\text{In}$ . Additionally, influence of the phosphate buffer molarity ( $5\text{-}30\text{ mM}$ ) and pH ( $2.5\text{-}9.4$ ) on ion migration times were studied. The migration time of barium was longer than that of cesium, which was not expected as barium is doubly charged and smaller than cesium.  $\text{Ba}^{2+}$  may actually be complexed by the phosphate ion and therefore migrates in the form of  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$  whereas  $\text{Cs}^+$  remains uncomplexed. MDL values of  $6 \times 10^6$  and  $4 \times 10^3\text{ pg L}^{-1}$  were obtained by CE-ICP-Q-MS and CE-SF-ICP-MS, respectively, and  $^{137}\text{Cs}$  measurement in a MOx fuel by CE-SF-ICP-MS ( $3.56 \pm 0.19\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ) was in good agreement with measurement by gamma-spectrometry ( $3.56 \pm 0.07\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

CE procedures have thus the advantage of allowing to separate Cs from isobaric Ba, of necessitating very low samples volumes (dozens of  $\mu\text{L}$  *versus* hundreds of  $\mu\text{L}$  for chromatographic separations), of limiting radiation dose to the analyst and of being as well very fast (6 min for the above-mentioned method). However, regarding MDL specified in **Table 5**, methods based only on separation techniques are generally not very sensitive. Separation techniques should therefore be considered in complement to pretreatment methods for extensive Ba elimination prior to ICP-MS introduction, or else, to study speciation of radium and cesium. In view of attractive binding ability that possess some known cyclic compounds for alkali and alkaline-earth metals, rather than confining to use poorly specific SCX stationary phases, the use of crown ethers-based columns or mobile phase eluents containing a crown ether complexing agent should be a path to improve LC selectivity and explore in combination to ICP-MS detection in the future.

**Table 5.** Separation techniques associated or not to sample preparation methods before detection of cesium isotopes by ICP-MS

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract) and/or volume injected in LC or CE	Sample preparation method (nature and amount of sorbent)	Separation method and conditions	Separation - ICP-MS hyphenation	ICP-MS: model, sample introduction system, and analytical conditions	Detection limit type (medium) $\mu\text{g L}^{-1}$ or $\mu\text{g kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2014	Spent nuclear fuel storage	1 mL injection volume	/	LC (CS5A, 4 x 250 mm, mobile phase: 0.1 M oxalic acid, pH 4.8)	On-line	ICP-Q-MS (Agilent 7500), MicroMist concentric nebulizer (NA), Scott type spray chamber	MDL (NA): $^{137}\text{Cs}$ : 58,000 (190,000,000*) $^{135}\text{Cs}$ : 43,000 (1,800*)	[135]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	2009	Ground water spiked with $^{137}\text{Cs}$	NA	/	LC (CG3 IonPac 4 x 50 mm, mobile phase: 0.2% $\text{HNO}_3$ )	On-line	ICP-Q-MS (PQ-Excell, VG Elemental), APEX-IR + S-option interface	MDL (standard): $^{137}\text{Cs}$ : 0.9 (2,700) $^{135}\text{Cs}$ : 2 (0.1) $^{133}\text{Cs}$ : 7.1	[136]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2009	Nuclear fuel: uranium oxide (UOx) or mixed oxide of uranium and plutonium (MOx)	NA	SPE (AG1X4, NA) Evaporation, re-dissolution	LC-UV/LSC (SCX, 4.6 x 250 mm, mobile phase: HMB, pH 3.8, post column derivatization)	Off-line	MC-ICP-MS (Isoprobe, GV Instruments), PFA microconcentric nebulizer, quartz cyclonic spray chamber  CRC (Ar, NA), Pt guard electrode between the torch and the load coil	NA	[134]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$	2008	Soil and sediment	1 g (100 mL) Injection volume: NA	Borate fusion dSPE (AMP, 25 mg) SPE (AG-MP, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	LC (CS12A, 3 x 150 mm, mobile phase: 30 mmol $\text{HNO}_3$ )	On-line	ICP-(CC)-Q-MS (Elan DRC II, Perkin Elmer Sciex), APEX-Q desolvating sample introduction system + PFA nebulizer  CRC ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ , NA)	IDL (NA): $^{137}\text{Cs}$ : 90 (300,000*)	[133]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	2008	Nuclear sample from PUREX process, leachate from MOx fuels	NA	/	CE (Electrolyte: 15 mM phosphate, pH 2.5, 1% $\text{HNO}_3$ )	On-line	ICP-Q-MS (Elan 5000, PerkinElmer Sciex) or SF-ICP-MS (Element 2, Thermo Finnigan), Interface CETAC CEI-100 between CE and ICP	MDL (NA): Cs: 6E6 (CE-ICP-Q-MS), 4E3 (CE-SF-ICP-MS)  <i>Isotope unspecified</i>	[140]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	2008	UOx fuel	25 g (NA) Injection volume: NA	Acid dissolution and filtration SPE (AG1X4, NA) Evaporation, re-dissolution	LC-UV/LSC (SCX, 4.6 x 250 mm, mobile phase: 0.138 M HMB, pH 3.8 (A), 0.3 M HMB, pH 4.5 (B), gradient mode, post column derivatization)	Off-line	MC-ICP-MS (Isoprobe, GV Instruments), PFA micro-concentric nebulizer, quartz cyclonic spray chamber  CRC ( $\text{N}_2\text{O}$ , 1.1 $\text{mL min}^{-1}$ ), Pt guard electrode between the torch and the load coil, resolution NA	NA	[90]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	1999	Irradiated spent fuel	30 g (NA) 200 $\mu\text{L}$ injection volume	Acid dissolution and dilution	LC (CG5 and CS5, NA, mobile phase: 1 M $\text{HNO}_3$ (for CS5 column))	On-line	ICP-Q-MS (Elan 5000, PerkinElmer Sciex), NA	MDL (blank): Total Cs: 16,000	[138]



Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract) and/or volume injected in LC or CE	Sample preparation method (nature and amount of sorbent)	Separation method and conditions	Separation - ICP-MS hyphenation	ICP-MS: model, sample introduction system, and analytical conditions	Detection limit type (medium) $\mu\text{g L}^{-1}$ or $\mu\text{g kg}^{-1}$ ( $\text{mBq L}^{-1}$ or $\text{mBq kg}^{-1}$ )	Ref
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	1996	Spent nuclear fuel ( $\text{UO}_2$ and MOX)	30 g (NA) Injection volume: NA	Acid dissolution and dilution	LC (CG10 and CS10, NA, mobile phase: 1 M $\text{HNO}_3$ )	On-line	ICP-Q-MS (Elan 5000, Perkin-Elmer Sciex), Cross-flow nebulizer, Scott-type double-pass spray chamber	NA	[137]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	1995	Spent nuclear fuel	200 $\mu\text{L}$ injection volume	/	LC (CG3 and CS3, NA, mobile phase: 1 M $\text{HNO}_3$ )	On-line	ICP-Q-MS (Elan 5000, PerkinElmer Sciex), Cross-flow nebulizer, Scott-type double-pass spray chamber	NA	[139]

\*: Activity (or concentration) has been calculated from the concentration (or activity) given in article.

/: non relevant; CE: Capillary Electrophoresis; AMP: Ammonium molybdophosphate; CRC: Collision Reaction Cell; dSPE: dispersive Solid Phase Extraction; EF: Enrichment Factor; HMB: 2-hydroxy-2-methylbutyric acid; IDL: Instrumental Detection Limit; ICP-Q-MS: Single Quadrupole ICP-MS; LC: Liquid Chromatography; LSC: Liquid scintillation Counter; MC-ICP-MS: Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; MDL: Method Detection Limit; NA: not available; SF-ICP-MS: Sector Field Mass Spectrometer; Vi: initial sample volume; Vf: final sample volume.

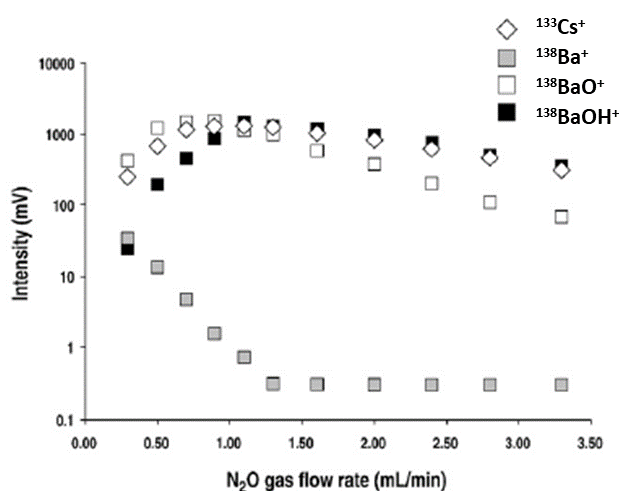
## I.5. ICP-MS instrumentation to help overcoming some analytical challenges

### I.5.1. Resolution of interference issues

The decontamination factors offered by the previously described sample handling or separation procedures do not always lead to the sufficient elimination of the interferences, influencing therefore the accurate quantification of the target radionuclide and the detection limit. A complementary approach is based on the advances in ICP-MS instrumentation such as CRC or high mass-resolution instruments to resolve spectral interferences. Resolution of current ICP-MS instruments equipped with high mass resolution capabilities does not exceed 10,000 that is not sufficient to distinguish several of the isobaric and/or polyatomic interferences from  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{226}\text{Ra}$  signals ( ). Depending on their concentration in the analyzed fraction, matrix elements may not be responsible for forming spectral interferences in the plasma. Main interfering elements and the concentration threshold from which they induce an overestimate of the target signal are generally identified by preparing monoelemental solutions and mixtures of two elements at various concentrations and weight ratios. Therefore, if they are still present in the final purified fraction above the identified concentration thresholds, mathematical corrections must be implemented.

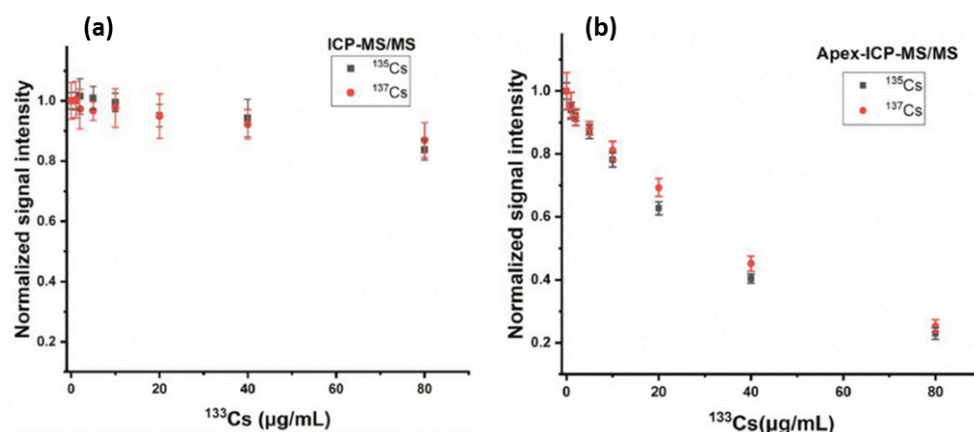
As it can be seen from **Table 3** and **Table 4**, since their appearance on the market in 2012, Triple Quadrupole ICP-MS (ICP-QQQ-MS) have largely gain in popularity, last generation instruments allowing improved ion transmission and focalization (Agilent 8900 *versus* 8800) [141,142]. Recently, Waersted *et al.* showed that it was possible to carry out direct quantitative analysis of  $^{226}\text{Ra}$  with such mass spectrometer analyzer functioning in tandem mass spectrometry and taking advantage of  $\text{N}_2\text{O}$  as reaction gas in the CRC [41]. They effectively noticed that  $\text{N}_2\text{O}$  reacted preferentially with  $^{226}\text{Ra}$  (only 0.6% of  $^{226}\text{Ra}$  do not react) forming the molecular compound  $^{226}\text{Ra}^{16}\text{O}^+$  (atom transfer inducing analyte shift). Thus, by filtering the mass 226 in the first quadrupole and the mass 242 in the second one, they achieved to exclude all possible polyatomic interferences at  $m/z$  226. From the analysis of blanks corresponding to each type of sample, in the extent that they are prepared and measured under the same conditions as real samples, they were able to reach detection limits of  $0.42 \text{ pg L}^{-1}$  for water samples,  $17 \text{ pg L}^{-1}$  for water samples containing high amount of salts (conductivity  $> 100 \text{ mS cm}^{-1}$ ), and  $750 \text{ pg kg}^{-1}$  for rock and soil sample extracts. These values vary by a factor of 40 to 1,800 depending on the nature of the blank analyzed, showing that sensitivity of direct analysis is affected by matrix effects and thus is not yet a reliable option for the majority of applications. The same direct approach was implemented in another study with the objective of quickly identifying  $^{226}\text{Ra}$  contamination in

urine samples [43]. In that case, the IDL met the application requirements as it was circa 6 times lower than the action level set by the National Council on Radiation Protection and Measurements. Other groups who used a CRC to mitigate polyatomic interferences employed He [8,42,52] or a mixture of He and  $\text{H}_2$  [44,81]. When reading **Table 3** and **Table 4**, it is clear that the use of CRC for the determination of  $^{226}\text{Ra}$  is not widespread, probably because the main resulting challenges which include finding a gas that react only with Ra (or conversely only with its interferences) and does not negatively affect signal sensitivity, are not solved by any of the typical gases. The capacity of nitrous oxide to react with Ba and not with Cs was also exploited by several authors in order to suppress isobaric Ba interferences (e.g. atom transfer inducing isobar shift such as formation of  $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$  or  $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  compounds while  $^{137}\text{Cs}$  remains unreacted) [35,38,39,75,76,90,102,102,103]. Indeed, contrary to Ba, reaction between Cs and  $\text{N}_2\text{O}$  cannot happen because it is endothermic (heat of reaction:  $106.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and thus thermodynamically unfavorable [35]. No significant drop in Cs isotopes signals was observed in the different papers. As showed in **Figure 3**, gas flow rate must be adjusted to maximize signal intensities of the recorded Cs isotopes while removing if possible the totality of the present isobars. The use of other reaction gases, such as  $\text{CH}_3\text{Cl}$  [133] or a mixture of He and  $\text{N}_2\text{O}$  [36,37,40,104] was also reported for  $^{137}\text{Cs}$  determination but nitrous oxide remains the gas presenting the best performances. This approach is highly recommended, especially for measurements of low level of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ ; it allows to push further the DF of the sample preparation procedures, as demonstrated by Zhu and coworkers (DF for Ba improved from  $6 \times 10^9$  to  $10^{11}$ , leading to Ba CPS contribution at  $m/z$  135 and 137 in the final fraction similar to CPS measured in the chemical procedure blank).



**Figure 3.** Impact of the  $\text{N}_2\text{O}$  flow rate in the collision reaction cell on signals intensity of  $^{133}\text{Cs}^+$ ,  $^{138}\text{Ba}^+$ ,  $^{138}\text{BaO}^+$ , and  $^{138}\text{BaOH}^+$  for a solution containing  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  [90].

To some extent, specific sample introduction systems may also help avoiding certain spectral interferences. Introduction devices including a desolvation membrane module can for instance reduce oxide and hydroxide-based interferences since less water molecules enter the plasma. An APEX-Q-ACM system containing an ACM Nafion fluoropolymer desolvation module has been reported in order to avoid forming Pb and Bi interferences during  $^{226}\text{Ra}$  analysis [55]. But as pointed out by Zheng *et al.*, introduction of a wet aerosol into the plasma may also entail a stronger impact of matrix effects [102]. This was experienced in a study in which signals of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  dropped from a factor of 4 when increasing the concentration of stable cesium up to  $80\text{ mg L}^{-1}$  using the APEX-Q introduction system whereas they remained practically unchanged without APEX-Q (**Figure 4**) [103]. On the mentioned figure, one can notice that signal suppression is a bit more pronounced for the lower mass isotope ( $^{135}\text{Cs}$ ) above  $20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  of  $^{133}\text{Cs}$  with APEX-Q system, which could lead to inaccurate determination of 135/137 isotope ratio. Thus the use of such introduction system should be taken with caution, evaluating all possible side effects, even more when  $^{133}\text{Cs}$  is chosen as a yield tracer for  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  determination.



**Figure 4.** Comparison of signals intensity of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in presence of variable concentrations of  $^{133}\text{Cs}$  in ICP-MS/MS without (a) and with APEX-Q as introduction system (b). ( $n=5$  with uncertainties corresponding to 1 SD for each point) [103].

Quick injection of Cs or Ra, and not of Ba and other elements, can alternatively be achieved using ElectroThermal Vaporization (ETV) [143–145]. The required sample volume is no more than 10 to 100  $\mu\text{L}$ . With such a system, the element discrimination is based on differences in volatilization properties. Chemical modifiers might be used to change analyte properties to enhance the signal and the difference in volatilization and also to improve the transport efficiency to the ICP torch. A typical ETV heating program contains three steps: drying of the solvent, pyrolysis of the sample matrix and/or

activation of the chemical modifier, and vaporization of the analytes. The three groups who exploited this kind of introduction system did not perform any purification step upstream of detection, although applying their method to real or simulated samples (snow [145], water samples with high salt content [144], and seawater [143]). Fast separation (6 min) of Cs from Ba in solutions containing a 1,000-fold excess barium was achieved by Song *et al.* after optimizing the nature and concentration of the modifier [145]. 0.3 mM KSCN proved to be the most efficient modifier among the 12 modifiers evaluated and the optimized pretreatment and volatilization temperatures were respectively 400 and 1,100°C. The resulting MDL for both  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  was however high (200 pg L<sup>-1</sup>) as compared with methods including a sample pretreatment step (MDLs < pg L<sup>-1</sup> in [35,76,136]). In addition, presence of matrix effects was noted in solutions containing 0.1 M of salt (NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, NaNO<sub>3</sub>, and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) thus limiting the use of this direct analysis method in environmental samples with high salt content. Instead of KSCN, a seawater reference material (NASS-3) was proposed as a modifier by two other groups [143,145]. In paper dealing with  $^{226}\text{Ra}$  determination, the ETV-ICP-MS approach implemented was also less sensitive (MDL of 34 pg L<sup>-1</sup>) [143] than methods based on SPE procedures prior to ICP-MS (experimental MDLs < pg L<sup>-1</sup> have been reached [9,56,59,81,97,106,107]). Nevertheless, papers that used ETV are not recent; since, much progress has been done on ICP-MS and related instrumentation devices, thus it could be interesting to “dust” this technique and see if it can be competitive to other approaches when combined to a sample preparation step. Note that the small sample volume required for an ETV-ICP-MS analysis could also allow to push further the EF of the previously reported methods. To resolve unspectral interferences, authors employed most of the time the isotopic dilution method [12,59,75,82,92,93,95,106,108,111,137,138] or performed external calibration combined to the use of an internal standard during analysis, the choice of the IS being really different from one study to another in case of Ra (e.g.  $^{103}\text{Rh}$  [42,55,59,66],  $^{115}\text{In}$  [42],  $^{195}\text{Pt}$  [42,56],  $^{232}\text{Th}$  [52,86], Tl [51],  $^{169}\text{Tm}$  [41], (Tb, Ho, Bi) [9],  $^{193}\text{Ir}$  [43] or  $^{209}\text{Bi}$  [63]).  $^{209}\text{Bi}$  was used by Joannon and Pin [63] whereas it can induce polyatomic interferences at mass 226 as experienced for instance by Gourgiotis et coll. [66] and Clarisse et coll. [42] who recommended not to use it. They however do not mention control of the presence of this possible interference.  $^{169}\text{Tm}$  was chosen because it reacted as  $^{226}\text{Ra}$  with the reaction gas N<sub>2</sub>O in the article in question. Only a few groups performed external calibration with matrix-matched standards [13,43] or used the standard addition method [7,44,53,81,97] since they are both more burdensome to implement than the abovementioned methods. Matrix-matched standards are also never truly representative of the real samples and, as an example, Larivière et coll. [13] only mimicked the alkaline-earth composition of a real well water sample.

### 1.5.2. Factors influencing sensitivity, detection limits, accuracy, and precision

Since the tendency is to be able to determine Cs and Ra radionuclides at ultra-trace levels, authors are constantly looking for ways to improve the analytical sensitivity in order to lower the detection limit of their method. It depends in first place on the choice of the mass spectrometer analyzer and its configuration. As example, values of instrumental detection limits mentioned in literature for the analysis of  $^{226}\text{Ra}$  range from 0.045 to 433  $\text{pg L}^{-1}$  for ICP-MS with a Single Quadrupole analyzer (ICP-Q-MS or ICP-(CC)-Q-MS) [9,10,44,63,88,107,146,147], from 0.053 to 100  $\text{pg L}^{-1}$  for Triple Quadrupole ICP-MS operating in MS mode [7,51,56,66,86], from 0.09 to 33  $\text{pg L}^{-1}$  for single collector ICP-MS (SF-ICP-MS or High Resolution ICP-MS (HR-ICP-MS)) [11,13,53,55,95,110,148] and from 0.05 to 1  $\text{pg L}^{-1}$  for multicollector ICP-MS (MC-ICP-MS) [108,109,111]. It may seem surprising that similar and low IDL as these obtained with HR-ICP-MS and MC-ICP-MS can be obtained with ICP-Q-MS or ICP-QQQ-MS since those instruments are known to be less sensitive. However, as mentioned before, IDL interpretation and comparison must be done considering the matrix used for its assessment. The impact of the analysis mode on  $^{226}\text{Ra}$  analysis was evaluated in a study by comparing instrumental sensitivity and IDL obtained in three different configurations: MS, MS/MS and MS/MS with CRC filled with He [51]. Slopes of the calibration curves obtained in MS/MS and MS/MS with CRC analysis modes were respectively 10 and 20 times lower compared with the MS configuration, with an increase in calculated IDL by a factor of 16 (8  $\text{pg L}^{-1}$ ) and 28 (14  $\text{pg L}^{-1}$ ), respectively. A lower sensitivity is often effectively observed in MS/MS because some ions are deflected in their flight path before arriving to the second quadrupole and are thus not counted by the detector. When using a CRC, collisions between the target analyte and the collision gas may also be responsible for additional ion losses. Amr *et al.* [40] however measured comparable IDL for  $^{137}\text{Cs}$  in MS (60  $\text{pg L}^{-1}$ ) and MS/MS mode (54  $\text{pg L}^{-1}$ ). Due to significant loss of sensitivity, MS/MS was not much employed for  $^{226}\text{Ra}$  measurement [41,43], however when measuring low level of  $^{135}\text{Cs}$  in presence of high concentration of stable  $^{133}\text{Cs}$ , using such analysis mode is almost inevitable in order to reduce peak tailing of mass 133 at mass 135, therefore minimizing abundance sensitivity [75]. Based on this approach, Zhu *et al.* achieved to improve the abundance sensitivity from  $10^{-7}$  to  $10^{-11}$  (3 orders of magnitude greater than the theoretical value of  $10^{-14}$ ) on ICP-QQQ-MS Agilent 8800 passing from the use of one quadrupole to two successive quadrupoles [76]. Note however that it is not always sufficient to correct the tailing contribution of  $^{133}\text{Cs}$  depending on the  $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$  ratio in the sample and of the intrinsic abundance sensitivity of the instrument. Indeed, as highlighted in the review of Bu *et al.*,  $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$  in environmental samples contaminated by global fallout from nuclear tests can be as low as  $10^{-9}$  [33]. Though SF-ICP-MS has the advantage to be more sensitive than ICP-QQQ-MS, its abundance sensitivity is not enough for such samples (up to  $10^{-6}$  in

medium resolution) whereas abundance sensitivity of ICP-QQQ-MS compete well with these of TIMS ( $10^{-10}$ - $10^{-11}$ ) and AMS ( $10^{-10}$ ) [33].

Similarly, magnetic sector field ICP-MS can be operated in three different modes, namely low (300), medium (4,000) and high resolution (10,000), but increasing the resolution has also for consequence to decrease the ion signal. Except Yang *et al.*, Varga *et al.* (medium resolution) [55,59], and Vieira *et al.* ("intermediate" resolution  $R=2000$  obtained by equipping the instrument with a "flattop peak medium resolution kit"), all groups that used a magnetic sector field mass spectrometer conducted analyses of Cs and Ra in low resolution to have the greatest sensitivity. Additionally, customization of the ICP-MS instrument by changing the sample introduction system (e.g. APEX desolvating nebulizers which exist in 4 different forms: APEX-Q, APEX-IR, APEX-HF, the latest one being APEX-omega, as it can be seen in the corresponding column in **Table 3**, **Table 4**, and **Table 5** for other examples) or by adding extra tools (e.g. guard electrode [148], retardation energy filters [92]) can be implemented to push the instrument to its extreme detection capability. As an example, the coupling of an ICP-QQQ-MS with an APEX-HF desolvating nebulizer rather than with a conventional Scott spray chamber induced an improvement of the  $^{226}\text{Ra}$  signal sensitivity by a factor of 10 which allowed to reach an IDL of  $0.2 \text{ pg L}^{-1}$  [66]. A similar sensitivity gain was also experienced in case of cesium isotopes determination and can be explained by an enhanced transportation of analytes combined to the fact that less water molecules enter the plasma [102]. In several articles, Dietze *et coll.* compared the efficiency in terms of sensitivity, IDL, and precision of various sample introduction systems coupled either to SF-ICP-MS (Meinhard nebulizer ( $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) with Scott spray chamber, microconcentric nebulizer ( $0.085 \text{ mL min}^{-1}$ ) with minicyclonic spray chamber, and ultrasonic nebulizer with an aerosol desolvation unit ( $2 \text{ mL min}^{-1}$ )) [148] or ICP-Q-MS (cross-flow nebulizer ( $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) with Scott spray chamber, microconcentric nebulizer ( $0.085 \text{ mL min}^{-1}$  or  $0.2 \text{ mL min}^{-1}$ ) with minicyclonic or Scott spray chamber, direct injection high efficiency nebulizer (DIHEN,  $0.1 \text{ mL min}^{-1}$ ), and ultrasonic nebulizer ( $2.2 \text{ mL min}^{-1}$ )) [146,147] for the analysis of long-lived radionuclides including  $^{226}\text{Ra}$ . These experiments were conducted on pure standard solutions, and since the different nebulizers were not operated at the same flow rate, one should compare the absolute sensitivity achieved rather than the sensitivity. Experiments with the ICP-Q-MS demonstrated the DIHEN offers the best performances (IDL:  $110 \text{ pg L}^{-1}$ , RSD: 0.8%). However, with such an introduction system, the totality of the sample enters in the plasma as compared with conventional concentric nebulizers (only 1-2% of the sample), and spectral and non-spectral interferences have therefore a stronger impact. To reduce risks of forming interferences one should be tempted to reduce the solution uptake rate, but a decrease of the uptake rate from  $100$  to  $1 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$  was accompanied by a loss in sensitivity and precision, respectively by a factor of 14 and 6 [147]. The use of guard electrode to attenuate the plasma discharge to the cone [148] and retardation lenses [92] were also

reported in order to reduce wide spread of ion energies of the ion beam and thus enhance ion transmission and sensitivity and reduce background.

Measurement parameters, such as integration time and number of sweeps, have also a great impact on the quality and relevance of the produced data and should therefore be adjusted to meet the application requirements (e.g. multielement analysis, volume of sample at disposal, detection limit required, precision). The effect of integration time on the measurement of  $^{226}\text{Ra}$  in standard solutions spiked at various concentration levels was studied [51]. The longest integration time (30 s) was chosen since it led to the lowest uncertainty (RSD < 10%) even in poorly concentrated solutions (some  $\text{pg L}^{-1}$ ). It can be seen in extended forms of **Table 3**, **Table 4**, and **Table 5** in supplementary information that integration times for  $^{226}\text{Ra}$  measurement varied from 4 to 30 s whereas a typical value of 5 s was employed by most of authors when specified in case of  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$ .

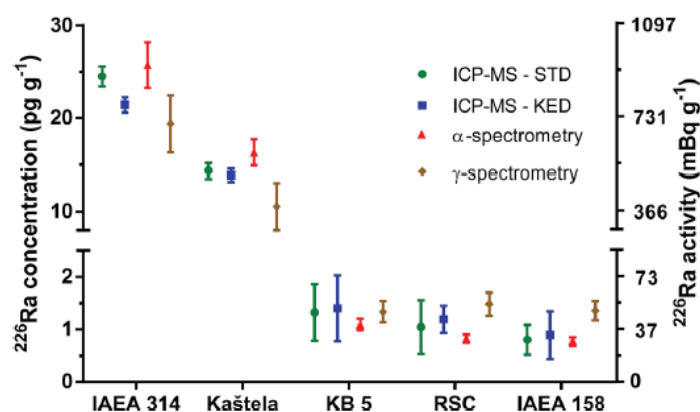
## I.6. Applications overview

The first application field involving the quantification of Ra and Cs isotopes by ICP-MS is related to radiological environmental monitoring. Legislations exist concerning Ra concentrations in drinking water but guidelines are slightly different from one agency to another. The World Health Organization (WHO) fixed a maximum permissible activity of 1 and 0.1  $\text{Bq L}^{-1}$  (27.4 and 0.01  $\text{pg L}^{-1}$ ) for  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$ , respectively [149]. The council directive 2013/51/Euratom recommended 0.5 and 0.2  $\text{Bq L}^{-1}$  (13.7 and 0.02  $\text{pg L}^{-1}$ ) for  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$ , respectively [150], and the United States Environmental Protection Agency (US EPA) established a maximum activity of 0.185  $\text{Bq L}^{-1}$  for combined  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  [151], which corresponds to 5.06 and 0.02  $\text{pg L}^{-1}$  for pure  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$ , respectively. Based on precautionary principle, these guidelines are often expanded to other matrices, both liquid and solid. There is no legislation regarding  $^{137}\text{Cs}$ , but the US EPA fixed a maximum contamination threshold for beta and photon emitters in drinking water corresponding to 4 millirem per year (0.04 mSv per year) [152].  $^{226}\text{Ra}$  concentration was for instance determined by ICP-MS in different kinds of environmental waters (e.g. surface or ground waters more or less charged in salts) in various parts of the world including Italy [96], United Kingdom [106], Germany [110], Canada [7,9,97], Central Asia [64], Japan [55], Korea [53,89], United Arab Emirates [13], Israel [109], Azerbaijan [59], North Sea [95], Pacific [108], and Antarctic [111]. The obtained values ranged from 0.0007 to 2.3  $\text{pg L}^{-1}$  for lake and river waters [7,9,55,64,97,109], from 0.08 to 446  $\text{pg L}^{-1}$  for well and ground waters [9,13,53,64,89,96,110], and from 0.037 to 0.18  $\text{pg L}^{-1}$  for ocean and sea waters [59,95,106,108,111], with significant variations worldwide as already reported by the International Atomic Energy Agency (IAEA) [2]. Strangely, determination of Cs isotopes by ICP-MS has been rarely carried out in liquid samples [38,40,74,103,105,144,145]. For solid samples,



additional sample preparation steps must be conducted before any purification and preconcentration procedure. Among them, the most crucial step consists in digesting the organic and/or mineral matrix to release analytes to the solution. In case of incomplete release, concentrations and isotopic ratios will be underestimated, thus efficiency of the method employed for this step must also be evaluated. Different digestion techniques have been employed in papers, including acid leaching digestion using concentrated acids/oxidizing agents (e.g.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  or  $\text{HF}$ ) [35–37,39,40,42,44,51,56,75,80–82,90,92,93,112,137,138], microwave-assisted acid digestion [12,41,88,89,93,112] or borate fusion [75,101,133]. As illustrated by **Table 6** and **Table 7**, in order to validate their method, many groups have analyzed various types of CRMs, sometimes not necessarily certified in activity for the target analyte. Only one group conducted an interlaboratory comparison as another approach for method validation. This was made with two other laboratories who measured  $^{226}\text{Ra}$  in 5 sediments using alpha or gamma spectrometry while themselves realized direct  $^{226}\text{Ra}$  analysis in digested sediments with an ICP-(CC)-Q-MS [42]. Two quantification approaches were assessed, namely analysis in the standard (STD) or in the Kinetic Energy Discrimination (KED) configuration, followed by subtraction of the apparent  $^{226}\text{Ra}$  concentration measured in matrix-matched solutions of each digested sediment sample to remove the contribution of polyatomic interferences. As shown in **Figure 5**, results obtained by all methods were in good agreement. However, it can be noticed that uncertainty provided by radiometric methods was higher for the two samples containing a high level of  $^{226}\text{Ra}$  whereas when considering samples with the lowest  $^{226}\text{Ra}$  concentrations, uncertainties were smaller for radiometric methods than for the ICP-MS approaches, highlighting the complementarity of methods.

As part of the measurement of uranium series nuclides, Scott *et al.* have brought a new database on  $^{226}\text{Ra}$  concentration and  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  isotopic ratio in several rock standards not certified in  $^{226}\text{Ra}$ , which could serve other studies [92]. It is also worth noting that CRMs are certified in concentration (e.g.  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , or  $^{137}\text{Cs}$ ), but no standard certified in isotopic ratio ( $^{226}/^{228}$ ,  $^{135}/^{137}$ ) are available at this time. Therefore, validation of methods developed for measurement of  $^{135}\text{Cs}$  or  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  were often made comparing values by another group who analyzed the same CRM with another method, and sometimes even with another detection technique.



**Figure 5.** Interlaboratory comparison of  $^{226}\text{Ra}$  content in 5 sediments using two ICP-MS configurations (STD mode and KED mode) and radiometric techniques (alpha and gamma spectrometry) [30].

Other application fields include the reconstitution of the history of a particular site, the identification of the origin of a contamination, or the study of ocean circulation. Copia *et al.* studied for instance the uranium and radium hydrogeochemical background in groundwater samples collected from the Gran Sasso aquifer (Italy) between 2008 and 2014, with the aim of investigating correlations between the measured concentrations and the seismic activity of the region [96]. An earthquake has effectively occurred in 2009 which is comprised across the time period of their study. Isotopic ratios were measured by SF-ICP-MS after applying an optimized sample preparation procedure [11]. The obtained results highlighted a rise of the  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  ratios measured in samples collected after the ground shaking, which was interpreted as a change in water–rock interaction processes. Taylor *et al.* measured ratios of the fission products  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in various samples contaminated by three different sources (soils and sediments from the Chernobyl exclusion zone, sludge from a nuclear waste storage facility in Canada, and sediments collected in Ottawa river), and thus demonstrated that  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  is an adequate indicator of radioactive contamination source [133]. In another example, the direct measurement of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  and  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  was achieved in rainwaters collected after the Fukushima accident using ICP-QQQ-MS and nitrous oxide as reaction gas [38]. The average measured value of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio over 6 rainwater samples was  $0.37 \pm 0.03$ , which do not match either with the isotopic signature of 1962 global fallout (2.7) nor with that of Chernobyl (0.46), thus indicating another contamination source.

**Table 6.** Data of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  measured by ICP-MS in various CRM certified or not in  $^{226}\text{Ra}$ .

CRM sample	CRM name	Certified value	Value(s) measured in article	Ref
River water	CER-05	Certificate not found	$^{226}\text{Ra}$ (mBq, 1SD): $43 \pm 2$ for 100 mL (n=3)	[51]
Seawater	CASS-6	Not certified in $^{226}\text{Ra}$	<LOD	[7]
Sediment	IAEA-314	$678 < ^{226}\text{Ra} \text{ (Bq kg}^{-1}\text{)} > 787$	$^{226}\text{Ra}$ (kBq $\text{kg}^{-1}$ , 1SD): $0.63 \pm 0.07$ (n=3)	[41]
Freshwater lake sediment	NIST SRM-4354	$^{226}\text{Ra}$ (mBq $\text{g}^{-1}$ ): 30	$^{226}\text{Ra}$ (mBq $\text{g}^{-1}$ , 2SD): $29.07 \pm 2.67$ (n=4)	[88]
			$^{226}\text{Ra}$ (pg $\text{g}^{-1}$ ): $0.75 \pm 0.05$ (n=2)	[12]
Ocean sediment	NIST SRM-4357	$^{226}\text{Ra}$ (mBq $\text{g}^{-1}$ , 2SD): $12.7 \pm 0.4$	$^{226}\text{Ra}$ (mBq $\text{g}^{-1}$ , 2SD): $12.7 \pm 0.4$ (n=4)	[88]
Soil	IAEA-448	$^{226}\text{Ra}$ (Bq $\text{kg}^{-1}$ ): 19054	$^{226}\text{Ra}$ (kBq $\text{kg}^{-1}$ , 1SD): $18.3 \pm 0.7$ (n=3)	[41]
Rock (Andesite)	AGV-2	Not certified in $^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ ): $631 (\pm 3.4\%, n=4)$ $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $0.981 (\pm 3.5\%, n=4)$	[92]
Rock (Basalt)	BCR-1	Not certified in $^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ ): $565 (\pm 1.8\%, n=8)$ $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $1.000 (\pm 2.6\%, n=8)$	[92]
Rock (Basalt)	BCR-2	Not certified in $^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ ): $566 (\pm 2.2\%, n=21)$ $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $0.993 (\pm 2.8\%, n=21)$	[92]
Rock (Basalt)	BHVO-2	Not certified in $^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ ): $162 (\pm 0.8\%, n=4)$ $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $1.102 (\pm 2.1\%, n=4)$	[92]
Rock (Basalt)	BIR-1	Not certified in $^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ ): $3.74$ (n=1) $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $1.021$ (n=1)	[92]
Rock (Basalt)	Kil1919	Certificate not found	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ , 2SD): $167.2 \pm 1.2$ (n=4) $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $1.1388 \pm 0.0010$ (n=3)	[82]
Rock (Basalt)	TML	Certificate not found	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ ): $3614 (\pm 2.9\%, n=41)$ $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $1.003 (\pm 3.2\%, n=41)$	[92]
			$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ , k=2): $79.8 \pm 1.9$ (n=3)	[93]
			$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ , 2SD): $3609 \pm 21$ (n=4) $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $1.0156 \pm 0.0032$ (n=5)	[82]
Rock (Diabase)	W-2	Not certified in $^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ ): $169 (\pm 2.1\%, n=6)$ $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $0.994 (\pm 3.4\%, n=6)$	[92]
Rock (Rhyolite)	AThO	Certificate not found	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ ): $846 (\pm 1.9\%, n=13)$ $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $0.999 (\pm 2.3\%, n=13)$	[92]
Rock (Rhyolite)	RGM-2	Not certified in $^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$ (fg $\text{g}^{-1}$ ): $1847 (\pm 0.5\%, n=3)$ $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ : $0.945 (\pm 1.0\%, n=3)$	[92]

CRM sample	CRM name	Certified value	Value(s) measured in article	Ref
Uranium ore	BL4a	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): $15.5 \pm 0.5$ (95% confidence interval)	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ , 2SD): $16.02 \pm 0.48$ (n=NA)	[93]
			$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{ng kg}^{-1}$ ): $380 \pm 63$ (n=4)	[81]
Uranium ore from Canada	BL-5	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): $857 \pm 38$ (95% confidence interval)	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{mBq}$ , 1SD): $215 \pm 5$ for 0.01 g (n=3) while the initial sample loaded activity was $214 \pm 10$	[51]
Uranium ore	DH-1a	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): $31.5 \pm 1.1$ (95% confidence interval)	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ , 2SD): $31.62 \pm 0.95$ (n=NA)	[93]
Uranium-Thorium ore	DL-1a	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): $1.40 \pm 0.04$ (95% confidence interval)	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{ng kg}^{-1}$ ): $33 \pm 7$ (n=5)	[81]
Uranium ore	UTS-1	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): 3.67	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ , 2SD): $3.86 \pm 0.12$ (n=NA)	[93]
Uranium ore	UTS-4	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): 38.6	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ , 2SD): $38.4 \pm 1.2$ (n=NA)	[93]
Spruce twigs	CLV-1	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): 0.7	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{ng kg}^{-1}$ ): $14 \pm 2$ (n=5)	[81]
Spruce needles	CLV-2	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): 0.038	< LOQ	[81]
			$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{mBq}$ , 1SD): $29 \pm 6$ for 1 g (n=3)	[51]
Fish tissue	IAEA-414	Not certified in $^{226}\text{Ra}$	$^{226}\text{Ra}$ ( $\text{mBq}$ , 1SD): $0.33 \pm 0.03$ for 0.2 g (n=3)	[51]

**Table 7.** Data of  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ , and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  measured by ICP-MS in various CRM certified in  $^{137}\text{Cs}$ .

CRM sample	CRM name	Certified value(s)	Value(s) measured in article	Ref
Irish seawater	IAEA-443	$^{137}\text{Cs}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ): $0.36 \pm 0.01$ (95% confidence interval) Reference date for decay correction: 2007-01-01	$^{137}\text{Cs}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ): $0.35 \pm 0.02$ (n=NA)	[103]
			$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : $1.28 \pm 0.19$ (n=2)	
Marine sediment from Irish Sea	IAEA-385	$^{137}\text{Cs}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ): $19.8 \pm 0.6$ (k=2) Reference date for decay correction: 2019-01-01	$^{135}\text{Cs}$ ( $\text{mBq kg}^{-1}$ , 1SD): $0.30 \pm 0.05$ (n=3)	[75]
			$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : $1.10 \pm 0.17$ (n=3) Decay corrected to January 2015.	
			$^{135}\text{Cs}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ): 0.0002 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (1SD): $0.518 \pm 0.152$ (n=1) Decay corrected to reference date	[35]
Freshwater lake sediment	NIST-4354	$^{137}\text{Cs}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): $5.92\text{E}-2$ ( $\pm 7$ , 95% confidence interval) Reference date for decay correction: 1986-02-14	$^{135}\text{Cs}$ ( $\text{pg g}^{-1}$ ): $0.007 \pm 0.002$ (n=3)	[102]
			$^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ : $4.07\text{E}-9$	
			$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : $1.21 \pm 0.14$ (n=3) Decay corrected to 2015-01-01	
Freshwater lake sediment	NIST-4354	$^{137}\text{Cs}$ ( $\text{Bq g}^{-1}$ ): $5.92\text{E}-2$ ( $\pm 7$ , 95% confidence interval) Reference date for decay correction: 1986-02-14	$^{137}\text{Cs}$ ( $\text{fg g}^{-1}$ ): $9.06 \pm 0.13$ in MS mode	[40]
			$^{137}\text{Cs}$ ( $\text{fg g}^{-1}$ ): $9.63 \pm 0.69$ in MS/MS mode	

CRM sample	CRM name	Certified value(s)	Value(s) measured in article	Ref
Soil from Russia	IAEA-375	454 < $^{134}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ) < 472	$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.30 ± 0.02 (n=3) Decay corrected to April 1986	[76]
		5200 < $^{137}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ) < 5360 Reference date for decay correction: 1991-12-31		$^{135}\text{Cs}$ (mBq kg <sup>-1</sup> , 1SD): 24.3 ± 1.6 (n=3) $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.30 ± 0.02 (n=3) Decay corrected to April 1986
			$^{135}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 0.021 ± 0.001 (n=1) $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (1SD): 0.480 ± 0.033 (n=1) Decay corrected to 2011-03-11	[35]
			$^{135}\text{Cs}$ (pg g <sup>-1</sup> ): 0.61 ± 0.02 (n=NA) $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (1SD): 0.571 ± 0.020 (n=NA) Decay corrected to 2011-03-11	[39]
			$^{137}\text{Cs}$ (fg g <sup>-1</sup> ): 965 ± 26 in MS mode $^{137}\text{Cs}$ (fg g <sup>-1</sup> ): 981 ± 78 in MS/MS mode	[40]
			$^{135}\text{Cs}$ (mBq g <sup>-1</sup> ): 0.023 ± 0.002 $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ : 6.39E-7 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.551 ± 0.045 Decay corrected to 2011-03-11	[37]
			$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.517 ± 0.045	[36]
		$^{137}\text{Cs}$ (mBq g <sup>-1</sup> ): 4.9 ± 0.5 (n=3) $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.50 ± 0.05 (n=3)	[133]	
Moss-soil	IAEA-447	$^{137}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 425 ± 10 (k=1) Date for decay correction: 2009-11-15	$^{135}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 0.008 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (1SD): 1.442 ± 0.222 (n=1) Decay corrected to reference date	[35]
Soil	IAEA-soil-6	51.43 < $^{137}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ) < 57.91 Reference date for decay correction: 1983-01-30	$^{135}\text{Cs}$ (pg g <sup>-1</sup> ): 0.021 ± 0.003 (n=2) $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ : 7.00E-9 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 2.58 ± 0.37 (n=2) Decay corrected to 2015-01-01	[102]
Soil	JSAC-0471	$^{134}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 85.3 ± 4.8 $^{137}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 115 ± 5 Reference date for decay correction: 2012-02-01	$^{135}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 0.0007 ± 0.0001 (n=1) $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (1SD): 0.453 ± 0.071 (n=1) Decay corrected to 2011-03-11	[35]
			$^{135}\text{Cs}$ (pg g <sup>-1</sup> ): 0.014 ± 0.001 (n=3) $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ : 1.77E-8 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.378 ± 0.023 (n=3) Decay corrected to 2011-03-11	[102]
Clover	IAEA-156	126 < $^{134}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ) < 138 254 < $^{137}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ) < 274 Reference date for decay correction: 1986-08-01	$^{135}\text{Cs}$ (pg g <sup>-1</sup> ): 0.023 ± 0.001 (n=3) $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ : 6.47E-7 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.541 ± 0.27 (n=3) Decay corrected to 2015-01-01	[102]
Spinach from Ukraine	IAEA-330	$^{137}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 1235 ± 35 (95% confidence interval) Reference date for decay correction: 2007-10-15	$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (2SD): 0.48 ± 0.024 (n=3) Decay corrected to 2009-03-11	[104]
			$^{135}\text{Cs}$ (mBq kg <sup>-1</sup> ): 8.12 ± 0.56 (n=1) $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.29 ± 0.02 (n=1) Decay corrected to April 1986	[75]
			$^{135}\text{Cs}$ (pg g <sup>-1</sup> ): 0.178 ± 0.010 (n=4) $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ : 1.13E-5 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.546 ± 0.31 (n=4) Decay corrected to 2015-01-01	[102]

CRM sample	CRM name	Certified value(s)	Value(s) measured in article	Ref
Grass from Ukraine	IAEA-372	$^{137}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 11320 ± 360 Reference date for decay correction: 2006-06-01	$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (2SD): 0.483 ± 0.031 (n=7) Decay corrected to 2009-03-11	[104]
Soybean	JSAC-0766	$^{134}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 190 ± 7.2 $^{137}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 345 ± 11 Reference date for decay correction: 2013-02-01	$^{135}\text{Cs}$ (pg g <sup>-1</sup> ): 0.039 ± 0.004 (n=4) $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ : 4.28E-7 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.353 ± 0.25 (n=4) Decay corrected to 2011-03-11	[102]
Mushroom	JSAC-0776	$^{134}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 225 ± 8 $^{137}\text{Cs}$ (Bq kg <sup>-1</sup> ): 533 ± 12 Reference date for decay correction: 2013-12-01	$^{135}\text{Cs}$ (pg g <sup>-1</sup> ): 0.067 ± 0.003 (n=3) $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ : 2.10E-7 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ : 0.378 ± 0.21 (n=3) Decay corrected to 2011-03-11	[102]

## I.7. Conclusion

Methods merging the latest progresses in SPE and in ICP-MS remain the best approaches to achieve measurement of Ra and Cs isotopes at ultra-trace levels. Development of sample preparation methods are however currently still conducted in the old-fashioned way, by optimizing one parameter at a time, which can be very time-consuming in view of the complexity of some procedures aforementioned, and most importantly, does not take into account that parameters are not necessarily independent. To gain in efficiency, new optimizations should be thought using design of experiments (e.g. factorial design), as this statistic tool proved to be very helpful in other application fields [153,154]. In the future, improvement of sorbent specificity as well as instrumental sensitivity (e.g. newer ion paths and sample introduction systems that for instance do not entail loss of 98% of the sample in the nebulization chamber) will also for sure open-up new application opportunities. The use of specific sorbents combined to the development of simpler extraction procedures should for instance favor miniaturization of the methods enabling to further improve the sensitivity while requiring both less sample amounts and phases [155,156]. This could boost the understanding of radium and cesium transfer pathways in the environment (e.g. soil to plants transfer through pore water, or accumulation in micro-organisms), research fields which are currently hampered by the lack of suitable methods for samples of both low volume and concentration. Increasing current set of data in these areas will serve to model dissemination of these radionuclides around contaminated sites which would also be valuable information and tool when making a diagnosis in view of former uranium mining sites rehabilitation. To manage to do this, emerging sorbents identified as the most promising in academic laboratories, and the technical know-how to prepare them, need to be exported to industry. In addition, a lack of CRM certified in isotopic ratios (226/228 and 135/137) has been highlighted by the community. In this regard, investment of laboratories making such kind of sources would bring significant benefits, especially to better evaluate and correct mass discrimination effect in ICP-MS, to

avoid in-house tracers preparation, and to facilitate comparison between methods with or without the same detection technique.

## **CHAPITRE II**

### **État de l'art sur les polymères à empreintes ioniques**





## Chapitre II – État de l'art sur les polymères à empreintes ioniques

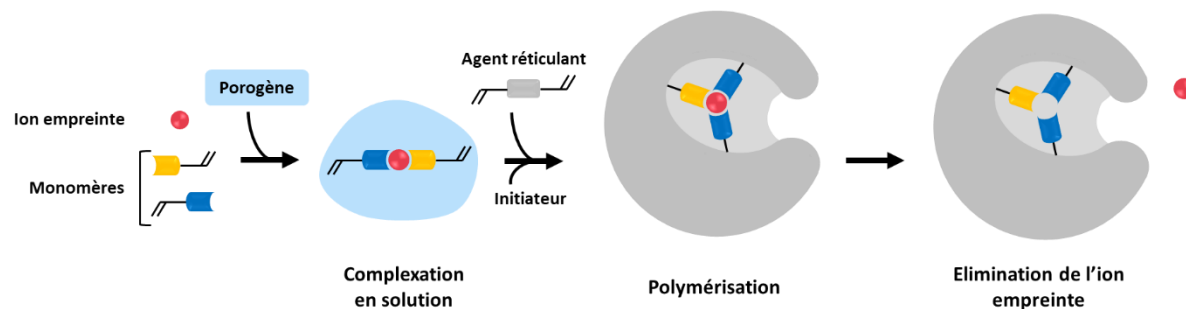
La revue présentée au chapitre précédent a souligné le besoin de développer des supports d'extraction plus spécifiques du radium et du césium pour éliminer les effets de matrice et simplifier les protocoles de traitement d'échantillon actuels qui sont souvent complexes et requièrent l'utilisation de plusieurs supports. Les protocoles apparaissent de ce fait chronophages et difficilement automatisables. Ces approches sont également mal adaptées au traitement d'échantillons ou extraits aqueux dont le volume est inférieur au millilitre et contenant de faibles activités en  $^{226}\text{Ra}$  et  $^{137}\text{Cs}$ . Seule une amélioration de la spécificité des supports combinée à leur miniaturisation permettrait de répondre aux besoins de telles applications. Pour répondre à la première partie de ce problème, nous nous sommes intéressés aux IIP. Ce chapitre est consacré à leur état de l'art.



## II.1. Généralités sur les IIP

### II.1.1. Principe de l'impression ionique

Les premiers IIP ont été synthétisés dans les années 70 pour l'adsorption d'ions métalliques [157], peu après l'apparition des premiers polymères à empreintes moléculaires (MIP) développés par Wulff, Sarhan et Klotz [158]. Contrairement à ces derniers, les IIP possèdent des cavités ou sites de reconnaissance spécifiques non pas d'une molécule mais d'un ion cible ou de plusieurs ions cibles analogues. De manière très simplifiée, leur synthèse présentée **Figure 6**, repose sur la formation initiale d'un complexe entre plusieurs molécules d'un ou plusieurs monomères de nature différente et un ion empreinte, dans un solvant. Puis, en présence d'un agent réticulant et d'un initiateur de polymérisation, les monomères polymérisent autour de l'ion empreinte, créant ainsi des cavités spécifiques, complémentaires à l'ion en termes de taille, forme et groupements complexants. L'ion empreinte est ensuite éliminé par lavage afin de libérer les cavités de la matrice polymérique. Les cavités libérées permettent alors de retenir sélectivement un ou des ions cibles analogues en présence d'autres ions interférents, par un mécanisme de reconnaissance ionique impliquant la dimension, la nature et la charge de l'ion. Ainsi, à la différence de macrocycles hyper fonctionnalisés dont la recherche du design idéal pour répondre au besoin de sélectivité fait appel à des synthèses complexes et onéreuses, les IIP ont l'avantage d'être peu coûteux car synthétisés facilement et rapidement, en privilégiant lorsque cela est possible l'utilisation de réactifs commercialisés. A l'exception des IIP synthétisés par voie sol-gel avec des réactifs de type organosilanes, les IIP synthétisés à partir de réactifs organiques présentent également une grande stabilité thermique et chimique même dans des conditions extrêmes (e.g. pH, solvant organique et température). Il est également à noter que les forces d'interaction entre les ions cibles et les groupements dans les cavités des IIP, lesquelles peuvent impliquer des liaisons métal-ligands, sont généralement plus fortes que celles existant entre les molécules cibles et les cavités des MIP où des interactions d'intensité plus faibles (liaisons hydrogène, forces de van der Waals) sont souvent les seules présentes [159]. Un polymère non imprimé (NIP) est le plus souvent synthétisé en parallèle pour jouer le rôle de polymère de contrôle afin d'évaluer la sélectivité de l'IIP (i.e. la différence de rétention entre l'IIP et le NIP). La spécificité de l'IIP est également évaluée en comparant la rétention du support pour l'ion cible avec celle d'autres ions.



**Figure 6.** Principe de la synthèse d'un IIP.

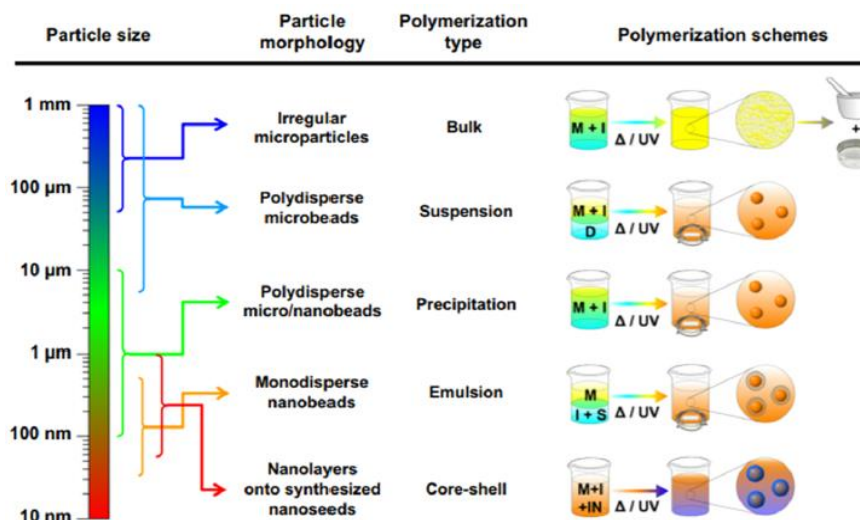
La synthèse des premiers IIP, ciblant les ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , remonte en 1976 [157], mais ce n'est que depuis une vingtaine d'années que l'intérêt pour ces matériaux est en plein essor. Plusieurs revues faisant l'état de l'art des méthodes de polymérisation [14,160–162] et des approches de synthèse [14,160,163], des méthodes de caractérisation et d'évaluation des performances des IIP [160,161] ainsi que des domaines d'application des IIP [162–165] ont notamment été publiées. Certaines ont ciblé uniquement les IIP dédiés aux anions [166], radionucléides [16], ou se sont attachées à répertorier les articles publiés sur les IIP par classes d'ions [14,15,159,165,167,168] en comparant la composition des polymères et leurs performances. Une revue récente s'est plus particulièrement focalisée sur les nouvelles stratégies de synthèse des IIP (e.g. utilisation de plusieurs empreintes) et sur la place de la simulation numérique comme outil de prédiction pour la synthèse des IIP [169]. Jusqu'à présent, ce type de support a fait l'objet d'études dans divers domaines analytiques, comme le traitement de l'échantillon (extraction sur phase solide (SPE)), la séparation (chromatographie, électrophorèse capillaire) ou les capteurs (électrodes sélectives, polymères sensibles à un stimuli, film d'IIP déposé à la surface d'un capteur) [159,167]. Cependant, l'application des IIP en tant que supports SPE utilisés en cartouches ou en mode dispersif (dSPE) reste la plus répandue. Dans ce dernier domaine, les IIP sont principalement développés pour le piégeage sélectif des métaux lourds, métaux de transition, terres-rares et actinides [167], à des fins potentielles de protection des écosystèmes (suivi d'une pollution ou dépollution) et de l'homme (applications biomédicales pour le traitement d'intoxications) ou de recyclage des ressources (cas des actinides, des métaux nobles et du lithium) [159]. Néanmoins, les supports décrits dans les articles et caractérisés en milieu modèle (eau ultra-pure ou tampons dopés) ne sont pas toujours évalués en milieu réel pour vérifier le maintien de leur efficacité avec une matrice complexe. De plus, ces caractérisations sont souvent réalisées en « batch » (dSPE) plutôt qu'en cartouches SPE, qui est pourtant le format d'utilisation principal des supports conventionnels disponibles dans le commerce. Enfin, à notre connaissance, il n'existe pas à ce jour d'IIP commerciaux, contrairement à leurs homologues MIP que

l'on trouve dans les catalogues de quelques sociétés telles que Affinisep ou Sigma et vendus respectivement sous le nom de AffiniMIP ou SupelMIP.

## II.1.2. Synthèse des IIP

### II.1.2.1. Méthodes de polymérisation

Les IIP sont principalement synthétisés en mettant en œuvre des réactions de polymérisation radicalaire et plus rarement *via* des réactions de polycondensation. Pour rappel, une réaction de polymérisation radicalaire, aussi appelée polymérisation en chaîne, s'effectue en trois étapes : amorçage, propagation et terminaison. Différentes méthodes de polymérisation existent (e.g. synthèse en bloc (ou en masse), précipitation, émulsion, suspension, impression de surface ou sol-gel) et sont généralement sélectionnées en fonction de la forme et de l'application souhaitée de l'IIP (monolithe, micro- ou nanoparticules, film, etc.). Les principes, avantages et inconvénients de ces méthodes ont été détaillés dans diverses revues [14,160,161,170]. La **Figure 7** présente les tailles de particules pouvant être obtenues en fonction des méthodes de polymérisation. L'accessibilité aux sites de reconnaissance, de même que l'élimination totale des ions empreintes ne sont pas toujours aisés lorsque les polymères sont synthétisés par des techniques de polymérisation en bloc, précipitation ou suspension [159,160]. L'impression de surface a été introduite afin de limiter ces problèmes. Cette méthode est basée sur le même principe que la technologie *core-shell*. Elle consiste à venir synthétiser une couche de polymère imprimé à la surface de microsphères pouvant être des particules de silice, des quantum dots, des nanoparticules magnétiques, etc. Dans le cadre de la présente étude, les IIP sont destinés à une application SPE et les polymères seront exclusivement synthétisés par voie radicalaire en bloc, méthode qui présente l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre mais qui nécessite cependant de passer par des étapes de broyage et tamisage afin d'obtenir des particules pouvant être mises en cartouche. Ces étapes, en plus d'être chronophages, conduisent à des particules de forme irrégulière, dont la distribution de taille est inhomogène, et à une perte importante du polymère sous forme de fines particules (>50 %) lors des étapes de broyage et tamisage [161].

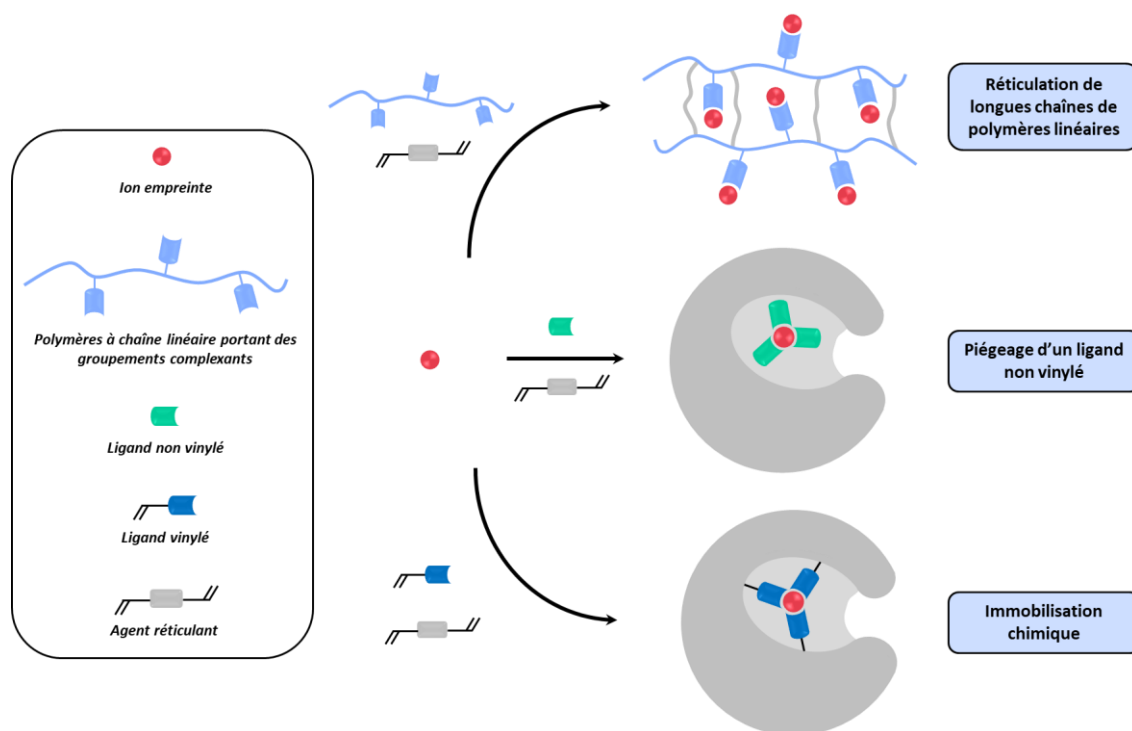


**Figure 7.** Méthodes de polymérisation. *M* : monomer, *I* : initiator, *D* : dispersing phase, *S* : surfactant, *IN* : insoluble nanoseeds [171].

### II.1.2.2. Approches de synthèse

Selon la manière dont les monomères sont incorporés au sein de la matrice polymérique, trois approches de synthèse sont envisageables (**Figure 8**) : (1) la réticulation de longues chaînes de polymères comportant des groupements fonctionnels complexant l'ion cible ; (2) le piégeage d'un ligand ne possédant pas de fonction vinyle dans la matrice polymérique lors de la polymérisation, en présence ou non d'un autre monomère complexant qui, lui, possède une fonction vinyle ; (3) l'immobilisation chimique, qui consiste à utiliser uniquement des monomères-ligands ayant des fonctions vinyle qui sont immobilisés de manière covalente dans la matrice polymérique par réaction avec l'agent réticulant. La première approche conduit généralement à des IIP peu sélectifs car il est difficile de former des cavités bien définies en utilisant ce type de ligand/agent réticulant. L'approche d'immobilisation chimique permet de disposer d'un choix relativement large de monomères vinyliques commerciaux possédant des groupements acides, basiques et/ou aromatiques, lesquels offrent un grand choix d'interactions qui donnent des cavités bien définies. Toutefois, ces interactions ne confèrent pas forcément une forte spécificité vis-à-vis d'un ion donné. C'est pourquoi, certains groupes utilisent des ligands plus spécifiques qu'ils fonctionnalisent eux-mêmes avec un groupement vinyle avant de procéder à la synthèse de l'IIP. Cette étape de fonctionnalisation peut cependant s'avérer longue et laborieuse et risque de modifier la réactivité du ligand. Si la structure intrinsèque du ligand ne permet pas l'introduction d'une fonction vinyle, celui-ci peut être introduit comme tel lors de la synthèse afin de mettre en œuvre une approche dite de piégeage. De par le choix illimité de ligands, le piégeage semble à première vue être la solution idéale pour concevoir un IIP sélectif. Ainsi, cette

approche a été privilégiée dans de nombreuses études et des analyses qualitatives (e.g. suivi en spectroscopie infrarouge de la présence d'une liaison caractéristique du ligand ou analyse thermogravimétrique de la température de décomposition du support avant et après élimination de l'ion empreinte [172,173]) ont affirmé qu'il n'y avait pas de perte du ligand piégé dans l'IIP. Cependant, lors d'une étude réalisée précédemment au laboratoire, portant sur deux IIP synthétisés avec  $\text{Nd}^{3+}$  comme ion empreinte et la 5,7-dichloroquinoline-8-ol (DCQ) comme ligand n'ayant pas de fonction vinyle, la perte du ligand a été quantifiée pour la première fois [174]. Ainsi, après plusieurs cycles d'élimination de l'ion empreinte avec HCl 6 M et dosage des surnageants par chromatographie en phase liquide haute performance couplée à un détecteur UV (HPLC-UV), des pertes de 17 et 22% ont été mesurées pour les IIP, et d'au moins 19 et 47% pour les NIP correspondants. Pour ces raisons, nous avons privilégié l'approche d'immobilisation chimique pour l'ensemble des IIP synthétisés durant ce travail de thèse.



**Figure 8.** Synthèse d'un IIP selon différentes approches.

### II.1.2.3. Choix des réactifs de synthèse

Le choix des réactifs et leur ratio utilisés pour la synthèse sont déterminants, afin d'optimiser la nature, le nombre et l'intensité des interactions au sein des cavités spécifiques finalement obtenues. En plus de jouer sur la sélectivité et la spécificité, certains de ces paramètres peuvent influencer sur la



perméabilité, la porosité, la surface spécifique, la capacité, la rigidité [15,160], mais aussi sur la durée de vie et les possibilités de réutilisation du support [161,175].

Comme pour les MIP, l'ion cible ou un ion analogue, de taille et propriétés physico-chimiques similaires, peuvent être utilisés comme ions empreintes. Comme il est parfois difficile d'éliminer complètement l'ion empreinte après la synthèse, l'utilisation d'un ion analogue permet alors d'éviter les biais de quantification liés au relargage de l'ion empreinte lors de l'utilisation ultérieure de l'IIP. Cette approche reste cependant très minoritaire dans la littérature des IIP. Un IIP a par exemple été synthétisé avec du Ni(II) pour extraire Cd(II) et Pb(II) de fruits de mer [176]. Il manque toutefois une comparaison de la spécificité du support pour le Ni(II) et ces ions dans cette étude. On retrouve plus fréquemment des IIP synthétisés à partir d'un ion cible mais permettant d'extraire une famille d'ion (e.g. IIP synthétisé à partir de Ni(II) pour le piégeage de Cu(II), Pb(II) et Zn(II) [177]; IIP synthétisé à partir de Nd(III) permettant d'extraire tous les lanthanides [178]). Le choix du ou des monomères est fonction de sa/leur capacité à former des interactions avec l'ion empreinte : électrostatiques,  $\pi$ -cation, transfert de charge entre un hétéroatome et l'ion métallique, etc.

L'agent réticulant permet de figer les cavités, assure la stabilité mécanique du polymère et participe à la génération d'une structure poreuse, laquelle dépend également du porogène et du ratio empreinte/monomère/agent réticulant/porogène [159,160]. Le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) et le divinylbenzène (DVB) sont de loin les agents réticulant les plus utilisés pour la synthèse d'IIP. Certains groupes préfèrent utiliser le DVB qui est moins polaire car il a de ce fait moins de chance d'interagir avec l'ion empreinte et le monomère [179], mais aussi de développer ensuite des interactions non spécifiques avec les ions cibles et interférents.

Enfin, le solvant de synthèse, ou porogène, doit permettre la solubilisation de l'ensemble des réactifs ainsi que la stabilisation du complexe monomère-ion empreinte tout en donnant un polymère poreux. Pour favoriser le développement d'interactions électrostatiques, un solvant faiblement dissociant, peu polaire et aprotique (e.g. dichlorométhane, acétonitrile), est généralement souhaité. Cependant, la solubilisation des sels n'est pas toujours possible dans ce type de solvant et peut s'avérer être un facteur limitant [167]. D'autres porogènes tels que l'eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le 2-méthoxyéthanol (éther monométhyle d'éthylène glycol, EGME) ou le méthanol peuvent alors être utilisés, seul ou en mélange.

L'azo(bis)isobutyronitrile (AIBN) et parfois les composés de la famille des peroxydes ou des persulfates sont utilisés comme initiateurs de polymérisation. La rupture homolytique de l'initiateur dépend de sa structure. Elle peut avoir lieu par décomposition thermique ou sous l'action de rayonnements lumineux ou ionisants. Il faut donc s'assurer que tous les réactifs de synthèse sont stables dans les conditions de polymérisation choisies.

En principe, le monomère est introduit en excès par rapport à l'ion empreinte pour augmenter leur probabilité d'interaction et surtout pour permettre l'obtention de cavités dès qu'une stœchiométrie d'au moins 1 ion cible pour 2 monomères est atteinte. L'agent réticulant doit quant à lui se trouver en large excès par rapport à l'ensemble des réactifs pour prévenir la coalescence de deux cavités et permettre une distribution homogène des cavités au sein du polymère. Comme pour les MIP, l'initiateur est généralement introduit en faible proportion (1% molaire par rapport au nombre de moles de doubles liaisons polymérisables [180]), afin de générer des radicaux et permettre d'amorcer la réaction de polymérisation.

Plusieurs stratégies ont été proposées pour optimiser la synthèse des polymères à empreintes moléculaires, lesquelles peuvent être étendues aux IIP. Selon Karim *et al.* [181], l'étape clé de la synthèse d'un MIP sélectif est la complexation en solution, qui est fonction de la nature du ou des monomère(s) ainsi que du ratio empreinte/monomère(s). Ceci est vrai si on fait l'hypothèse que la structure du complexe formé est préservée lors de la polymérisation. Le ratio empreinte-monomère impacte la stœchiométrie du complexe résultant ainsi que le nombre et la nature des sites d'interactions. Il détermine si l'ion empreinte est partiellement ou totalement complexé. Il est à noter qu'un trop grand excès de monomères pourrait être source d'interactions non spécifiques sur l'IIP une fois synthétisé. Plus le complexe formé est stable, plus les chances d'obtenir un IIP ayant des cavités de forte affinité et sélectivité seront importantes. Dans cette optique, connaître la stœchiométrie et les constantes de formation du complexe peut être un atout considérable. Des méthodes spectroscopiques (e.g. résonance magnétique nucléaire (RMN) [182,183], spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [184,185], spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-vis) [186,187], etc.) permettent d'obtenir ce type d'information. Des approches de simulations numériques ont également été mises en œuvre par certains groupes afin de sélectionner le monomère le plus approprié parmi une bibliothèque de monomères, en évaluant par exemple les énergies de liaison empreinte-monomères [188–190]. Cependant, cette dernière approche peine généralement à reproduire fidèlement le milieu de complexation, notamment lorsque le solvant de synthèse n'est pas pris en compte. L'utilisation de plans d'expérience et l'analyse multivariée peuvent aussi être combinés aux précédentes méthodes pour optimiser la sélection des paramètres de synthèse (e.g. réactifs, ratios, mode d'initiation, température, temps de polymérisation) [191]. Toutefois, la génération des données permettant d'effectuer le traitement statistique du plan d'expérience requiert généralement la mise en œuvre de nombreuses synthèses et procédures de caractérisation, soit un temps de manipulation considérable, d'autant plus lorsque les polymères sont synthétisés par polymérisation en masse.

### II.1.3. Caractérisation des IIP

#### II.1.3.1. Caractérisation de la sélectivité : batch versus SPE

Lorsque les IIP sont destinés à être utilisés comme supports d'extraction, la difficulté est de développer une procédure permettant l'extraction sélective de l'ion cible dans des échantillons réels. Pour cela, les propriétés d'extraction de l'IIP peuvent être comparées à celles du NIP, utilisé alors comme polymère de contrôle, afin de démontrer la contribution des cavités dans le procédé d'extraction. Ayant été synthétisé avec les mêmes monomères, le NIP peut aussi développer des interactions entre l'ion cible et les groupements fonctionnels présents à la surface du polymère, mais ces interactions ont la particularité d'être non-spécifiques car il n'y a pas eu d'étape de pré-organisation des monomères autour de l'ion empreinte. Elles seront donc d'une énergie plus faible que celles résultant des différentes interactions s'établissant entre l'ion cible et les groupements fonctionnels présents dans une cavité de l'IIP. Le NIP permet donc d'évaluer la proportion des interactions spécifiques et non spécifiques entre l'ion cible et l'IIP pour un protocole d'extraction donné. Néanmoins, cette comparaison peut dans la pratique être biaisée si l'IIP et le NIP possèdent des structures très différentes (e.g. taille des pores, surface spécifique). Ces paramètres peuvent en effet grandement jouer sur la diffusion des ions, le nombre de sites d'interaction et leur accessibilité. Cependant, bien qu'imparfaite, la comparaison IIP/NIP reste aujourd'hui la meilleure manière de démontrer la sélectivité d'une extraction avec un IIP.

Plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre pour mettre en évidence la présence de cavités et donc la sélectivité d'un IIP. Le support peut être caractérisé par étude de fixation en batch, en dispersant des particules du support solide dans une solution contenant l'ion cible et/ou des ions analogues et interférents. La solution est en générale agitée pour favoriser la mise en contact entre le support solide et les ions en solution, puis, laissée au repos jusqu'à atteindre l'équilibre de partage des ions entre la phase liquide et la phase solide. Dans la plupart des articles, aucune étape de lavage n'est réalisée pour réduire les interactions non-spécifiques. Une fois l'équilibre atteint, la solution est directement filtrée pour récupérer le support solide. Le surnageant est alors dosé afin de quantifier la proportion d'ions restés en solution, ou alors, le support est mis en contact avec une solution qui permet de désorber les ions et c'est la quantité d'ions désorbés qui est mesurée. Dans les deux cas, on peut calculer le rendement d'extraction  $R(\%)$ , la capacité  $q_e$  représentant la masse d'ions pouvant être fixée par unité de masse de support ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et le coefficient de distribution ou de partage  $K_d$  ( $\text{g L}^{-1}$ ), définis par les équations (1), (2) et (3). Une grande valeur du coefficient  $K_d$  est synonyme d'une

grande affinité du support pour l'ion considéré. De plus, la spécificité du support peut être mesurée *via* des expériences de compétition, en mettant le support en contact avec des mélanges de plusieurs ions (binaires ou non), puis en calculant les coefficients de sélectivité  $k$  et les coefficients de sélectivité relative  $k'$  (aussi parfois appelée facteur d'impression), exprimés par les équations (4) et (5). Ces coefficients permettent respectivement de comparer la spécificité de l'IIP pour différents ions et sa sélectivité vis-à-vis du NIP.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

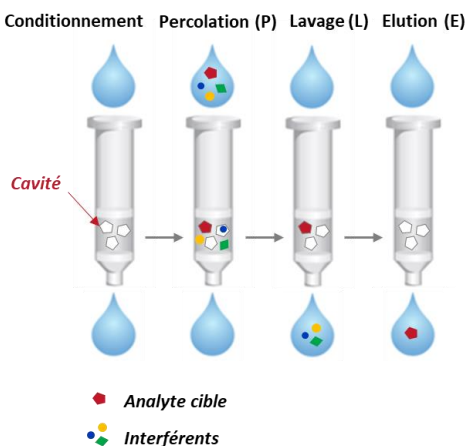
$$k = \frac{K_{d_{ion\ empreinte}}}{K_{d_{ion\ interférent}}} \quad (4)$$

$$k' = \frac{k_{IIP}}{k_{NIP}} \quad (5)$$

Où  $C_0$  et  $C_e$  sont les concentrations initiale et après équilibre de l'ion en solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  le volume de solution en contact avec le support solide (L) et  $m$  la masse de support utilisée pour l'extraction (g).

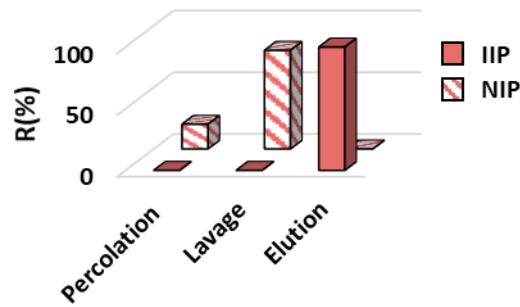
Une alternative consiste à mettre l'IIP en cartouche et à appliquer une procédure SPE afin de comparer les profils d'extraction de l'IIP et du NIP. Une SPE sur IIP comprend les mêmes étapes qu'une SPE sur support conventionnel (**Figure 9**) [192]. Le conditionnement consiste à mouiller le support de façon à activer les fonctions chimiques en surface du polymère. La percolation de l'échantillon doit ensuite permettre la fixation de l'ion cible sur le support. Une solution favorisant les interactions entre les monomères et l'ion cible, donc la rétention de cet ion, est généralement utilisée. Le lavage constitue ensuite une étape clé, dont l'objectif est d'utiliser une ou plusieurs solutions de force éluante croissante, afin de rompre les interactions non spécifiques qui peuvent exister en dehors des cavités, et entraîner ainsi l'éluion des ions interférents de l'IIP et également de l'ion cible du NIP. Enfin, l'éluion est réalisée avec une solution de force éluante suffisante pour rompre les interactions entre les groupements fonctionnels et les ions dans les cavités. Le dosage des ions présents dans les

différentes fractions issues de cette procédure permet d'évaluer les propriétés de rétention et de sélectivité du support.



**Figure 9.** Principe de l'extraction sur phase solide (SPE) sur polymères à empreintes.

Dans la littérature, la caractérisation des IIP se fait le plus souvent par extraction en batch. La SPE a cependant l'avantage d'être automatisable, rapide, de ne pas risquer de perdre du support entre chaque étape de la procédure d'extraction, de faciliter la réutilisation des IIP et de pouvoir mettre facilement en œuvre une étape de lavage. Cette technique est donc la plus adaptée pour la caractérisation des IIP et le développement de protocoles d'extraction sélectifs. Généralement, une étude préliminaire est réalisée dans des solutions pures dopées par l'ion d'intérêt, afin d'optimiser un premier protocole permettant une extraction sélective de celui-ci et de caractériser les paramètres clés du couple IIP/NIP : sélectivité, spécificité en présence d'ions interférents, capacité et volume de fin de fixation. Le protocole est ensuite mis en œuvre avec des échantillons réels et si besoin adapté, afin de prendre en compte l'effet des composés présents dans la matrice sur les interactions entre l'ion cible et l'IIP. Ainsi, si des cavités ont bien été formées sur le polymère imprimé lors de la synthèse, cette démarche expérimentale doit conduire au profil d'élution idéal présenté **Figure 10** : la totalité des ions cibles sont récupérés dans les fractions précédents l'élution sur le NIP tandis qu'ils sont retenus jusqu'à l'étape d'élution sur l'IIP, avec des rendements proches de 100%. Ce profil montre que les ions cibles sont uniquement retenus sur l'IIP par des interactions spécifiques développées dans les cavités.



**Figure 10.** Profil d'extraction idéal obtenu après optimisation de la procédure d'extraction sur un couple IIP/NIP.

### II.1.3.2. Autres types de caractérisations : morphologiques, cinétiques et thermodynamiques

Les caractéristiques morphologiques des polymères, telles que la forme et la taille des particules, la surface spécifique ou encore le volume et la taille des pores, peuvent apporter des informations supplémentaires sur leurs propriétés. La forme et la taille des particules sont couramment étudiées grâce à des techniques microscopiques : microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (TEM) [161,160,164]. Une image avant et après l'étape d'élimination de l'ion empreinte est souvent fournie dans les articles afin d'observer la rugosité de la surface de l'IIP et du NIP et déterminer si les conditions d'élimination des ions empreintes affectent leur structure [193,194]. Des mesures d'adsorption de diazote, aussi appelées méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET), donnent quant à elles accès aux valeurs de surfaces spécifiques et diamètres moyen des pores [161,160,164]. Ces mesures sont à mettre en corrélation avec les résultats des procédures SPE. En effet, si la surface spécifique est corrélée au nombre de cavités, un support doté d'une grande surface spécifique aura une capacité de rétention plus importante, et des grands pores faciliteront la diffusion des ions, rendant les sites de reconnaissance plus accessibles mais potentiellement moins nombreux.

Lorsque les IIP et NIP sont caractérisés en batch, des études cinétiques et thermodynamiques peuvent également être menées [160]. Le tracé des isothermes d'adsorption (capacité d'adsorption en fonction de la concentration en ion à l'équilibre dans la solution :  $q_e = f(C_e)$ ) et la modélisation des données expérimentales selon les isothermes modèles de Langmuir, Freundlich ou autres, permettent notamment de savoir si le processus d'adsorption est monocouche ou non, et si les sites d'adsorption sont homogènes ou hétérogènes. Il est aussi possible de déterminer si la cinétique d'adsorption des ions suit un modèle du premier ou second ordre, en mesurant la capacité d'adsorption du support en fonction du temps ( $q_e = f(t)$ ). Enfin, des expériences suivant l'adsorption en fonction de la température permettent d'accéder aux paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre  $\Delta G$ , l'entropie  $\Delta S$  et l'enthalpie  $\Delta H$ , lesquels renseignent respectivement, en fonction de leur signe, sur la

faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption, sur l'évolution de l'ordre au cours de ce processus, et sur la nature endo- ou exothermique de l'adsorption.

Ainsi, dans cette partie, ont été présentés le principe de synthèse des IIP, les domaines d'applications potentiels de ces supports, les méthodes de caractérisation possibles ainsi que les effets des paramètres de synthèse sur leurs performances. L'ensemble de ces connaissances a permis d'avoir un regard critique sur la littérature des IIP spécifiques au radium et au césium décrit dans la partie suivante et au moment de sélectionner les premières conditions de synthèse.

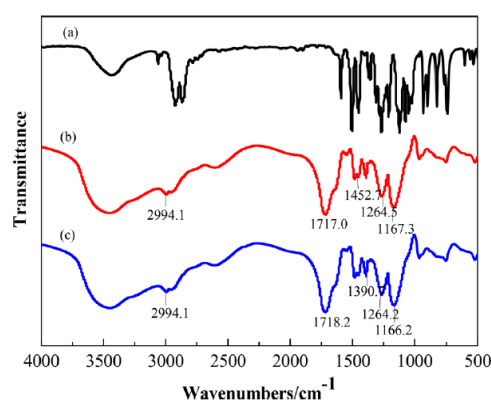
## II.2. Etat de l'art des IIP spécifiques de $\text{Cs}^+$ , $\text{Ra}^{2+}$ et ions analogues

L'étude bibliographique menée dans le cadre de cette thèse a été étendue aux IIP ciblant des ions alcalins et alcalino-terreux, familles de la classification périodique auxquelles appartiennent respectivement le césium et le radium. En effet, contrairement aux IIP ciblant des ions de métaux lourds tels que cuivre(II), cadmium(II), zinc(II), cobalt(II), argent(I) et plomb(II) qui ont largement été étudiés, la littérature sur les IIP ciblant des ions alcalins et alcalino-terreux est plus restreinte [131]. Il est d'une part plus difficile de former des composés avec des liaisons donneur/accepteur d'électron à partir de ces familles d'ions, en raison entre autres de leur faible densité de charge, faible électronégativité et de leur grand rayon ionique. D'autre part, l'intérêt et le nombre d'applications possibles pour ces ions restent relativement restreints comparés aux métaux lourds par exemple. Quelques équipes ont néanmoins développé des IIP pour ces deux familles d'ions. La section II.2.1 présente les conditions de synthèse des travaux correspondants et les sections II.2.2 et II.2.3 leurs résultats de caractérisation.

### II.2.1. Conditions de synthèse

Les supports imprimés décrits dans le **Tableau 8** sont principalement destinés à être utilisés pour faire de la SPE, ou intégrés dans des membranes ou des capteurs. Les trois types d'approches de synthèse sont représentées, avec une proportion d'approches par immobilisation chimique (36%) et par piégeage d'un ligand non vinylique (39%) légèrement plus importante que l'approche consistant à réticuler de longues chaînes de polymères possédant des groupements complexants (25%). Dans ce dernier cas, le chitosane, un polymère appartenant à la famille des polysaccharides, a été systématiquement utilisé.

Les synthèses réalisées par piégeage ont employé des agents chélatants macrocycliques, type éthers couronnes simples (12C4 [195,196], 18C6 [195,197] et 2-hydroxyméthyl-12C4 [198–200]) ou fonctionnalisés (DB24C8 [130], DB21C7 [201], B12C4 [193,202]), DC18C6 [203] et DB14C4 [194,204]) ou des cryptands (C222 [205]), connus pour leur aptitude à complexer l'ion ciblé. Seuls certains auteurs ont vérifié que l'agent chélatant avait bien été immobilisé au cours de la synthèse et était toujours présent après l'étape d'élimination des ions empreintes [193,195,202,204]. Dans ce but, les spectres FTIR du ligand et de l'IIP avant et après élimination des ions empreintes ont été comparés (**Figure 11**). Néanmoins, cette méthode reste qualitative : elle permet de confirmer la présence du ligand après l'étape d'élimination de l'ion empreinte (présence des bandes caractéristiques du ligand) mais pas de quantifier les pertes éventuelles de celui-ci. Le monomère vinylique introduit conjointement avec ces agents chélatants a presque toujours été l'acide méthacrylique (MAA).



**Figure 11.** Spectre FTIR du ligand B12C4 (a), du Rb(I)-IIP avant élimination des ions empreintes, et Rb(I)-IIP après élimination des ions empreintes (c) [202].

Lorsque l'approche d'immobilisation chimique a été mise en œuvre, des monomères types éthers couronnes ont également été utilisés, à la différence près qu'ils étaient dans ce cas fonctionnalisés avec un groupement vinyle (B15C5Am [206] et 2AM12C4 [207–210]), afin de pouvoir former des liaisons covalentes avec l'agent réticulant lors de la polymérisation. Ces monomères n'étant pas commercialisés, les auteurs ont donc réalisé eux-mêmes cette étape de fonctionnalisation avant la synthèse de l'IIP. Néanmoins, la substitution peut modifier la réactivité des éthers couronnes vis-à-vis des ions, comme cela a été montré par Ungaro *et al.* dans le cas de l'éther benzo-15-couronne-5 [211]. De plus, d'après ces derniers, les conclusions sur l'effet de la substitution pour un éther couronne donné ne peuvent être extrapolées à d'autres éthers couronne et il faut regarder au cas par cas. Néanmoins, dans les études employant des éthers couronnes mentionnées précédemment, les éthers couronnes ont été sélectionnés de sorte que la taille du cycle corresponde à la taille de l'ion mais les affinités de l'éther couronne simple *versus* fonctionnalisé n'ont jamais été comparées.



Concernant les méthodes de polymérisation, exception faite d'une synthèse réalisée par voie sol-gel [212] et de deux par électropolymérisation [199,213], la grande majorité des synthèses répertoriées a été réalisée par impression de surface et quelques-unes par précipitation ou polymérisation en masse. Il est à noter qu'il n'est pas étonnant d'observer une proportion plus importante d'IIP imprimés à la surface de particules (silice [129,214], silice magnétique [131,207,195,215,216], polymères [208], matériaux à base de carbone [194,198,200,204,217,218], etc.), de fil de titanate [132,219–221], de membranes [210,209,196] ou de plaque d'or [127], puisque cette technique améliore la diffusion des ions et l'accessibilité aux sites de reconnaissance. Les particules de silice magnétiques greffées d'une couche d'IIP ont l'avantage additionnel d'être facilement récupérables lorsque le support est utilisé en batch. Cependant, la masse de polymère imprimé est bien moindre et le nombre de cavités disponibles peut donc être plus faible.

Pour l'ensemble des synthèses, l'ion empreinte provient en général de sels de chlorures ou de nitrates, et l'ion cible est directement utilisé comme ion empreinte. Seul Xu *et al.* ont réalisé un IIP multi-empreintes afin d'extraire simultanément des ions lithium et rubidium [195]. Le monomère vinylique et l'agent réticulant les plus cités toutes approches de synthèses et méthodes de polymérisation confondues, sont respectivement le MAA et l'EGDMA. Les polymérisations se font principalement en solution aqueuse, dans l'acétonitrile, dans des mélanges méthanol/eau ou acétonitrile/DMSO. Excepté les synthèses par polymérisation en bloc qui requièrent de faibles volumes de solvant, toutes les autres techniques de polymérisation utilisent de grands volumes de solvant, ce qui facilite la solubilisation des sels. Sans considérer les articles qui emploient des éthers couronnes, les ratios empreinte/monomère(s)/agent réticulant les plus fréquemment utilisés lorsque l'approche d'immobilisation chimique a été mise en œuvre sont 1/4/20 [129,217], 1/4/16 [216] et 1/3/16 [222]. Le ratio 1/4/20 a également été le plus utilisé dans le cas des polymères à empreintes moléculaires [223]. De rares auteurs ont également étudié l'effet de certains paramètres de synthèse sur les performances du support imprimé, tels que la nature du monomère et du solvant [197,202], les ratios empreinte/monomère [127,193,197,202] et empreinte/agent réticulant [197,202], le temps de polymérisation [196], la nature du support sur lequel est greffé la couche de polymère [129], etc. Cependant, le seul groupe ayant employé une approche d'immobilisation chimique, approche qui sera privilégiée dans le cadre de cette étude, s'est uniquement concentré sur l'influence du support de greffage [129]. Les conclusions tirées ne nous intéressent donc pas directement puisque les IIP seront ici synthétisés en bloc et non par impression de surface.

A l'issue de la synthèse, l'élimination des ions empreintes a été faite en mettant en contact le support soit avec une solution d'acide concentrée, soit avec un complexant compétiteur comme l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA). Des concentrations de 0,5 à 6 M en acide chlorhydrique, de

0,01 à 3 M en acide nitrique et de 0,1 M en EDTA ont été utilisées dans les articles cités dans le **Tableau 8**.

Il est à noter qu'aucune étude sur la répétabilité des synthèses n'est mentionnée dans les travaux cités dans ce tableau. Or, comme l'ont montré les travaux sur les Ln(III)-IIP de Moussa *et al.* [224,174], les IIP synthétisés par approche de piégeage ne sont pas répétables puisque le ligand piégé peut être perdu en même temps que les ions au moment de l'élimination des ions empreintes et lors des procédures SPE.

**Tableau 8.** Conditions de synthèse des IIP répertoriés dans la littérature pour les ions alcalins et alcalino-terreux. Classement par famille chimique, proximité avec les ions ciblés et ordre chronologique de publication.

- : non présent ; NA : non disponible.

Ion(s) cible(s)	Application	Approche de synthèse (méthode de polymérisation)	Empreinte (E)	Ligands et/ou monomères (M)	Agent réticulant (AR)	Porogène	Initiateur (I)	Ratio E/M/AR (mmol d'E)	Ref
Cs(I)	dSPE	Rét. (impression de surface sur "tritanate whisker")	Cs(I) (CsCl)	CTS	KH-560	AcOH (0,1 M) 75 mL	-	1/0,04/70 (0,8)	[132]
Cs(I)	dSPE	Piég. (précipitation)	Cs(I) (CsNO <sub>3</sub> )	DB24C8, MAA	EGDMA	ACN/DMSO (2/1) 15 mL	AIBN	1/1-60/1200 (0,5)	[130]
Cs(I)	dSPE (+ SPE)	Im. (impression de surface sur particules de silice)	Cs(I) (CsCl)	MAA	EGDMA	MeOH/ACN (1/4) 25 mL	AIBN	1/4/20 (0,1)	[129]
Cs(I)	Capteur	Rét. (impression de surface par spin coating sur une plaque d'or)	Cs(I) (CsCl)	PAN	-	HFIP	-	1/4/- (NA)	[127]
Cs(I)	dSPE	Rét. (impression de surface sur des particules de silice magnétiques)	Cs(I) (CsCl)	carboxyméthyl CTS	glutaraldéhyde	eau 100 mL	-	NA (1,1)	[131]
Cs(I)	Capteur	Rét. (impression de surface sur des CN multiparois ayant des propriétés magnétiques et déposés sur une électrode en carbone vitreux)	Cs(I) (CsCl)	CTS	glutaraldéhyde	2% AcOH 150 mL	APS, sodium bisulfate	NA (2,4)	[218]
Rb(I)	dSPE	Piég. (précipitation)	Rb(I) (RbNO <sub>3</sub> )	DB21C7, MAA	EGDMA	ACN 20 mL	AIBN	1/1-8/30 (0,5)	[201]
Rb(I)	dSPE	Piég. (Bloc)	Rb(I) (RbCl)	B12C4, MAA	EGDMA	MeOH/ACN (1/2) 15 mL	AIBN	1/1-14,1/3,2 (1,0)	[202]
Rb(I)	dSPE	Piég. (Bloc)	Rb(I) (RbCl)	18C6, MAA	EGDMA	MeOH 15 mL	AIBN	1/1/17/2 (1,0)	[197]
K(I)	Hydrogel sensible à un stimuli pour la délivrance de substances, capteur	Im. (Bloc)	K(I) (KNO <sub>3</sub> )	B15C5Am, NIPAM	MBA	THF/eau (1/9) 4 mL	AIBN	1/0,6-5,6/0,11 (0,72)	[206]
K(I)	dSPE	Piég. (précipitation)	K(I) (KNO <sub>3</sub> )	DC18C6, MAA	EGDMA	ACN/DMSO (3/1) 20 mL	AIBN	1/1-10/100 (1,0)	[203]
K(I)	dSPE	Piég. (précipitation)	K(I) (KNO <sub>3</sub> )	C222, MAA	EGDMA	ACN 25 mL	AIBN	1/1-6/22,5 (0,2)	[205]
Li(I)	dSPE (+ SPE)	Im. (impression de surface sur des particules de silice magnétiques)	Li(I) (LiCl)	2AM12C4	EGDMA	MeOH/DMF (1/2) 60 mL	AIBN	1/1/5 (5,0)	[207]

Ion(s) cible(s)	Application	Approche de synthèse (méthode de polymérisation)	Empreinte (E)	Ligands et/ou monomères (M)	Agent réticulant (AR)	Porogène	Initiateur (I)	Ratio E/M/AR (mmol d'E)	Ref
Li(I)	dSPE	Im. (impression de surface sur des brosse polymères hydrophiles)	Li(I) (LiCl)	2AM12C4	EGDMA	MeOH/eau (4/1) 120 mL	AIBN	1/1/5 (1,5)	[208]
Li(I)	Membrane	Im. (impression de surface sur une membrane PVDF recouverte d'un film fin de pDA)	Li(I) (LiCl)	2AM12C4,	EGDMA	MeOH 60 mL	AIBN	1/0,7/0,07 (7,1)	[210]
Li(I)	dSPE	Piég. (précipitation)	Li(I) (LiClO <sub>4</sub> )	B12C4, AM	MBA	ACN 20 mL	AIBN	1/1-5/2,5 (0,2)	[193]
Li(I)	dSPE	Piég. (impression de surface sur CN)	Li(I) (LiNO <sub>3</sub> )	DB14C4, MAA	EGDMA	MeOH/DMF (1/2) 60 mL	AIBN	1/1-2/20 (1,0)	[194]
Li(I), Rb(I)	dSPE	Piég. (impression de surface sur des NP magnétiques)	Li(I), Rb(I) (LiCl, RbCl)	12C4, 18C6, MAA	EGDE	-	TBAB	1-1/1,1-1-9,2/1,3 (Li <sup>+</sup> : 0,4 ; Rb <sup>+</sup> : 0,5)	[195]
Li(I)	Membrane	Piég. (impression de surface sur une membrane en polyéthersulfone recouverte de pDA et SiO <sub>2</sub> )	Li(I) (LiCl)	12C4, MAA	EGDMA	ACN 60 mL	AIBN	1/1-5/20 (0,2)	[196]
Li(I)	Membrane	Im. (impression de surface sur une membrane PVDF recouverte de pDA et de NP d'Ag)	Li(I) (LiCl)	2AM12C4	EGDMA	MeOH 60 mL	AIBN	1/0,7/0,07 (7,1)	[209]
Li(I)	dSPE	Piég. (impression de surface sur M-C3N4)	Li(I) (LiNO <sub>3</sub> )	DB14C4, DHAB	EGDMA	MeOH/DMSO (4/1) 60 mL	AIBN	1/1-1/20 (1,0)	[204]
Li(I)	dSPE	Piég. (impression de surface sur des nanosphères de carbone magnétiques)	Li(I) (LiClO <sub>4</sub> )	2-hydroxyméthyl-12-couronne-4	EGDMA	DMF 20 mL	AIBN	1/1/10 (0,5)	[198]
Li(I)	Membrane	Piég. (électropolymérisation)	Li(I) (LiCl)	2-hydroxyméthyl-12-couronne-4	pyrrole	eau 20 mL	-	1/1/4 (0,01)	[199]
Li(I)	dSPE	Piég. (impression de surface sur de l'oxyde graphène ayant des propriétés magnétiques)	Li(I) (LiClO <sub>4</sub> )	2-hydroxyméthyl-12-couronne-4	EGDMA	DMF 20 mL	NA	1/1/10 (0,5)	[200]
Sr(II)	dSPE	Piég. (impression de surface sur des "tetratitanate whiskers")	Sr(II) (SrCl <sub>2</sub> )	CTS	KH-560	AcOH (0,2 M) 100 mL	AIBN	NA (2,9)	[219]
Sr(II)	dSPE	Im. (Sol-gel)	Sr(II) (SrCl <sub>2</sub> )	TSPA	-	eau 600 mL	-	1/0,5/- (720)	[212]
Sr(II)	dSPE	Rét. (impression de surface sur des "titanate whiskers")	Sr(II) (SrCl <sub>2</sub> )	CTS	GPTMS	AcOH (0,1 M)	-	NA (1,5)	[220]
Sr(II)	dSPE	Ret. (impression de surface sur de la palygorskite)	Sr(II) (SrCl <sub>2</sub> )	CTS	KH-560	AcOH (0,1 M) 160 mL	-	1/44,7/120 (1,5)	[225]

Ion(s) cible(s)	Application	Approche de synthèse (méthode de polymérisation)	Empreinte (E)	Ligands et/ou monomères (M)	Agent réticulant (AR)	Porogène	Initiateur (I)	Ratio E/M/AR (mmol d'E)	Ref
Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)	Capteur	Im. (électropolymérisation sur une surface en verre recouverte d'une couche d'Or)	Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) (NA)	DTT	Thioaniline	NA	-	NA	[213]
Sr(II)	dSPE	Im. (précipitation)	Sr(II) (Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	AFC	Aniline	eau (1 M HCl)	APS	NA	[226]
Sr(II)	dSPE	Rét. (impression de surface sur des particules de silice)	Sr(II) (Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	CTS	KH-560	AcOH (0,1 M) 160 mL	-	1/0,04/96 (1,9)	[214]
Sr(II)	dSPE	Im. (impression de surface sur de l'oxide de graphène)	Sr(II) (Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	MAA	EGDMA	MeOH/eau (1/1) 10 mL	AIBN	1/4/20 (0,1)	[217]
Sr(II)	dSPE (+ SPE)	Im. (impression de surface sur des particules de silice magnétiques)	Sr(II) (Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	NIPAM, MAA	MBA	MeOH/eau (4/1) 10 mL	AIBN	1/2-4/2 (1,0)	[215]
Sr(II)	dSPE (+ SPE)	Rét. (impression de surface sur des "tritanate whiskers")	Sr(II) (SrCl <sub>2</sub> )	CTS	KH-560	AcOH (0,1 M) 75 mL	-	1/0,04/72 (0,8)	[221]
Sr(II)	SPE	Im. (impression de surface sur des particules de silice magnétiques)	Sr(II) (Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	MAA	EGDMA	MeOH/eau (1/1) 20 mL	AIBN	1/4/16 (0,1)	[216]
Ca(II)	dSPE	Im. (Bloc)	Ca(II) (CaCl <sub>2</sub> )	VPOD	DVB	CHCl <sub>3</sub> 3 mL	AIBN	1/3/16 (0,7)	[222]

12C4 : Ether 12-couronne-4 ; 18C6 : Ether 18-couronne-6 ; 2AM12C4 : 2-(allyloxy)méthyl-12-couronne-4 ; ACN : Acétonitrile ; AcOH : Acide éthanoïque ; AFC : Condensat d'aniline formaldéhyde ; AIBN : 2,2'-azobisisobutyronitrile ; AM : Acrylamide ; APS : Persulfate d'ammonium ; B12C4 : Ether benzo-12-couronne-4 ; B15C5Am : Benzo-15-couronne-5-acrylamide ; C222 : Cryptand 222 ; CN : Nanotubes de carbone ; CTS : Chitosan ; DB14C4 : Ether dibenzo-14-couronne-4 ; DB21C7 : Ether dibenzo-21-couronne-7 ; DB24C8 : Ether dibenzo-24-couronne-8 ; DC18C6 : Dicyclohexyl 18C6 ; DHAB : 2,5-dicarboxyl-4-hydroxy azobenzène ; DMF : Diméthylformamide ; DMSO : Diméthylsulfoxyde ; dSPE : Extraction sur phase solide en milieu dispersif ; DTT : Dithiothréitol ; DVB : Divinylbenzène ; EGDE : Ethylène glycol diglycidyl éther ; EGDMA : Diméthacrylate d'éthylène glycol ; GPTMS : Glycidoxypropyltriméthoxysilane ; HFIP : 1,1,1,3,3,3-héxafluoro-2-propanol ; Im. : Immobilisation chimique ; KH-560 : 2,3-époxy-propoxy-propyltriméthoxysilane ; MAA : Acide méthacrylique ; MBA : N,N'-méthylène-bis-acrylamide ; M-C3N4 : Nitrure de carbone graphitique mésoporeux ; NIPAM : N-Isopropylacrylamide ; NP : Nanoparticules ; PAN : Polyacrylonitrile ; pDA : Polydopamine ; Piég. : Piégeage ; PVDF : Poly (fluorure de vinylidène) ; Ret. : Réticulation de longues chaînes de polymères linéaires possédant des groupements complexants ; SPE : Extraction sur phase solide ; TBAB : Bromure de tétrabutylammonium ; THF : Tétrahydrofurane ; TSPA : Bis(triméthoxysilylpropyl)amine ; VPOD : N,N'-Bis(4-vinylphényl)-3-oxapentanediamide.

### II.2.2. Optimisation du protocole d'extraction

Le **Tableau 9** présente les résultats de caractérisation des IIP pour les ions alcalins et alcalino-terreux répertoriés dans la littérature, mais uniquement pour ceux destinés à une application SPE. Excepté dans l'article de Liu *et al.* [216], les IIP ont principalement été caractérisés en batch. Une expérience en format cartouche est parfois aussi mentionnée dans certains articles, mais elle y est minoritaire.

**Tableau 9.** Caractérisation des IIP répertoriés dans la littérature pour les ions alcalins et alcalino-terreux destinés à une application SPE. Les grandeurs  $K_d$ ,  $k$ ,  $k'$  et capacité présentées dans ce tableau ont été définies dans la section II.1.3.1. Classement par famille chimique, proximité avec les ions ciblés et ordre chronologique de publication.

Ion(s) cible(s)	Caractérisation	Quantité de support	Échantillon réel <sup>a</sup>	Percolation	Lavage <sup>a</sup>	Élution	EF <sup>b</sup>	Rendement (%)			Capacité ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	Effets de matrice <sup>a</sup>	Réf
								* : mesure en batch PM : milieu pura RM : milieu réel	$K_d$ (IIP) / $K_d$ (NIP) <sup>a, c</sup> ( $\text{mL g}^{-1}$ sauf indication contraire)	$k$ (IIP) <sup>a, c</sup>			
Cs(I)	Batch	400 mg	Eaux usées, d'étang et de rivière et eaux usées industrielles	Echantillon pH 6 (50 mL), 2 h, 25°C	-	1 M HNO <sub>3</sub> (25 mL), 6 h, 50°C	2	IIP* (PM) : >90 (n=3)			IIP* (PM) : 248	NS avec des échantillons dopés	[132]
								IIP* (RM) : 98,6-101,2 (n=5) avec des échantillons dopés					
Cs(I)	Batch	50 mg	Eau souterraine, eau du robinet	Echantillon pH 9 (50 mL), 20 min	-	0,1 M HNO <sub>3</sub> (2 mL), 7 min	100 (V <sub>max</sub> : 200 mL)	IIP* (PM) : >95			IIP* (PM) : 377 NIP* (PM) : 115	NS avec des échantillons dopés	[130]
								IIP* (RM) : 96,9-98,1 (n=3) avec des échantillons dopés					
Cs(I)	Batch (+ cartouche)	10 mg  (100 mg, 150 x 10 mm)	-	Eau UP pH 6 (25 mL), agitation 10 min, équilibre 12 h	-	-	-	NA			IIP* (PM) : 410,4 NIP* (PM) : 222,9 IIP (PM) : 57,15	-	[129]
				(Eau UP pH 6, 1 mL min <sup>-1</sup> , 25°C)				IIP (PM) : >92					

Ion(s) cible(s)	Caractérisation	Quantité de support	Échantillon réel <sup>a</sup>	Percolation	Lavage <sup>a</sup>	Élution	EF <sup>b</sup>	Rendement (%)		K <sub>d</sub> (IIP) / K <sub>d</sub> (NIP) <sup>b,c</sup> (mL g <sup>-1</sup> sauf indication contraire)	k (IIP) <sup>b,c</sup>	k' <sup>b,c</sup>	Capacité (μmol g <sup>-1</sup> ) * : mesure en batch PM : milieu pur RM : milieu réel	Effets de matrice <sup>a</sup> NS : non significatif S : significatif	Réf
								* : mesure en batch PM : milieu pur RM : milieu réel							
Cs(I)	Batch	20 mg	Saumure de lac salé	Echantillon pH 6 (50 mL), 6 h, 25°C	Eau UP (1 mL)	1 M HCl (5 mL), 30 min	10	IIP* (PM) : 90,24 IIP* (RM) : 71,6	Cs(I) 372,2 / 342,8 Li(I) 15,4 / 348,6	/	/	/	IIP* (PM) : 272,0 IIP* (RM) : 34,5	S avec une eau réelle très chargée en sels	[131]
									Cs(I) 215,7 / 71,5 Na(I) 40,1 / 23	/	/	/			
									Cs(I) 262,9 / 145,2 K(I) 37,6 / 33,8	/	/	/			
									Cs(I) 82,8 / 41,4 Rb(I) 17,8 / 12,7	/	/	/			
Rb(I)	Batch	20 mg	Eau du robinet, eau de puits	Echantillon pH 9 (10 mL), 15 min	-	1 M HCl (4 mL), 20 min	100 (V <sub>max</sub> : 400 mL)	IIP* (PM) : >97 IIP* (RM) : 98,93-99,47 (n=3) avec des échantillons dopés	Rb(I) 18368 / 1020 Li(I) 320 / 542 Na(I) 430 / 620 K(I) 437 / 629 Cs(I) 532 / 726	/	/	/	IIP* (PM) : 63,1 NIP* (PM) : 36,5	NS avec des échantillons dopés	[201]
									Rb(I) 969 / 431 Li(I) 589 / 294	/	/	/			
									Rb(I) 951 / 862 Na(I) 630 / 624	/	/	/			
									Rb(I) 1593 / 1000 K(I) 648 / 900	/	/	/			
Rb(I)	Batch	10 mg	-	Eau UP pH 9 (20 mL)	-	-	-	NA	Rb(I) 1593 / 1000 K(I) 648 / 900	/	/	IIP* (PM) : 1519 NIP* (PM) : 1090	-	[202]	
									Rb(I) 1038 / 893 Cs(I) 958 / 979	/	/				/
									Rb(I) 1098 / 882 Ca(II) 702 / 685	/	/				/
Rb(I)	Batch	10 mg	-	Eau UP pH 9,8 (20 mL), 6 min	-	-	-	NA	Rb(I) 2,4 Li(I) 1,7	/	/	IIP* (PM) : 2493	-	[197]	
									Rb(I) 2,8 Na(I) 2,4	/	/				/
									Rb(I) 3,0 K(I) 2,4	/	/				



Ion(s) cible(s)	Caractérisation	Quantité de support	Échantillon réel <sup>a</sup>	Percolation	Lavage <sup>a</sup>	Élution	EF <sup>b</sup>	Rendement (%)			Capacité (μmol g <sup>-1</sup> )	Effets de matrice <sup>a</sup>	Réf	
								* : mesure en batch PM : milieu pur RM : milieu réel	K <sub>d</sub> (IIP) / K <sub>d</sub> (NIP) <sup>b,c</sup> (mL g <sup>-1</sup> sauf indication contraire)	k (IIP) <sup>b,c</sup>				k' <sup>b,c</sup>
K(I)	Batch	30 mg	Eau potable, minérale, souterraine, de rivière et du robinet	Echantillon pH 9 (100 mL), 30 min	-	0,5 M HNO <sub>3</sub> (5 mL), 5 min	60 (V <sub>max</sub> : 300 mL)	IIP* (PM) : >99 (n=NA) IIP* (RM) : 96,0-103,8 (n=3) avec des échantillons dopés	K(I) 999,0 / 528,6 Li(I) 3,2 / 42,3 Na(I) 5,1 / 65,5 Rb(I) 7,6 / 82,8 Cs(I) 9,8 / 91,1 Mg(II) 10,4 / 108,4 Ca(II) 12,8 / 98,9 Sr(II) 8,8 / 85,1	/ Li(I) 309,4 Na(I) 194,1 Rb(I) 130,3 Cs(I) 101,0 Mg(II) 95,2 Ca(II) 77,3 Sr(II) 112,5	/ Li(I) 24,8 Na(I) 24,0 Rb(I) 20,4 Cs(I) 17,4 Mg(II) 19,4 Ca(II) 14,6 Sr(II) 18,1	IIP* (PM) : 907 NIP* (PM) : 399	NS avec des échantillons dopés	[203]
K(I)	Batch	20 mg	Eau du robinet, vinaigre de pomme, légumes, tomate, banane	Echantillon pH 9 (10 mL), 10 min	-	1 M HNO <sub>3</sub> (5 mL), 12 min	120 (V <sub>max</sub> : 600 mL)	IIP* (PM) : >96 IIP* (RM) : 92,7-100,3 (n=NA) avec des échantillons dopés	K(I) 13657,1 / 636,4 Li(I) 54,9 / 123,1 Na(I) 1915,5 / 429,4 Rb(I) 130,9 / 181,2 Cs(I) 163,6 / 331,3	/ Li(I) 248,6 Na(I) 7,1 Rb(I) 104,3 Cs(I) 83,5	/ Li(I) 48,1 Na(I) 4,8 Rb(I) 29,7 Cs(I) 43,5	IIP* (PM) : 120 NIP* (PM) : 40	NS avec des échantillons dopés	[205]
Li(I)	Batch (+ cartouche)	50 mg (1,5 mL IIP, 60 x 15 mm)	Eaux usées	Eau UP pH 6 (50 mL), 10 min, 25°C Echantillon pH 9,2, 140 volumes de colonne, 1,0 m h <sup>-1</sup> )	-	0,5 M HCl, 2 h (0,5 M HCl, 2 volumes de colonne, 1,0 m h <sup>-1</sup> )	NA 70	IIP* (PM) : NA IIP (RM) : 89,9	-	/ Na(I) 50,9 K(I) 42,4 Cu(II) 22,5 Zn(II) 22,2	/ Na(I) 4,9 K(I) 4,1 Cu(II) 3,3 Zn(II) 3,0	IIP* (PM) : 586 NIP* (PM) : 250	-	[207]
Li(I)	Batch	30 mg	Eaux usées industrielles	Echantillon pH 6 (30 mL), 5 h	-	-	-	NA	<i>Unités NA</i>			IIP* (PM) : 720 NIP* (PM) : 432	-	[208]
Li(I)	Batch	20 mg	-	Eau UP pH 9 (20 mL), 30 min, 30°C	-	-	-	NA	-	/ Na(I) 5,34 K(I) 6,47 Cu(II) 23,05 Zn(II) 27,13	/ Na(I) 4,56 K(I) 4,27 Cd(II) 5,39 Cu(II) 4,35 Co(II) 4,32	IIP* (PM) : 1135 NIP* (PM) : 657	-	[193]
Li(I)	Batch	15 mg	-	Eau UP pH 6 (10 mL), 30 min, 25°C	-	1 M HNO <sub>3</sub> jusqu'à ce que la solution filtrée ne contienne plus de Li <sup>+</sup>	NA	NA	-	-	-	IIP* (PM) : 1362,56 NIP* (PM) : 748,98	-	[194]

Ion(s) cible(s)	Caractérisation	Quantité de support	Échantillon réel <sup>a</sup>	Percolation	Lavage <sup>a</sup>	Élution	EF <sup>b</sup>	Rendement (%) * : mesure en batch PM : milieu pur RM : milieu réel	K <sub>d</sub> (IIP) / K <sub>d</sub> (NIP) <sup>a, c</sup> (mL g <sup>-1</sup> sauf indication contraire)	k (IIP) <sup>a, c</sup>	k <sup>a, c</sup>	Capacité (μmol g <sup>-1</sup> ) * : mesure en batch PM : milieu pur RM : milieu réel	Effets de matrice <sup>a</sup> NS : non significatif S : significatif	Réf
Li(I), Rb(I)	Batch	10 mg	-	Eau UP pH 7 (10 mL)	-	-	-	NA	Li(I) 0,08 / 0,04 Na(I) 0,02 / 0,01 K(I) 0,02 / 0,01 Rb(I) 0,07 / 0,03 Mg(II) 0,02 / 0,02	Li(I) / Na(I) 4,722 K(I) 4,646 Mg(II) 4,366  Rb(I) / Na(I) 4,032 K(I) 3,967 Mg(II) 3,728	-	IIP* (PM, Li(I)) : 18 IIP* (PM, Rb(I)) : 1,1 NIP* (PM, Li(I)) : 12 NIP* (PM, Rb(I)) : 0,8	-	[195]
Li(I)	Batch	15 mg	-	Eau UP pH 7 (10 mL), 1h sous irradiation dans le visible (440 nm)	-	Eau UP sous irradiation dans l'UV (365 nm)	NA	NA	-	Mg(II) 7,9 / 5,14 Na(I) 14,03 / 7,06 K(I) 25,04 / 14,84	Mg(II) 1,54 Na(I) 1,98 K(I) 1,69	IIP* (PM) : 3280,5 NIP* (PM) : 777,2	-	[204]
Li(I)	Batch	5 mg	-	NA (10 mL)	-	-	-	IIP* (PM) : 97,27	Li(I) 1030 / 250 Na(I) 130 / 100 K(I) 180 / 130 Mg(II) 370 / 120	/ Na(I) 8,06 K(I) 5,72 Mg(II) 2,75	/ Na(I) 3,02 K(I) 2,86 Mg(II) 1,31	IIP* (PM) : 3207 NIP* (PM) : 1720	-	[198]
Li(I)	Batch	5 mg	-	Eau UP pH 6 (10 mL), 60 min	-	-	-	NA	Li(I) 2290 / 200 Na(I) 160 / 50 K(I) 190 / 80 Mg(II) 210 / 60	/ Na(I) 14,31 K(I) 12,05 Mg(II) 10,09	/ Na(I) 3,58 K(I) 4,82 Mg(II) 3,33	IIP* (PM) : 4501 NIP* (PM) : 2164	-	[200]
Sr(II)	Batch	150 mg	Eau de rivière, solution argileuse	Echantillon pH 1, agitation 20 min, repos 2 h	-	-	-	IIP* (PM) : 95 IIP* (RM) : 93,1-104,0 (n=5) avec des échantillons dopés	Sr(II) 111,01 / 28,13 Co(II) 16,18 / 15,46 Mg(II) 29,78 / 18,88 Zn(II) 26,34 / 21,19 Ce(II) 17,51 / 16,16	/ Co(II) 6,86 Mg(II) 3,73 Zn(II) 4,21 Ce(II) 6,34	/ Co(II) 3,77 Mg(II) 2,50 Zn(II) 3,18 Ce(II) 3,64	IIP* (PM) : 293,9 NIP* (PM) : 142,1	NS avec des échantillons dopés	[219]
Sr(II)	Batch	200 mg	-	Eau UP pH 7 (10 mL), 48 h, 20°C	-	-	-	NA	-	/ Ca(II) 1,5	-	IIP* (PM) : >450	-	[212]
Sr(II)	Batch	200 mg	-	Eau UP pH 0, agitation 10 min, repos 5 h	-	-	-	IIP* (PM) : 85	Sr(II) 5,75 / 0,16 Cs(II) 0,003 / 0,008	/ Cs(II) 1916,7	/ Cs(II) 95,8	IIP* (PM) : 91	-	[220]

Ion(s) cible(s)	Caractérisation	Quantité de support	Échantillon réel <sup>a</sup>	Percolation	Lavage <sup>a</sup>	Élution	EF <sup>b</sup>	Rendement (%) * : mesure en batch PM : milieu pur RM : milieu réel	K <sub>d</sub> (IIP) / K <sub>d</sub> (NIP) <sup>b,c</sup> (mL g <sup>-1</sup> sauf indication contraire)	k (IIP) <sup>b,c</sup>	k <sup>b,c</sup>	Capacité (μmol g <sup>-1</sup> ) * : mesure en batch PM : milieu pur RM : milieu réel	Effets de matrice <sup>a</sup> NS : non significatif S : significatif	Réf
Sr(II)	Batch	100 mg	-	Eau UP pH 0 (50 mL), agitation 8 min, repos 1 h	-	-	-	IIP* (PM) : 99,33 (n=NA) NIP* (PM) : 53,30 (n=NA)	Unités en mg g <sup>-1</sup> Sr(II) 1,36 / 0,02 Ba(II) 0,35 / 0,034 Co(II) 0,61 / 0,035 Cs(I) 0,16 / 0,03 Ni(II) 0,61 / 0,03 Pb(II) 0,49 / 0,03 Zn(II) 0,41 / 0,03 Fe(III) 0,51 / 0,05	/ Ba(II) 3,93 Co(II) 2,21 Cs(I) 8,52 Ni(II) 2,23 Pb(II) 2,78 Zn(II) 3,33 Fe(III) 2,66	/ Ba(II) 5,88 Co(II) 3,39 Cs(I) 12,9 Ni(II) 3,46 Pb(II) 3,85 Zn(II) 5,00 Fe(III) 6,19	IIP* (PM, 45°C) : 668 NIP* (PM, 45°C) : 56	-	[225]
Sr(II)	Batch	50 mg	Eau du robinet	Eau UP pH 8 (25 mL), 3 h, 25°C	-	0,5 M HNO <sub>3</sub> (10 mL)	2,5	IIP* (PM) : 87 IIP* (RM) : 68,9-88,4 (n=3)	-	-	-	IIP* (PM) : 221	-	[226]
Sr(II)	Batch	20 mg	-	Eau UP pH 6, 12 h, 25°C	-	-	-	NA	Sr(II) 791,2 / 95,8 Cu(II) 437,7 / 363,9 Sr(II) 951,4 / 356,5 Co(II) 159,8 / 149,3 Sr(II) 838,7 / 64,9 Zn(II) 128,9 / 139,3 Sr(II) 863,9 / 108,3 Ag(I) 640,7 / 585,1	/ Cu(II) 1,81 Co(II) 5,95 Zn(II) 6,51 Ag(I) 1,35	/ Cu(II) 6,96 Co(II) 2,49 Zn(II) 13,85 Ag(I) 7,11	IIP* (PM, 45°C) : 691,7 NIP* (PM, 45°C) : 198,1	-	[214]
Sr(II)	Batch	50 mg	Eau de rivière	Echantillon pH 6 (25 mL), 4 h, 25°C	-	2 M HCl (10 mL), 12 h	2,5	IIP* (PM) : NA IIP* (RM) : 99,77-100,44 (n=5) avec des échantillons dopés	Sr(II) 1327,3 / 244,1 Co(II) 520,2 / 1017,9 Cu(II) 796,1 / 1588,9 Ce(III) 617,8 / 1420,2 Ca(II) 335,3 / 410,4 Zn(II) 560,9 / 642,0	/ Co(II) 2,55 Cu(II) 1,67 Ce(III) 2,15 Ca(II) 3,96 Zn(II) 2,37	/ Co(II) 10,64 Cu(II) 10,85 Ce(III) 12,50 Ca(II) 6,66 Zn(II) 6,22	IIP* (PM) : 1655 NIP* (PM) : 411	-	[217]
Sr(II)	Batch (+ cartouche)	10 mg  (100 mg, 300 x 15 mm)	-	Eau UP pH 6,5 (25 mL), agitation 10 min, équilibrage 12 h, 25°C  (1,5 mL min <sup>-1</sup> )	-	-	-	NA  NA	Sr(II) 2450 / 277,4 Ca(II) 281,1 / 272,5 Ba(II) 218,9 / 241,6 Pb(II) 505,6 / 371,7 Ag(I) 351,7 / 399,9 Co(II) 184,1 / 234,9	/ Ca(II) 8,7 Ba(II) 11,2 Pb(II) 4,9 Ag(I) 7,0 Co(II) 13,3	/ Ca(II) 8,6 Ba(II) 9,7 Pb(II) 6,5 Ag(I) 10,0 Co(II) 11,3	IIP* (PM, 35°C) : 1016  IIP (PM) : 41,5 NIP (PM) : 24,6	-	[215]

Ion(s) cible(s)	Caractérisation	Quantité de support	Échantillon réel <sup>a</sup>	Percolation	Lavage <sup>a</sup>	Élution	EF <sup>b</sup>	Rendement (%) * : mesure en batch PM : milieu pur RM : milieu réel	K <sub>d</sub> (IIP) / K <sub>d</sub> (NIP) <sup>b,c</sup> (mL g <sup>-1</sup> sauf indication contraire)	k (IIP) <sup>b,c</sup>	k' <sup>b,c</sup>	Capacité (μmol g <sup>-1</sup> ) * : mesure en batch PM : milieu pur RM : milieu réel	Effets de matrice <sup>a</sup> NS : non significatif S : significatif	Réf
Sr(II)	Batch (+ cartouche)	400 mg	Eaux usées, d'étang, eaux usées industrielles	Echantillon pH 7 (50 mL), 2,5 h, 25°C	-	1 M HNO <sub>3</sub> (25 mL), 6 h, 25°C	2	IIP* (PM) : 93,75 (n=3)  IIP* (RM) : 100,9-110,4 (n=5) avec des échantillons dopés	<i>Unités NA</i> Sr(II) 11,7 / 2,7 Pb(II) 9,5 / 5,6 Ce(III) 6,3 / 4,1 Zn(II) 3,9 / 2,5 Cs(I) 1,2 / 1,0 Ba(II) 519,0 / 2,0 Co(II) 419,0 / 1,9 Ni(II) 384,0 / 1,1	/	/	IIP* (PM) : 372	NS avec des échantillons dopés	[221]
		(400 mg, 5 mm i.d.)		(Eau UP pH 7 (50 mL), 1,5 mL min <sup>-1</sup> )		-	NA			Pb(II) 1,2 Ce(III) 1,8 Zn(II) 3,0 Cs(I) 9,9 Ba(II) 22,4 Co(II) 27,8 Ni(II) 30,4	Pb(II) 2,5 Ce(III) 2,7 Zn(II) 2,7 Cs(I) 3,7 Ba(II) 16,7 Co(II) 19,6 Ni(II) 11,9			
Sr(II)	cartouche	50 mg, 100 x 10 mm	-	Eau UP pH 6, 1 mL min <sup>-1</sup> , 35°C	-	0,05 M EDTA (42 mL pour une efficacité de désorption maximale)	NA	NA	-	-	-	IIP (PM) : 250,1	-	[216]
Ca(II)	Batch	50 mg	-	MeOH/eau (1/1) (1 mL), 36 h, 25°C	-	-	-	NA	-	-	-	IIP* (PM) : 5689	-	[222]

EDTA : Acide éthylènediaminetétraacétique ; EF : Facteur d'enrichissement théorique (si R=100%) ; i.d. : Diamètre interne ; IIP : Polymère à empreintes ioniques ; M : Monomère ; NA : Non disponible ; NIP : Polymère non imprimé ; UP : Ultrapure ; UV : Ultraviolet ; V<sub>max</sub> : Volume optimal d'eau UP dopée pouvant être mis en contact avec le support sans entraîner une chute du rendement d'extraction dans les conditions données.

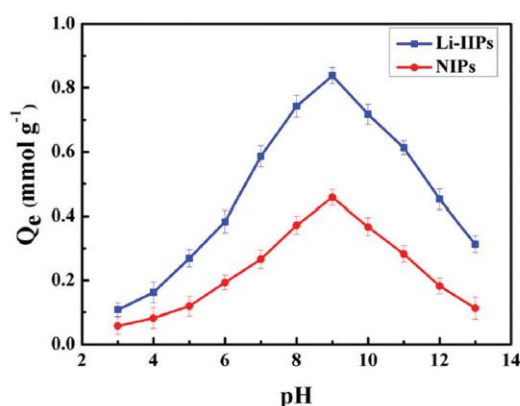
<sup>a</sup> : Dans les colonnes échantillon réel, lavage, K<sub>d</sub>, k, k', et effets de matrice : "-" est noté lorsque le paramètre n'était pas étudié dans l'article.

<sup>b</sup> : Dans la colonne EF : "-" est noté lorsqu'aucune élution n'est réalisée et qu'il n'y a donc pas lieu de calculer un facteur d'enrichissement ; "NA" est noté lorsqu'il y a une étape d'élution mais que l'EF n'est pas précisé dans l'article ou bien non calculable avec les informations disponibles dans l'article.

<sup>c</sup> : Dans certains articles, plusieurs mélanges ont été testés.

### II.2.2.1. Étape de percolation : optimisation du pH

L'une des étapes clé lors du développement d'une procédure SPE consiste à optimiser le pH de la solution percolée favorisant la rétention des ions. En effet, des milieux basiques peuvent induire la formation d'hydroxyde avec l'ion ciblé alors que des milieux acides génèrent la présence de nombreux cations compétiteurs  $H^+$ . De plus, lorsque les monomères possèdent des propriétés acido-basiques, le pH a aussi un impact sur les interactions entre l'IIP et les ions. La connaissance du pKa des monomères utilisés lors de la synthèse, ou à défaut, des groupements fonctionnels présents, permet alors de prévoir dans quelle gamme de pH sont favorisées les interactions électrostatiques attractives entre monomères et ions. La réaction de polymérisation est cependant susceptible de faire varier le pKa initial des monomères. La plupart du temps, la valeur de pH sélectionnée est celle qui permet d'avoir une forte rétention des ions sur l'IIP mais sans prendre en compte l'importante contribution des interactions non spécifiques observées pour ce même pH au niveau du NIP. Afin de sélectionner le pH d'adsorption optimal, des auteurs ont évalué la capacité du couple IIP/NIP ou le rendement d'extraction pour différentes valeurs de pH comme en témoigne les résultats présentés **Figure 12** obtenus par des mesures en batch. Dans l'idéal, le choix du pH d'adsorption devrait être un compromis entre obtenir un rendement d'extraction élevé sur l'IIP, tout en promouvant les interactions spécifiques, c'est-à-dire une plus grande différence de rétention sur l'IIP que sur le NIP. Un pH de 9 correspond à cette situation sur la **Figure 12** et aux conditions d'adsorption optimales retenues par les auteurs. Puisque la plupart des synthèses utilisent le monomère MAA, les percolations ont en grande majorité été réalisées à pH neutre (6-7) ou légèrement alcalin (8-9), pour entraîner l'ionisation des groupements carboxyle sous forme de carboxylate et ainsi favoriser la rétention des cations par interactions électrostatiques.



**Figure 12.** Effet du pH sur la capacité d'adsorption d'un Li(I)-IIP et son NIP déterminé par mesures en batch [193].

### II.2.2.2. Étape de lavage : élimination des interactions non spécifiques

Peu importe la méthode de caractérisation (batch ou SPE), l'étape de lavage entre la percolation et l'élution des ions est cruciale, puisqu'elle peut permettre d'éliminer les ions cibles et interférents retenus par interactions non spécifiques sur l'IIP, et donc également de désorber les ions cibles et les ions interférents du NIP. L'utilisation de solutions de lavage adaptées (nature et volume) doit permettre de rompre les interactions non spécifiques, tout en conservant la rétention des ions cibles dans les cavités de l'IIP. Ceci contribue à purifier l'extrait et à obtenir de meilleurs résultats lors de l'analyse instrumentale en limitant les effets de matrice. Cependant, excepté dans l'article de Yang *et al.* [131], aucun des auteurs n'effectue d'étape de lavage. Yang *et al.* ont par ailleurs réalisé un lavage avec 1 mL d'eau distillée mais n'ont pas pour autant optimisé la composition de cette solution de lavage afin de supprimer les interactions non spécifiques sur l'IIP.

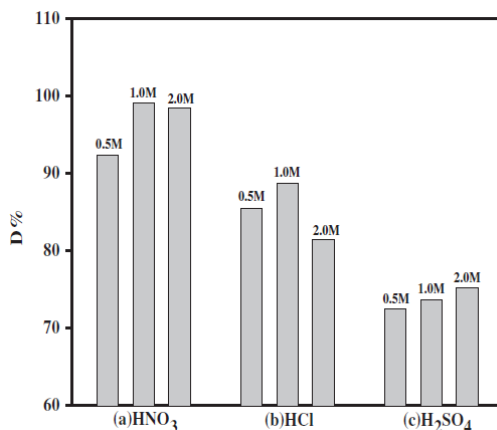
### II.2.2.3. Étape d'élution : optimisation des conditions de désorption

En batch, une étape de désorption n'est pas toujours réalisée. Dans ce cas, les calculs de rendements sont basés sur la seule étape d'adsorption. Lorsqu'elle est mise en œuvre, des solutions acides à base d'acide chlorhydrique ou nitrique sont généralement utilisées. Une comparaison des performances de plusieurs acides et/ou différentes concentrations en acide a été réalisée par certains auteurs [130,131,201,203,205,217,221], mais l'optimisation du volume n'est presque jamais mentionnée. Zhang *et al.* [221] ont expérimenté la désorption d'ions  $\text{Sr}^{2+}$  sur un Sr(II)-IIP avec trois acides ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), à trois concentrations différentes (0,5, 1 et 2 M). Pour 0,4 g d'IIP, 25 mL d'acide nitrique 1 M ont permis d'obtenir un taux de désorption de 99% (**Figure 13**), mais on peut penser qu'une augmentation du volume de la solution d'élution aurait pu améliorer les rendements dans les autres cas. L'absence de données de répétabilité ne permet néanmoins pas de confirmer à ce stade si les différences observées entre les différents milieux  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$  sont significatives.

Liu *et al.* [216], qui ont caractérisé leur support en format colonne, ont quant à eux utilisé 0,05 M d'EDTA et étudié l'influence du volume d'éluant sur les rendements de désorption : pour 0,05 g d'IIP, 42 mL de solution ont été nécessaires pour atteindre 99,2% d'ions désorbés, soit un volume d'éluant considérable comparé aux 2 à 3 mL d'éluant qui sont habituellement utilisés au laboratoire avec 30 mg de support [174,178].

Dans le cas des IIP photosensibles synthétisés par Huang *et al.* [204], le mécanisme d'adsorption-désorption est régi par la lumière, l'adsorption se fait dans le visible (440 nm) tandis que la désorption a lieu sous irradiations UV (365 nm). En effet, les monomères utilisés sont un éther couronne et un dérivé de l'azobenzène. Ce dernier s'isomérisse de la conformation cis vers la conformation trans (ou

inversement) en fonction de la longueur d'onde d'irradiation, ce qui affecte la configuration de l'éther couronne et conduit au piégeage ou à la libération des ions.



**Figure 13.** Pourcentage d'ions désorbés (*i.e.* quantité d'ions désorbés dans le milieu d'éluion considéré/quantité d'ions adsorbés sur le support) des ions Sr<sup>2+</sup> sur un Sr(II)-IIP en fonction de différentes concentrations en HNO<sub>3</sub>, HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [221].

#### II.2.2.4. Effets des paramètres cinétiques et thermodynamiques

Le temps d'équilibre en batch ou le débit en SPE peuvent avoir un effet sur les rendements d'extraction lorsque la cinétique d'échange d'ions est lente. La température, paramètre thermodynamique, peut aussi influencer sur la diffusion des ions et ainsi induire une fixation plus rapide des ions sur le support et donc une plus grande quantité d'ions fixés pour une même durée d'exposition.

Afin de voir l'influence de la température sur les propriétés d'adsorption d'un Cs(I)-IIP et son NIP, Meng *et al.* [129] ont réalisé des expériences en batch à 25, 35 et 45°C, et ont effectué le tracé des isothermes d'adsorption. D'après la **Figure 14**, la quantité d'ions adsorbés sur le Cs(I)-IIP et son NIP augmente plus vite avec la température, montrant que le processus d'adsorption est endothermique. Ceci concorde avec les valeurs d'enthalpie calculées : respectivement de 32,749 kJ mol<sup>-1</sup> pour le Cs(I)-IIP et de 19,873 kJ mol<sup>-1</sup> pour le NIP. Cependant, la température ne devrait pas influencer la valeur de capacité atteinte au niveau du plateau de saturation, *i.e.* le nombre de cavités disponibles (excepté dans le cas minoritaire d'un IIP thermosensible). On peut donc se demander si l'équilibre était bien atteint (10 min d'agitation suivis de 12 h d'équilibrage indiqués dans l'article). L'effet de la température ainsi que du débit a également été évalué à partir d'expériences en colonne. D'après la **Figure 15** (a), lorsque la température augmente, la diffusion des ions est plus rapide et le support est plus rapidement saturé. Lorsque le débit augmente, la saturation est plus rapide (**Figure 15** (b)), cependant, les ions n'ont pas le temps de diffuser et d'établir des interactions avec le support et leur adsorption diminue (6,691 mg g<sup>-1</sup> à 1 mL min<sup>-1</sup> *versus* 3,234 mg g<sup>-1</sup> à 3 mL min<sup>-1</sup> d'après le modèle théorique de Thomas).

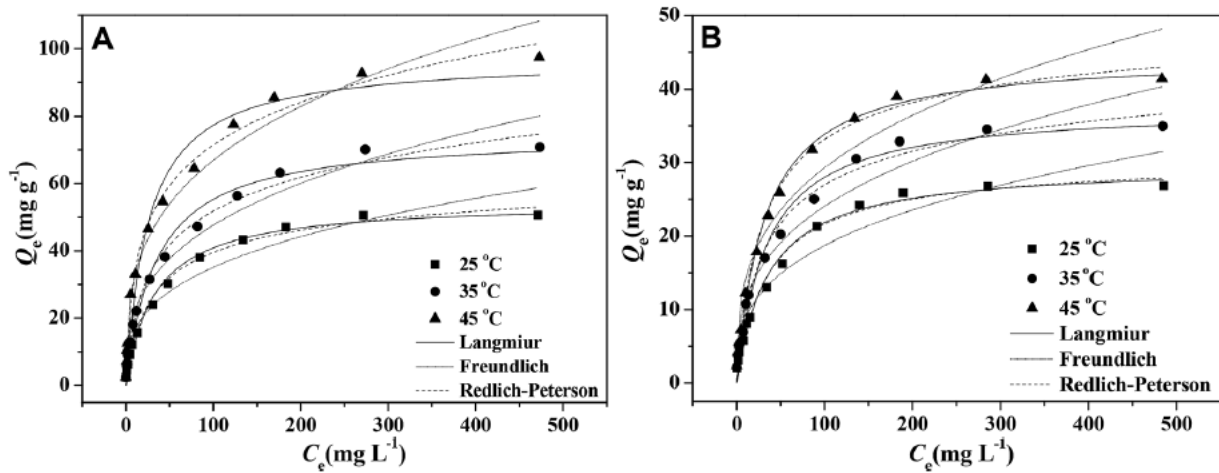


Figure 14. Isothermes d'adsorption de  $Cs^+$  sur un Cs(I)-IIP (A) et son NIP (B) à différentes températures [129].

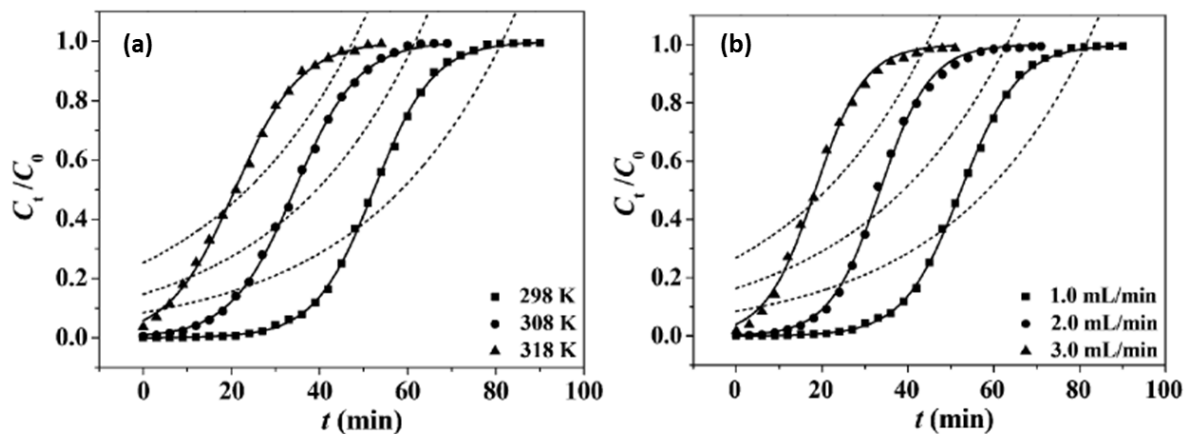


Figure 15. Courbes de fin de fixation expérimentales et prédites par les modèles de Thomas (courbes continues) et Adams-Bohart (courbes en pointillés), obtenues à partir d'expériences en colonne par adsorption de  $Cs^+$  sur un Cs(I)-IIP à différentes températures (a) et différents débits (b).  $C_0$  et  $C_t$  sont respectivement la concentration initiale en ions et la concentration en ions en sortie de colonne à l'instant  $t$  [129].

En batch, le temps d'extraction est généralement plus long (plusieurs minutes à plusieurs heures) que lorsque la procédure SPE est réalisée en cartouche, mode dans lequel une succession d'équilibres s'opèrent. De faibles temps d'atteinte de l'équilibre ont cependant été obtenus pour des IIP de taille nanométrique, synthétisés avec un ligand éther couronne [130,201,203,205,207]. D'après les auteurs, la cinétique est favorisée à la fois par la taille des particules et le phénomène de complexation entre les ions et les éthers couronnes présents dans le support.



## II.2.3. Performances des polymères

### II.2.3.1. Sélectivité

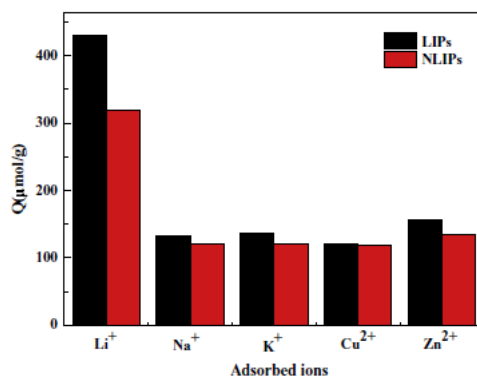
Si des cavités ont bien été formées lors de la synthèse de l'IIP, celui-ci doit faire preuve de sélectivité. Cette sélectivité peut être démontrée en comparant les rendements obtenus sur l'IIP avec ceux sur le NIP. Toutefois, excepté dans le travail de Pan *et al.* [225], les rendements d'extraction sur le NIP ne sont pas mentionnés. Dans la plupart des articles, la sélectivité pour l'ion cible a été évaluée en batch, en milieu pur, en comparant les coefficients de partage  $K_d$  de l'IIP et du NIP, tel que défini dans la partie II.1.3.1. L'IIP développé par Yang *et al.* [131] a montré une très faible différence de  $K_d$  pour l'ion cible (372,2) par rapport à son NIP (342,8). Pour les autres articles, un effet d'impression plus ou moins marqué a été démontré, les rapports entre le  $K_d(IIP)$  et le  $K_d(NIP)$  pour l'ion cible allant de 2 à 36. L'effet d'impression est notable pour un Sr(II)-IIP [220], un K(I)-IIP [205] et un Rb(I)-IIP [201] dont les valeurs de  $K_d(IIP)$  pour l'ion cible sont respectivement 36, 22 et 18 fois plus grandes que celles du  $K_d(NIP)$ , et font partie des valeurs les plus élevées reportées dans le **Tableau 9**. Cependant, toutes les mesures précédentes ont été réalisées en milieu pur et il semble donc légitime de se demander si la sélectivité est conservée ou non dans le cas d'un échantillon réel. Dans ce dernier cas, les concentrations des ions interférents peuvent en effet être beaucoup plus élevées que celle de l'ion cible et d'autres ions et molécules peuvent aussi être présents, qui peuvent à la fois avoir de nombreuses interactions avec l'adsorbant et complexer les ions d'intérêt. La charge ionique peut également avoir des effets négatifs sur la rétention des ions.

### II.2.3.2. Spécificité

Un IIP est dit spécifique d'un ion cible s'il est capable d'extraire spécifiquement cet ion cible par rapport à d'autres ions interférents. L'objectif est donc de déterminer les conditions de fixation conduisant à la plus forte adsorption de cet ion et à la plus faible adsorption des ions interférents. La spécificité peut être démontrée en comparant les rendements obtenus sur l'IIP pour l'ion cible et d'autres ions interférents. Lorsque les supports sont caractérisés en batch, une alternative consiste à évaluer les coefficients de sélectivité  $k$  et de sélectivité relative  $k'$  tels que définis en partie II.1.3.1. Cependant, en fonction du pH d'adsorption, la nature des ions pouvant être en pratique introduits dans la solution de percolation pour évaluer la spécificité d'un IIP est parfois restreinte, puisqu'à pH neutre ou basique, nombre d'entre eux peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes. Le pH d'adsorption optimal des IIP répertoriés dans le **Tableau 9** (i.e. le pH offrant un rendement d'extraction et/ou une sélectivité maximale d'après la section II.2.2.1) est souvent de 6 ou 9. Les auteurs ont donc évalué la spécificité

en présence d'autres ions alcalins et alcalino-terreux principalement, lesquels ne forment pas de précipités avant pH 12 [227]. A titre d'exemple, dans le cas d'un Rb(I)-IIP synthétisé par Hashemi *et al.* [201], les coefficients de sélectivité mesurés à pH 9 (rendement d'extraction optimal sur l'IIP mais différence de sélectivité avec le NIP non prouvée) par rapport aux interférents  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  sont respectivement de 57,3 ; 42,8 ; 42,1 et 34,5, prouvant le caractère spécifique de l'IIP vis-à-vis de l'ion cible.

La spécificité est parfois étudiée en mesurant la capacité de l'IIP et du NIP pour divers ions, comme illustré sur la **Figure 16** dans le cas d'un Li(I)-IIP [194]. Dans ce cas, les auteurs ont introduit simultanément dans la solution d'adsorption, des ions de même charge et de propriétés chimiques similaires à l'ion empreinte  $\text{Li}^+$  ( $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ), mais également des ions possédant des rayons ioniques proches de ce dernier ( $\text{Cu}^{2+}$  : 0,073 nm,  $\text{Zn}^{2+}$  : 0,074 nm,  $\text{Li}^+$  : 0,076 nm). Les quantités adsorbées sur l'IIP étant environ quatre fois plus élevées pour  $\text{Li}^+$  que pour les autres ions, la spécificité de l'IIP (LIPs sur la figure) a été démontrée. D'après les auteurs, ceci est dû à la présence de l'éther couronne DB14C4 qui complexe préférentiellement  $\text{Li}^+$ . Toutefois, ce polymère ne semble pas présenter une grande différence de sélectivité avec son NIP (NLIPs sur la figure).



**Figure 16.** Capacité d'adsorption ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) pour différents ions interférents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) sur un Li(I)-IIP et son NIP [194].

### II.2.3.3. Capacité

La capacité d'un IIP se réfère à la quantité d'ion cible qu'il peut fixer. Cependant, en fonction de la méthode de mesure utilisée, il convient de préciser si la valeur obtenue correspond à la capacité totale (somme des interactions spécifiques dues à la présence de cavités et des interactions non spécifiques ayant lieu à la surface du polymère) ou uniquement à la capacité spécifique de l'IIP. Pour l'ensemble des articles du **Tableau 9**, les capacités mesurées par extraction en batch correspondent à la capacité totale puisqu'une étape de lavage n'a jamais été réalisée afin d'éliminer les interactions non

spécifiques. Pour avoir une idée de la capacité spécifique des IIP, laquelle résulte uniquement des cavités, il faudrait soustraire la capacité obtenue sur le NIP et mesurée dans les mêmes conditions. Ceci est cependant uniquement valable avec l'hypothèse que les deux supports (IIP et NIP) possèdent la même structure. Dans ce cas, les valeurs de capacité dite "spécifique" des IIP répertoriés dans le **Tableau 9** seraient : 0,3 (Rb<sup>+</sup>) et 6 (Li<sup>+</sup>) [195] ; 16,9 [215] ; 26,6 [201] ; 80 [205] ; 151,8 [219] ; 187,5 [129] ; 262 [130] ; 288 [208] ; 336 [207] ; 429 [202] ; 478 [193] ; 493,6 [214] ; 508 [203] ; 612 [225] ; 613,58 [194] ; 1244 [217] ; 1487 [198] ; 2337 [200] et 2503,3  $\mu\text{mol g}^{-1}$  d'IIP [204]. Les quatre plus grandes valeurs de capacité spécifiques correspondent à des polymères imprimés en surface de matériaux possédant une surface spécifique élevée, tels que de l'oxyde de graphène, des nanosphères de carbone ou du carbone graphite mésoporeux. Les caractéristiques intrinsèques du support contribuent donc bien à augmenter le nombre de cavités accessibles. Dans les autres études, il n'est pas possible d'évaluer la capacité spécifique de l'IIP puisque le NIP n'a pas été étudié [132,131,212,220,226,221,216,222,197]. Le tracé des isothermes d'adsorption et les études cinétiques permettent également d'accéder aux valeurs de capacité théorique et de les comparer aux valeurs expérimentales obtenues. Un groupe a évalué la capacité de l'IIP dans les deux modes d'extraction (batch et cartouche) en milieu pur et a obtenu une valeur beaucoup plus faible en SPE (57  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) qu'en dSPE (410  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) [129]. Cette différence est étonnante mais les auteurs n'ont pas proposé d'explications.

#### II.2.3.4. Volume de fin de fixation et facteur d'enrichissement

Le volume de fin de fixation, défini pour une certaine quantité de support et correspondant au volume maximum d'échantillon pouvant être percolé sans entraîner l'élution des ions cibles, n'a jamais été évalué par les auteurs puisque cela nécessite tout d'abord de travailler en format cartouche ou colonne. En batch, on parlera plutôt de volume optimal pouvant être mis en contact avec le support, sans entraîner une chute du rendement d'extraction dans des conditions d'extraction données. Des volumes optimaux de 200 mL, 400 mL, 300 mL et 600 mL de solutions pures dopées, respectivement pour 50 mg d'un Cs(I)-IIP [130], 20 mg d'un Rb(I)-IIP [201] et 30 et 20 mg de deux K(I)-IIP [203,205] ont été obtenues. Ce volume conditionne le facteur d'enrichissement pouvant être atteint et qui correspond au rapport du volume initial d'échantillon sur le volume d'élution ou de désorption, multiplié par le rendement d'extraction. Dans le **Tableau 9**, ce sont les facteurs d'enrichissement théoriques qui ont été donnés, en considérant des rendements d'extraction de 100% et en prenant le volume initial d'échantillon ou le volume optimal ( $V_{\text{max}}$  indiqué dans le **Tableau 9**) lorsque celui-ci avait été déterminé par les auteurs. Des valeurs comprises entre 10 et 200 sont couramment trouvées dans la littérature [130,131,201,203,205]. Notons que ces valeurs ont été déterminées à partir de solutions

pures dopées et que le volume de fin de fixation en SPE ou le volume optimal en dSPE peut cependant être plus faible, voire beaucoup plus faible dans le cas d'un échantillon réel, selon la composition de la matrice.

### II.2.3.5. Application à des échantillons réels et effets de matrice

Les matrices réelles contiennent généralement de nombreux interférents (ions et molécules), présents parfois à des concentrations élevées par rapport à celle de l'ion cible. Ceux-ci sont susceptibles d'affecter les performances du polymère au moment de l'extraction (e.g. sélectivité, spécificité, capacité, rendement d'extraction) et de fausser la quantification s'ils sont encore présents au moment de l'analyse. Dans la majorité des études, la sélectivité et la spécificité de l'IIP pour l'ion cible ont été démontrées en milieu pur, mais moins de 50% des articles mentionnent une application avec des échantillons réels (cf **Tableau 9**). Dans ceux-ci, les auteurs ont dopé des échantillons réels à différentes concentrations et ont montré pour la plupart que les rendements d'extraction obtenus en milieux réels étaient similaires à ceux en milieu pur, en tout cas sur l'IIP [132,130,201,203,205,219]. Ceci signifie qu'aucun effet de matrice n'a été *a priori* observé. Le groupe de Yang *et al.* [131] a quant à lui dopé des échantillons d'eau à fortes concentrations en sels (salt lake brine sample) et observé une diminution de 20% des rendements comparés à ceux obtenus en milieu pur. Le même effet a été observé sur la capacité, laquelle a diminué d'un facteur 8 en milieu réel, synonyme d'un effet de matrice. Aucun des auteurs n'a cependant vérifié si la sélectivité, la spécificité et le volume de fin de fixation avaient été préservées en milieu réel.

### II.2.3.6. Conditions de stockage et de réutilisation

L'évaluation de la stabilité et de la possibilité de réutilisation des polymères à empreintes est cruciale afin de développer des méthodes d'extraction fiables, économiques et durables. Les conditions de synthèse, d'élimination des ions empreintes, d'utilisation en SPE et de stockage sont autant d'étapes pouvant influencer sur les performances des polymères lors de leur réutilisation. Cependant, dans la littérature, l'évaluation de la possibilité de réutilisation d'un IIP se limite généralement à répéter entre cinq et quinze cycles d'adsorption/désorption en milieu pur [132,130,201,203,205,207,208,225,217], ne permettant pas de conclure sur la stabilité des performances à long terme et avec des échantillons réels. Dans le cas des MIP, il a été démontré que des conditions de stockage à sec et à température ambiante permettaient de conserver les propriétés de reconnaissance des polymères durant plusieurs années [228]. Concernant les IIP du **Tableau 9**, seul Rosatzin *et al.* [222] précisent que la spécificité d'un Ca(II)-IIP synthétisé à partir de N,N'-Bis(4-vinylphényl)-3-oxapentanediamide et de DVB n'a pas

été modifiée après 6 mois de stockage à sec et à température ambiante. Dans les autres articles, les conditions de stockage ne sont jamais mentionnées. Dans la littérature des IIP, certains auteurs conservent aussi leur cartouche SPE au réfrigérateur dans des solutions aqueuses contenant une très faible proportion d'azote de sodium afin d'éviter la prolifération bactérienne [229–231].

Concernant l'effet de la composition des polymères, une revue sur les MIP a montré que des polymères synthétisés avec l'agent réticulant DVB étaient plus robustes (meilleure stabilité chimique, au pH et thermique) que ceux synthétisés avec EGDMA ou MBA, dont les capacités d'adsorption se détériorent au cours du temps lorsque l'étape d'élution est réalisée dans des conditions acides ou basiques [175]. La structure de ces derniers peut effectivement être modifiée si une transestérification a lieu et des images SEM ont d'ailleurs montré que la morphologie des particules était affectée lorsque les conditions de régénération étaient trop sévères. Un grand degré de réticulation semble également améliorer la stabilité à long terme [175].

### II.3. Conclusion

Les progrès technologiques croissants ont augmenté la présence d'ions toxiques dans notre environnement par le biais des déchets industriels. Les IIP apparaissent comme des outils simples, non coûteux et efficaces pour extraire sélectivement ces ions d'échantillons environnementaux complexes lorsqu'ils sont utilisés comme supports SPE. Cependant, il existe de nombreux paramètres à optimiser afin d'obtenir les performances requises pour ce type de support, certains liés à la synthèse et d'autres aux conditions d'extraction.

La nature du ou des monomère(s) fonctionnel(s) est un des paramètres clés de la synthèse. Il doit être choisi en fonction de son affinité vis-à-vis de l'ion empreinte et de l'approche de synthèse. Bien que les approches de piégeage et de réticulation de longues chaînes de polymères linéaires soient encore très répandues dans la littérature, nous recommandons de privilégier l'approche d'immobilisation chimique qui permet d'obtenir des cavités bien définies et des résultats répétables. Les IIP synthétisés par impression de surface comme méthode de polymérisation sont caractérisés par des capacités d'adsorption élevées par rapport aux deux autres approches, en lien avec la nature du support de greffage. Cependant, lorsque l'ion cible est recherché à l'état de traces, obtenir un support spécifique doté d'une grande capacité n'est pas primordial. La spécificité, le facteur d'enrichissement et la robustesse sont les paramètres les plus importants, puisqu'ils permettent d'améliorer les limites de quantification de l'ion dans les matrices réelles.

L'étape de lavage a été omise dans les procédures SPE issues des études portant sur les IIP pour les ions alcalins et alcalino-terreux présentées dans ce chapitre, bien que ce soit une étape clé pour promouvoir la sélectivité et la spécificité de l'IIP, et plus encore en milieu réel. Dans la plupart des

articles, un NIP a été synthétisé, cependant, son comportement envers les ions cibles et interférents dans des échantillons réels a rarement été étudié, ce qui empêche de confirmer l'extraction sélective en utilisant l'IIP. Des travaux sur d'autres classes d'ions ont en effet déjà montré que les conditions d'extraction devaient être ajustées lors du passage de la caractérisation en milieu pur à l'application sur un échantillon réel afin de conserver la sélectivité et la spécificité de l'IIP. Des lavages en jouant par exemple sur le pH et la force ionique, ou encore la nature et la concentration des tampons s'avèrent généralement indispensables. Dans les études publiées, il manque encore aujourd'hui des données sur la répétabilité de la synthèse de l'IIP et les limites de son utilisation en fonction de la matrice traitée. Ces paramètres doivent en effet être étudiés afin de confirmer le potentiel élevé des IIP dans le suivi des ions et de valider la qualité des travaux publiés.



## **CHAPITRE III**

**Synthèses et caractérisations de Cs(I)-IIP et de  
Ba(II)-IIP inspirés de la littérature**





## **Chapitre III – Synthèses et caractérisations de Cs(I)-IIP et de Ba(II)-IIP inspirés de la littérature**

Dans le chapitre précédent, différentes approches de synthèse et de caractérisation des IIP ont été décrites et un état de l'art sur les IIP dédiés aux ions alcalins et alcalino-terreux a été réalisé afin d'identifier de premières conditions de synthèse. Cependant, comme mentionné précédemment, le nombre de travaux portant sur des IIP césium reste extrêmement limité et ce type de support n'a encore jamais été développé pour l'extraction du radium.

Les premières synthèses présentées dans ce chapitre ont donc été réalisées selon une approche d'essai-erreur après avoir sélectionné des ions empreintes, monomères et agent réticulant et vérifié leur solubilisation dans différents solvants. L'objectif de ce chapitre est de présenter un résumé des résultats issus de ces premières synthèses et de mettre en avant les conclusions que nous avons tirées afin d'améliorer les performances des synthèses suivantes.



### III.1. Critères de sélection des conditions de synthèse

Le Cs(I) stable ( $^{133}\text{Cs}$ ) et le Ba(II) ont respectivement été choisis comme ions empreintes pour les Cs(I)-IIP et Ba(II)-IIP. En effet, le radium ne possède pas d'isotope stable, contrairement au césium, et l'utilisation d'un ion analogue pour la synthèse permet de se soustraire aux contraintes opérationnelles et réglementaires liées à la manipulation de sources radioactives (e.g. préserve l'opérateur d'une exposition à des irradiations et permet de réduire la quantité de déchets radioactifs produits). Ba(II), le plus proche voisin du Ra(II) dans la classification périodique, est connu pour être un très bon analogue du Ra(II) puisqu'il est souvent difficile de les séparer. De plus, l'utilisation du Ba(II) comme ion analogue permet d'éviter toute contamination en  $^{226}\text{Ra}$  issue d'une élimination incomplète de l'ion empreinte du polymère à l'issue de sa synthèse. De façon similaire, l'utilisation d'une solution de Cs(I) stable permet d'éviter la contamination des échantillons avec du Cs(I) radioactif ( $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ ). Les synthèses ont été réalisées par polymérisation radicalaire en masse *via* une approche d'immobilisation chimique. Cette approche de synthèse est en effet la plus apte à former des cavités bien définies, stables dans le temps et également spécifiques. Toutes les synthèses mises en œuvre ont fait intervenir le monomère MAA seul ou combiné au (2-hydroxyéthyl)méthacrylate (HEMA) et l'agent réticulant EGDMA, avec le ratio empreinte/monomère(s)/agent réticulant 1/4/20, ces conditions étant les plus utilisées dans la littérature (cf partie II.2.1). L'AIBN a été retenu comme initiateur de polymérisation. Dans un premier temps, des tests de solubilité ont été réalisés sur des sels de nitrate de césium et de baryum, afin de déterminer la nature du solvant et le volume minimal de solvant permettant la solubilisation complète des mélanges de polymérisation. Pour rappel, afin de favoriser des interactions électrostatiques entre les monomères et les ions empreintes, il est préférable d'utiliser des solvants faiblement dissociants, peu polaires et aprotiques tels que le toluène, le dichlorométhane ou encore l'acétonitrile. De plus, la particularité des IIP synthétisés par polymérisation en bloc est l'utilisation de faibles volumes de solvant, afin de former une structure plus ou moins poreuse. Cependant, cette particularité constitue en général une difficulté lors de l'étape de solubilisation des sels dans des solvants organiques. Les tests de solubilité ont été réalisés selon la méthodologie illustrée sur le logigramme de la **Figure 17**, avec le monomère MAA, l'agent réticulant EGDMA et pour un ratio E/M/AR de 1/4/20, à partir de 0,25 mmol d'ions empreintes. Les solvants suivants ont été testés : dichlorométhane (DCM), acétonitrile (ACN), diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO), cyclohexanol, éther monométhyle de l'éthylène-glycol (EGME), méthanol (MeOH) ou mélanges. Si le sel n'était toujours pas soluble après 24 h de solubilisation/complexation et ajout de 2,5 mL de solvant (volume considéré maximum pour des synthèses d'IIP en bloc à partir de 0,25 mmol d'ions empreintes), le test était arrêté et le sel considéré insoluble dans le solvant étudié.

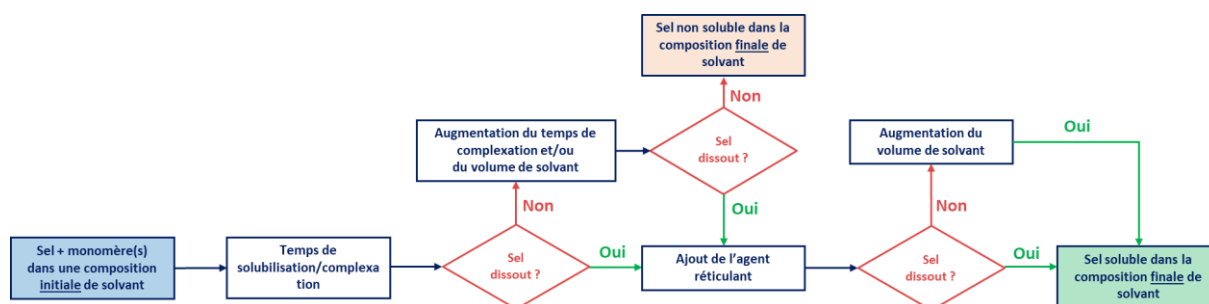


Figure 17. Arbre décisionnel employé pour les tests de solubilités.

D'après le **Tableau 10**, la solubilité complète du mélange de polymérisation impliquant 0,25 mmol de sel  $\text{CsNO}_3$ , a été obtenue dans 2,2 mL de DMSO ou dans 2,3 mL d'un mélange ACN/DMSO (1/22, v/v). Il est à noter que lorsque cette composition de solvant est ajoutée en une fois, avant incorporation d'EGDMA, le mélange de polymérisation n'est pas soluble. En effet, l'ajout d'EGDMA entraîne la formation d'un précipité mais l'ajout du solvant en deux temps, une partie avant et une partie après formation du précipité, permet sa dissolution. L'ordre d'ajout des réactifs est donc important dans ce cas. Le mélange de polymérisation impliquant 0,25 mmol de sel  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  parvient à être limpide dans 1,5 mL de DMSO seul et 1,5 mL d'un mélange ACN/DMSO (1/1, v/v). Le caractère dissociant ( $\epsilon$  : 46,4) et polaire (indice de polarité (100 pour l'eau) : 44,4) du DMSO semble faciliter la solubilisation des sels [232]. Il est à noter que  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  requiert cependant un temps de complexation plus important que  $\text{CsNO}_3$  afin d'atteindre une solubilisation complète, respectivement de 1 nuit et 2 h.

**Tableau 10.** Résultats des tests de solubilité des sels de nitrate de césium et baryum en présence de MAA et d'EGDMA en proportion 1 (0,25 mmol)/4/20 dans différents solvants (classement par ordre de polarité croissant pour les solvants purs). Composition finale du solvant précisée lorsque le mélange résultant était soluble. NT : Non traité.

Solvant	$\text{CsNO}_3$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
DCM	NT	X
ACN	X	X
DMF	X	X
DMSO	X 2,2 mL (addition <u>en une fois</u> ) ✓ 2,2 mL (addition <u>en deux fois</u> )	✓ 1,5 mL
Cyclohexanol	X	X
EGME	X	X
MeOH	X	X
ACN/DMSO (cf proportions testées pour chaque sel)	X 2,3 mL ratio 1/22 (addition <u>en une fois</u> ) ✓ 2,3 mL ratio 1/22 (addition <u>en deux fois</u> )	X 1,5 mL ratio 2/1 ✓ 1,5 mL ratio 1/1

### III.2. Synthèses de 4 Cs-(I)-IIP et de 4 Ba(II)-IIP

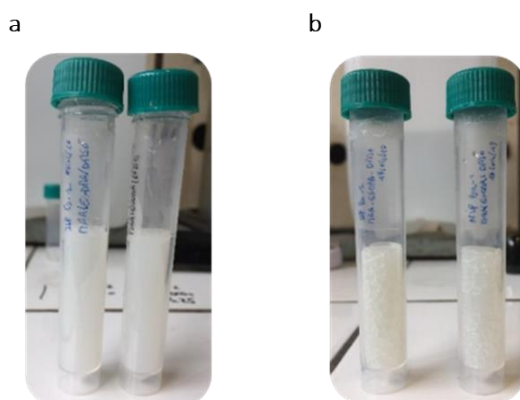
Quatre couples IIP/NIP ont alors été synthétisés avec l'ion empreinte Cs(I) par polymérisation radicalaire en bloc, et quatre autres avec l'ion empreinte Ba(II), en variant la nature des monomères ou du solvant selon les conditions retenues précédemment (**Tableau 11**). Le protocole de synthèse et les procédures de purification requises pour certains des réactifs sont respectivement détaillés en Annexe 2 et en Annexe 3. Les NIP ont été synthétisés dans les mêmes conditions mais sans introduire d'ions empreintes.

**Tableau 11.** Compositions des IIP synthétisés à partir des ions empreintes Cs(I) et Ba(II) (0,5 mmol). Temps de complexation : 2 h pour les Cs(I)-IIP et 24 h pour les Ba(II)-IIP. Initiateur : AIBN. Initiation thermique (60°C, 24 h).

Nom IIP	Ion empreinte (E)	Monomère(s) (M)	Agent réticulant (AR)	Ratio E/M/AR	Porogène
Cs(I)-MED	Cs(I)	MAA	EGDMA	1/4/20	DMSO (4,4 mL)
Cs(I)-MEAD	Cs(I)	MAA	EGDMA	1/4/20	ACN/DMSO (1/22, v/v) (4,6 mL)
Cs(I)-MHED	Cs(I)	MAA/HEMA	EGDMA	1/2/2/20	DMSO (4,4 mL)
Cs(I)-MHEAD	Cs(I)	MAA/HEMA	EGDMA	1/2/2/20	ACN/DMSO (1/22, v/v) (4,6 mL)
Ba(II)-MED	Ba(II)	MAA	EGDMA	1/4/20	DMSO (3 mL)
Ba(II)-MEAD	Ba(II)	MAA	EGDMA	1/4/20	ACN/DMSO (1/1, v/v) (3 mL)
Ba(II)-MHED	Ba(II)	MAA/HEMA	EGDMA	1/2/2/20	DMSO (3 mL)
Ba(II)-MHEAD	Ba(II)	MAA/HEMA	EGDMA	1/2/2/20	ACN/DMSO (1/1, v/v) (3 mL)

Comme illustré sur la **Figure 18**, après 24 h de polymérisation, des IIP de couleur blanche et visuellement homogènes, de même que leur NIP respectif, ont été obtenus. Ceux-ci ont alors été broyés et les ions empreintes ont été éliminés par mise en contact des particules de polymères avec 20 mL d'une solution d'acide concentrée (HCl 3 M ou HNO<sub>3</sub> 3 M), pendant deux cycles de 20 h. L'absence d'effets de matrice au moment de l'analyse dans ces deux milieux a été vérifiée au préalable (Annexe 4). Puisque le lavage en condition acide est susceptible d'altérer la structure des particules et que les NIP sont synthétisés en tant que support de contrôle, ces derniers ont également subi l'étape d'élimination des ions empreintes, malgré l'absence d'ions empreintes lors de leur synthèse. Les quantités d'ions dosées par ICP-MS dans les solutions d'élimination des IIP et des NIP après filtration sont disponibles dans le **Tableau S4** en Annexe 2. Plus de 80% des ions empreintes introduits lors de la synthèse sont éliminés au cours du premier cycle d'élimination et la totalité des ions sont désorbés

après deux cycles d'élimination. Les rendements d'extraction supérieurs à 100% peuvent s'expliquer par le fait que lors de la filtration de la solution du premier cycle d'élimination, les particules de polymère restent imbibées de la solution, faussant alors la quantification lors du dosage de la solution d'élimination du second cycle. Bien que ce soit deux acides forts,  $\text{HNO}_3$  semble être légèrement plus éluant que  $\text{HCl}$ . Les quantités d'ions césium et baryum mesurées pour les NIP sont négligeables (contamination provenant de la verrerie) ou nulles, comme attendu. Les particules obtenues ont ensuite été tamisées (entre 25 et 36  $\mu\text{m}$ ) puis sédimentées et introduites dans des cartouches SPE (30 mg d'IIP) entre deux frittés en vue de leurs caractérisations.



**Figure 18.** Photos de l'IIP Cs(I)-MED et son NIP (a), et de l'IIP Ba(II)-MED et son NIP (b).

### III.3. Premières caractérisations par SPE pour évaluer le potentiel des IIP

Afin de vérifier la présence de cavités et la spécificité des supports imprimés, différentes procédures d'extraction détaillées dans le **Tableau S6** en Annexe 5 ont été mises en œuvre. Tout comme pour les solutions d'élimination des ions empreintes, la présence d'effets de matrice en ICP-MS a été contrôlée pour les solutions utilisées en SPE (Annexe 4).

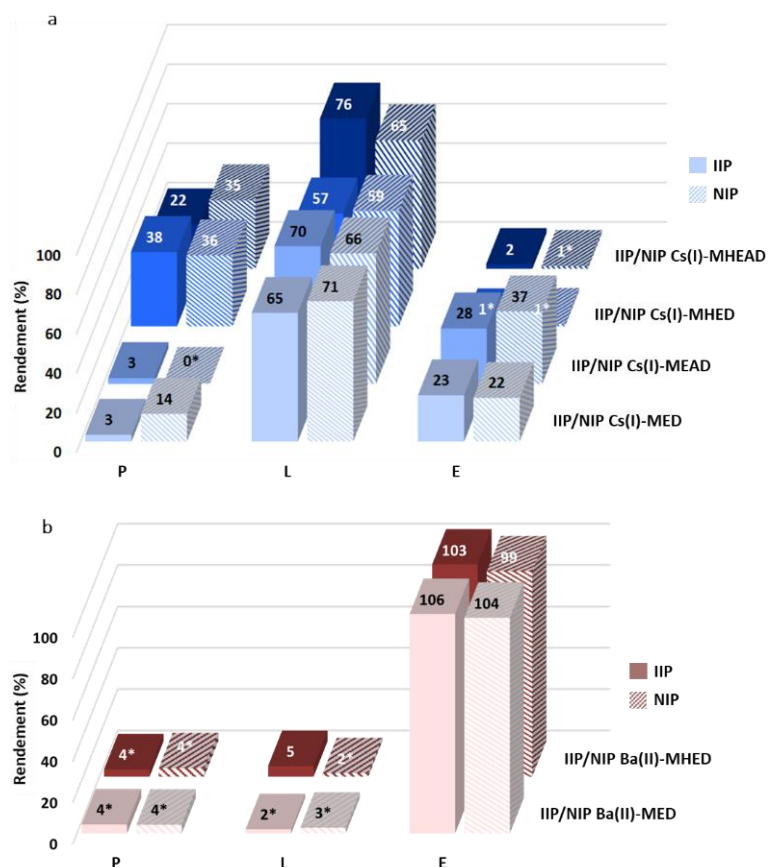
#### III.3.1. Vérification de la rétention des ions empreintes

Les IIP synthétisés dans cette étude sont supposés avoir des cavités contenant des groupements carboxyle ( $-\text{COOH}$ ) portés initialement par les monomères MAA et prépositionnés pour développer des interactions fortes avec nos ions cibles. De plus, durant la percolation de l'échantillon en SPE, le débit doit être suffisamment faible pour permettre la diffusion des ions dans les pores du polymère jusqu'aux cavités spécifiques afin d'y assurer leur adsorption. Etant l'un des paramètres cinétiques clé en SPE mettant en œuvre un mécanisme d'échange d'ions, l'effet du débit sur le rendement

d'extraction a été étudié de nombreuses fois dans la littérature des IIP [177,233–236]. Des débits compris entre 0,5 et 3 mL min<sup>-1</sup> sont généralement appliqués afin de permettre une rétention quantitative des ions. Dans notre cas, un débit d'environ 0,5 mL min<sup>-1</sup> a été utilisé pour toutes les procédures SPE.

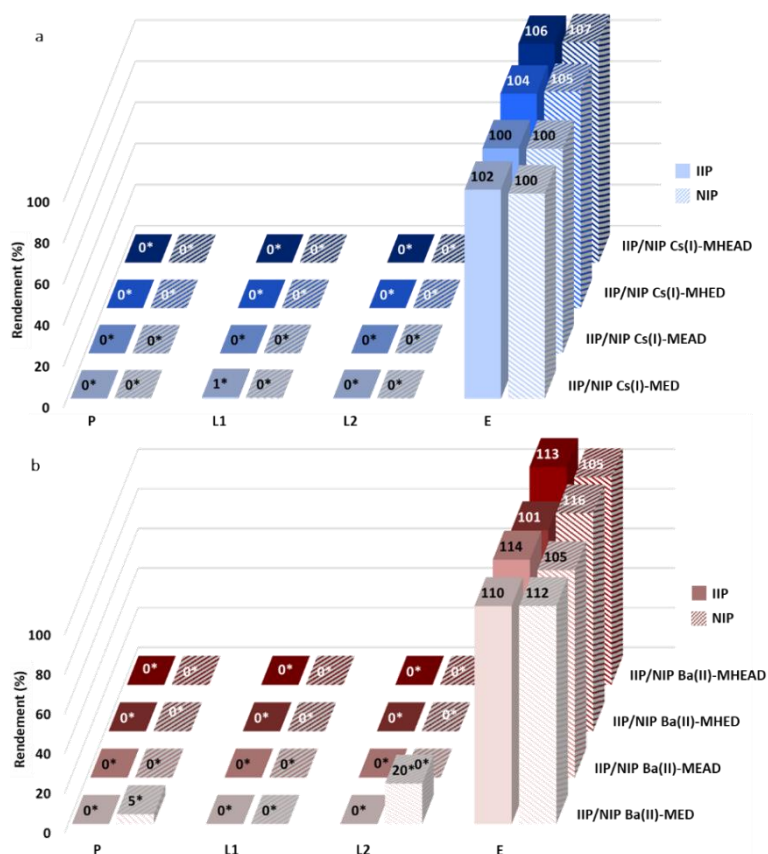
Afin de vérifier tout d'abord les propriétés de rétention des supports vis-à-vis des ions empreintes, une première procédure d'extraction, avec une étape de conditionnement puis de percolation dans un tampon Bis-Tris (25 mM, pH 7) et sans étape de lavage spécifique (première ligne du **Tableau S6**), a été appliquée aux quatre Cs(I)-IIP synthétisés et à seulement deux Ba(II)-IIP (IIP MED et MHED) synthétisés avec les deux type de monomères pour limiter le nombre d'expériences. Le Bis-Tris (pKa 6,46 à 25°C) a été choisi car il a l'avantage d'être un tampon cationique qui ne risque pas, *a priori*, de complexer les cations ou d'être un compétiteur des groupements présents dans les cavités, le pH de 7 étant choisi afin d'activer les groupements carboxyle (pKa des acides carboxyliques compris entre 4 et 5) présents dans les cavités sous forme de carboxylate. Une solution d'acide chlorhydrique 1 M a été utilisée pour l'élution afin de rompre les interactions entre les cations et les supports, par re-protonation des groupements carboxyle et présence d'une très grande concentration en protons H<sup>+</sup> compétiteurs. Les profils d'élution présentés en **Figure 19a** montrent que les Cs(I)-IIP MED, MEAD, MHED et MHEAD ont peu retenu Cs(I) avec cette procédure puisque plus de 60% a été perdu lors des étapes de percolation et/ou de lavage. D'après une étude de Ferreira *et al.* sur la pertinence du choix d'un tampon en fonction de ses propriétés à complexer les métaux, il apparaît que le tampon Bis-Tris, bien que cationique, est susceptible de former des complexes faibles avec les ions alcalino-terreux Mg(II) et Ca(II) [237]. Bien qu'aucune information pour les ions alcalins ne soit disponible dans cet article, les pertes en Cs(I) observées pourraient donc potentiellement provenir d'une complexation avec le Bis-Tris. Ba(II) est quant à lui retenu jusqu'à l'étape d'élution sur les Ba(II)-IIP MED et MHED (**Figure 19b**). L'affinité de Ba(II) semble donc plus forte pour les polymères que pour le Bis-Tris.





**Figure 19.** Profils d'extraction de Cs(I) sur les couples IIP/NIP Cs(I)-MED, MEAD, MHED et MHEAD (30 mg) (a) et de Ba(II) sur les couples IIP/NIP Ba(II)-MED et MHED (30 mg) (b) après percolation dans un tampon Bis-Tris 25 mM à pH 7. P : percolation de 1 mL de Bis-Tris 25 mM à pH 7 dopés avec  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cs(I) et Ba(II), L : lavage avec 1 mL de Bis-Tris 25 mM à pH 7, E : élution avec 3 mL d'HCl 1 M. \* :  $R(\%) < R_{\text{Loq}}(\%)$ .

Une autre procédure d'extraction a été mise en œuvre sur les Cs(I)-IIP en réalisant les étapes de conditionnement et de percolation dans un mélange ACN/DMSO (1/1, v/v), proche du solvant utilisé lors des synthèses. En effet, dans le cas des MIP, le solvant utilisé pour la percolation est généralement identique au solvant de synthèse, afin de recréer les interactions ayant permis la création des cavités. Ces conditions n'ont cependant pas été plus favorables à la rétention des ions (**Figure S2** en Annexe 5). Finalement, ce sont des conditions de percolation en milieu basique ( $\text{NH}_3$ , pH 10), qui ont permis de retenir quantitativement les ions Cs(I) jusqu'à l'étape d'élution (**Figure 20a**). Les ions Ba(II) sont eux aussi retenus jusqu'à l'étape d'élution sur les Ba(II)-IIP dans ce milieu de percolation (**Figure 20b**). A ce stade, aucune sélectivité entre les IIP et leur NIP respectif n'est visible. L'optimisation de l'étape de lavage a donc été envisagée.



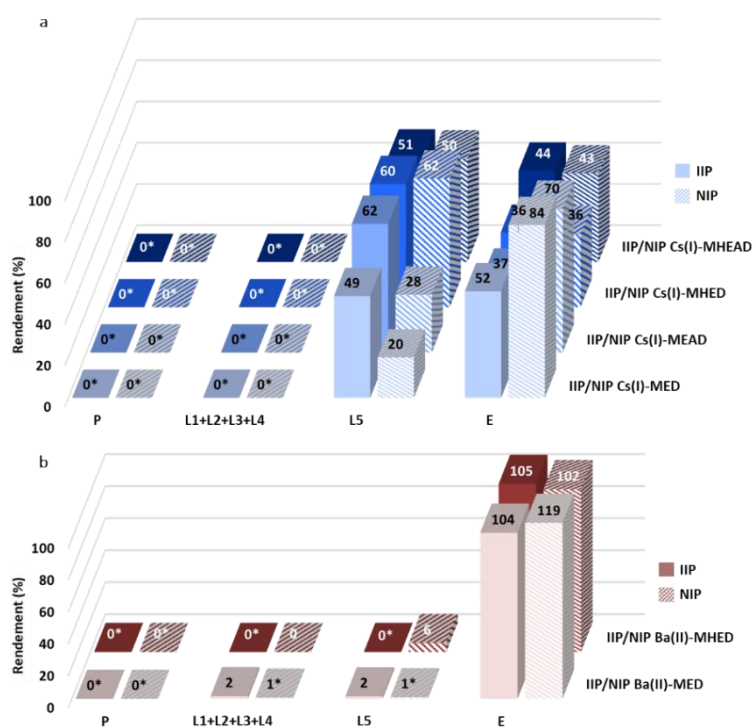
**Figure 20.** Profils d'extraction de Cs(I) sur les couples IIP/NIP Cs(I)-MED, MEAD, MHED et MHEAD (30 mg) (a) et de Ba(II) sur les couples IIP/NIP Ba(II)-MED, MEAD, MHED et MHEAD (30 mg) (b) après percolation dans  $\text{NH}_3$  à pH 10. P : percolation de 1 mL de  $\text{NH}_3$  à pH 10 dopés avec  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cs(I) et Ba(II), L1 à L2 : lavages avec 1 mL de  $\text{NH}_3$  à pH 10 et 1 mL d'eau UP, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5 M. \* :  $R(\%) < R_{Loq}(\%)$ .

### III.3.2. Effet du pH sur la sélectivité

L'influence du pH sur la sélectivité a été étudiée en effectuant un lavage à pH décroissant (de pH 6 à pH 2) après percolation des ions dans une solution de  $\text{NH}_3$  à pH 10. Cette procédure SPE n'a cependant fait apparaître aucune sélectivité, les ions Cs(I) étant toujours autant ou plus retenus sur les NIP MHED, MHEAD, MED et MEAD que sur leur IIP respectif (**Figure 21a**). Des résultats similaires ont été obtenus pour les Ba(II)-IIP MED et MHED (**Figure 21b**).

Comme les ions Ba(II) étaient aussi retenus lors de la percolation dans le tampon Bis-Tris sur les Ba(II)-IIP, l'influence du pH sur la sélectivité a donc aussi été évaluée en percolant les ions dans ce milieu. Une première procédure d'extraction avec un lavage à pH décroissant, de pH 6 à pH 2, a été appliquée sur les Ba(II)-IIP MED et MHED. Les profils d'extraction obtenus ont montré une rétention des ions Ba(II) jusqu'à l'étape de lavage à pH 2 mais toujours aucune sélectivité (**Figure S3** en Annexe 5). Une deuxième procédure a alors été mise en œuvre avec cette fois-ci un lavage de pH 3 à pH 2, mais avec un pas de pH plus fin de 0,2 (**Figure S4** en Annexe 5). Aucune sélectivité n'a pu être obtenue dans ces

conditions. Ces résultats laissent à penser qu'aucune cavité n'a donc été formée lors des synthèses. Les polymères ont été synthétisés avec un ratio E/M/AR de 1/4/20, ratio le plus reporté dans la littérature pour les ions alcalins et alcalino-terreux, lorsque le monomère MAA et l'agent réticulant EGDMA sont utilisés (ratio 1/4/20 [129,217] et ratio 1/4/16 [216]). Néanmoins, ce ratio empreinte/monomère ne correspond pas au nombre de coordination du radium (CN : 8) et du césium (CN : 6), puisque le MAA n'interagit avec les ions que *via* un seul groupement. De plus, le caractère dissociant et polaire du solvant de synthèse utilisé (majoritairement du DMSO) n'est peut-être pas propice à la formation d'interactions électrostatiques. Globalement, ces conditions ne semblent pas favorables à la création de cavités bien définies. Ces hypothèses pourraient être confirmées par des études de complexation par spectrométrie de masse, notamment pour vérifier si les monomères MAA et HEMA complexent effectivement les ions Cs(I) et Ba(II), et pour déterminer dans ce cas la stœchiométrie du complexe formé. De plus, la très forte rétention observée des ions empreintes sur les IIP et leur NIP peut être due, non pas aux monomères, mais à l'agent réticulant EGDMA, présent en grande proportion. En effet, sa structure ressemble à celle des éthers couronne, lesquels sont connus pour avoir une forte affinité pour les ions alcalins et alcalino-terreux comme évoqué dans le chapitre précédent.

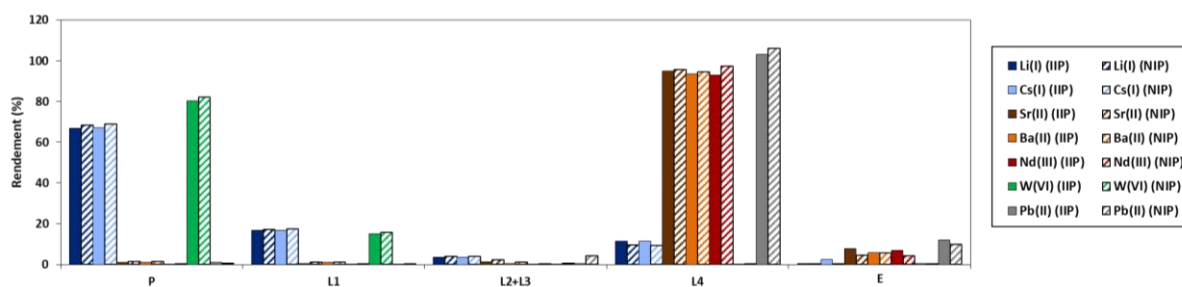


**Figure 21.** Profils d'extraction de Cs(I) sur les couples IIP/NIP Cs(I)-MED, MEAD, MHED et MHEAD (a) et de Ba(II) sur les couples IIP/NIP Ba(II)-MED et MHED (b) après percolation des ions dans  $\text{NH}_3$  à pH 10 et optimisation du lavage. P : percolation de 1 mL de  $\text{NH}_3$  à pH 10 dopés avec  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cs(I) et Ba(II), L1 à L5 : lavages avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 6, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 5, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3 et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5 M. \* :  $R(\%) < R_{\text{load}}(\%)$

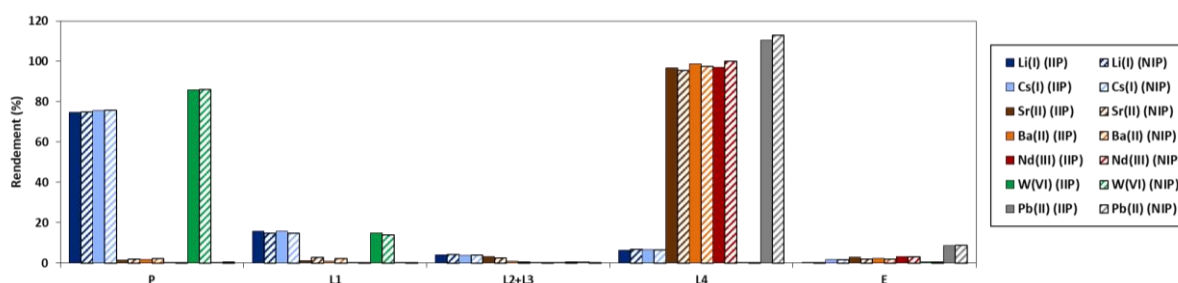
### III.3.3. Évaluation de la spécificité en présence d'ions compétiteurs

Afin de déterminer si les IIP synthétisés présentent tout de même de la spécificité pour Cs(I) et Ba(II), des SPE en présence d'ions interférents ont été mises en œuvre sur le Cs(I)-IIP et le Ba(II)-IIP MHEAD. En raison des conclusions du paragraphe précédent, aucune différence de performance n'est attendue entre les IIP et leur NIP. Des représentants de chaque famille de la classification périodique, analysables par ICP-MS, ont été sélectionnés pour être introduits dans la solution de percolation : alcalins (Li(I), Cs(I)), alcalino-terreux (Sr(II), Ba(II)), métaux de transition (W(VI)), métaux pauvres (Bi(III), Pb(II)), lanthanides (Nd(III)) et actinides (U(VI)). Afin d'éviter d'inclure des éléments pouvant former des précipités dans la solution de percolation, le pH de formation des hydroxydes a été déterminé pour chacun de ces ions en considérant une concentration de  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  (**Tableau S7** en Annexe 5).

Afin d'inclure le plus d'ions différents dans la solution de percolation, une première procédure d'extraction a été effectuée, incluant une étape de percolation des ions dans 25 mM d'un tampon imidazole à pH 6,5 (tampon cationique, pKa 6,95 à 25°C), et un lavage à pH décroissant. L'uranium et le bismuth n'ont pas été introduits dans la solution de percolation puisqu'ils forment des précipités sous forme d'hydroxyde à pH 6,5. Les profils d'extraction obtenus pour le Cs(I)-IIP MHEAD (**Figure 22**) et le Ba(II)-IIP MHEAD (**Figure 23**) sont similaires, montrant que la composition des polymères, lesquels diffèrent seulement par la nature de l'ion empreinte et la composition du solvant (4,6 mL d'ACN/DMSO (1/22, v/v) pour le Cs(I)-IIP MHEAD et 3 mL d'ACN/DMSO (1/1, v/v) pour le Ba(II)-IIP MHEAD), semble n'avoir aucune influence sur la spécificité. Dans ces conditions, les ions alcalins ainsi que le tungstène ne sont pas retenus, tandis que les éléments alcalino-terreux, le plomb et le néodyme sont retenus jusqu'au lavage à pH 2 (L4). Les pertes en ions alcalins observées au niveau de l'étape de percolation pourraient être dues à une complexation avec le tampon imidazole, hypothèse déjà formulée lors de la procédure dans le tampon Bis-Tris. Une nouvelle procédure d'extraction, avec une étape de percolation en milieu basique ( $\text{NH}_3$  pH 10), a ensuite été effectuée en incluant uniquement les ions alcalins (Li(I) et Cs(I)) et alcalino-terreux (Sr(II) et Ba(II)), sous forme d'ions libres au pH considéré. Les ions alcalins ont cette fois-ci été retenus jusqu'à l'étape de lavage à pH 2, mais aucune différence de rétention entre les différents ions ou entre le NIP et l'IIP n'a été observée puisque les profils d'extraction du Cs(I)-IIP MHEAD et du Ba(II)-IIP MHEAD sont à nouveau identiques (**Figure S5** et **Figure S6** en Annexe 5). Cela a donc confirmé l'absence de cavités.



**Figure 22.** Profils d'extraction de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II) sur le couple IIP/NIP Cs(I)-MHEAD après percolation dans un tampon imidazole 25 mM à pH 6,5. P : percolation de 1 mL d'un tampon imidazole 25 mM à pH 6,5 dopés avec  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II), L1 à L4 : lavages avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 5, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3 et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5 M. Les degrés d'oxydation présentés sont supposés prédominants entre pH 1 et pH 7.



**Figure 23.** Profils d'extraction de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II) sur le couple IIP/NIP Ba(II)-MHEAD après percolation dans un tampon imidazole 25 mM à pH 6,5. P : percolation de 1 mL d'un tampon imidazole 25 mM à pH 6,5 dopés avec  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II), L1 à L4 : lavages avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 5, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3 et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5 M. Les degrés d'oxydation présentés sont supposés prédominants entre pH 1 et pH 7.

### III.4. Bilan des observations et perspectives de nouvelles synthèses

Lors des caractérisations, les quatre premiers Cs(I)-IIP et quatre premiers Ba(II)-IIP synthétisés dans cette étude ont montré des propriétés de rétention dans certaines conditions mais n'ont pas montré de différence de sélectivité avec leur NIP, ni de spécificité pour les ions empreintes par rapport à d'autres ions. Ceci laisse penser qu'aucune cavité n'a été formée durant la synthèse et plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ces premiers résultats négatifs :

- Faible affinité entre l'ion empreinte et les monomères ne permettant pas de former des complexes stables au cours de la synthèse et donc des cavités ;
- Monomères introduits en trop faibles proportions par rapport aux nombres de coordination des ions Cs(I) (6) [238] et Ba(II) et Ra(II) (8) [239], induisant la formation de cavités mal définies ;

- Rétention des ions par interactions non spécifiques avec l'agent réticulant EGDMA qui présente une structure similaire à celle des éthers couronne, connus pour leur affinité à complexer les ions alcalins et alcalino-terreux [46,47,69,70,72,77] ;
- Solvants de synthèse à base de DMSO, trop polaire (indice de polarité par rapport à l'eau (100) : 44,4 [232]) et dissociant (constante diélectrique par rapport à l'eau (78,5) : 46,4 [232]) pour favoriser des interactions électrostatiques entre les ions empreintes et les monomères.

Ces premières observations nous ont conduits à explorer de nouvelles voies de synthèses, consistant à combiner des monomères conventionnels à des éther-oxydes possédant une fonction vinyle, tout en respectant la coordinence du radium et du césium. L'objectif est de recréer *in situ* des cavités dont le comportement mime celui des éthers couronne, agents chélatants ayant largement été étudiés pour l'extraction du radium et du césium, de façon à combiner les approches MRT (technologie à reconnaissance moléculaire) et IIP. En plus de ces modifications, nous avons fait le choix de changer d'agent réticulant pour un composé plus inerte vis-à-vis des ions et avons évalué la possibilité de changer de solvant de synthèse en utilisant des sels de chlorure de césium et de baryum à la place des sels de nitrate utilisés jusqu'alors. Afin de sélectionner les meilleurs candidats monomères, ratios empreintes/monomères et temps de complexation avant de procéder à la mise en œuvre de nouvelles synthèses, des études de complexation ont par la suite été menées.



## **CHAPITRE IV**

**Rationalisation des conditions de synthèse basée  
sur des études de complexation par  
spectrométrie de masse et conductimétrie**





## **Chapitre IV – Rationalisation des conditions de synthèse basée sur des études de complexation par spectrométrie de masse et conductimétrie**

Dans le chapitre précédent, les premiers IIP synthétisés se sont révélés peu performants lors des caractérisations par SPE. Des pistes d'amélioration ont été proposées, notamment l'emploi de nouveaux réactifs (e.g. sels, solvants et monomères). Cependant, en raison du manque de recul sur les IIP relatifs à ces deux classes d'ions (métaux alcalins et alcalino-terreux) dans l'état de l'art actuel, l'approche d'essai-erreur a par la suite été abandonnée pour privilégier une approche de rationalisation des synthèses.

Ce chapitre se présente sous la forme d'une étude préliminaire visant à comparer la solubilité de sels de nitrate et chlorure et d'un article rédigé en anglais, soumis dans Talanta : « Screening of synthesis conditions for the development of a radium ion-imprinted polymer using barium as template », M. Boudias, S. Korchi, A. Gourgiotis, A. Combès, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay. En complément de l'article, une partie en français décrit les résultats de l'étude de criblage pour le Cs(I) et les synthèses des Cs(I)-IIP en résultant. Une partie des expériences présentées dans cet article et la partie dédiée au césium ont été menées avec l'aide de Sofiane Korchi, un stagiaire de M2 (6 mois).



## IV.1. Étude préliminaire : comparaison de la solubilité des sels de nitrate versus chlorure

Lors des premières synthèses d'IIP, le DMSO était le seul solvant permettant de solubiliser les sels de nitrate de césium et de baryum utilisés comme source d'ions empreintes. Néanmoins, son caractère moyennement polaire et fortement dissociant ne semble pas favoriser la formation d'interactions entre les ions empreintes et les monomères. Afin d'élargir le choix de solvants possibles en vue de nouvelles synthèses, nous avons comparé la solubilité des sels de chlorure de césium et de baryum à celles des sels de nitrate. L'ensemble des tests de solubilité a donc été réalisé avec le même mélange de polymérisation que lors des précédents tests (monomère MAA, agent réticulant EGDMA et ratio molaire E/M/AR de 1/4/20), et en suivant la même méthodologie. Le **Tableau 12** dresse un bilan des résultats des différents essais. CsCl permet d'utiliser des solvants moins dissociants que CsNO<sub>3</sub> (e.g. EGME ou ACN/MeOH (1/1, v/v)) et a donc été retenu pour les futures synthèses. Les deux sels de baryum testés ne sont solubles que dans le DMSO ou des mélanges ACN/DMSO. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> permet cependant d'introduire une plus grande proportion d'ACN, diminuant ainsi le pouvoir dissociant du mélange, et permet également d'utiliser des volumes de solvant plus faibles, ce qui est intéressant pour réaliser des IIP par polymérisation radicalaire en bloc. Les études de complexation et les synthèses suivantes ont donc été exclusivement réalisées avec CsCl et Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Il est à noter que 2 h ont suffi pour solubiliser les deux sels de chlorure.

**Tableau 12.** Tests comparatifs de la solubilité des mélanges de polymérisation contenant un sel de nitrate ou de chlorure de césium ou baryum avec MAA et EGDMA en proportion 1(0,25 mmol)/4/20 dans différents solvants (classement par ordre de polarité croissant pour les solvants purs). Composition finale du solvant précisée lorsque le mélange résultant était soluble. NT : Non traité.

Solvant	CsNO <sub>3</sub>	CsCl	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
DCM	NT	X	X	X
ACN	X	X	X	X
DMF	X	X	X	X
DMSO	X 2,2 mL (addition <u>en une fois</u> ) ✓ 2,2 mL (addition <u>en deux fois</u> )	X	✓ 1,5 mL	✓ 2,6 mL
Cyclohexanol	X	X	X	X
EGME	X	✓ 2,4 mL	X	X
MeOH	X	✓ 2,5 mL	X	X
ACN/DMSO (cf proportions testées pour chaque sel)	X 2,3 mL ratio 1/22 (addition <u>en une fois</u> ) ✓ 2,3 mL ratio 1/22 (addition <u>en deux fois</u> )	NT	X 1,5 mL ratio 2/1 ✓ 1,5 mL ratio 1/1	✓ 3,12 mL ratio 1/5
ACN/MeOH (cf proportions testées pour chaque sel)	NT	✓ 2,7 mL ratio 1/1 ✓ 2,5 mL ratio 1/3	NT	NT



---

## Article 1: Screening of synthesis conditions for the development of a radium ion-imprinted polymer using barium as template

Marine Boudias<sup>a,b</sup>, S. Korchi<sup>a,b</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>b</sup>, Audrey Combès<sup>a</sup>, Charlotte Cazala<sup>b</sup>, Valérie Pichon<sup>a,c</sup>, Nathalie Delaunay<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Analytical, Bioanalytical Sciences, and Miniaturization, UMR 8231 Chemistry, Biology and Innovation, ESPCI Paris, PSL University, CNRS, 10 rue Vauquelin 75005 Paris, France

<sup>b</sup>Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/SEDRE/LELI, Fontenay-aux-Roses, 92260, France

<sup>c</sup>Sorbonne Université, 75005 Paris, France

---

### IV.2. Abstract

In this study, a selective and specific sorbent for radium extraction was developed for the first time using ion-imprinted polymer technology. After identifying the best monomer candidates, porogen, and complexation time from electrospray ionization mass spectrometry experiments, solubility tests, and conductimetry experiments, respectively, five ion-imprinted polymers (IIPs) were synthesized by bulk polymerization using Ba<sup>2+</sup> as template ion. Non-imprinted polymers (NIPs) were similarly prepared but without template ions. Polymers were packed in solid phase extraction (SPE) cartridges for their characterization. Composition of the percolation and washing solutions (e.g. buffer concentration, nature and pH, and ethanol proportion) was varied to achieve the highest retention for the template ion while minimizing that of interfering ions. The retention, selectivity (retention on IIP *versus* on NIP), and specificity (targeted ions *versus* interfering ions) properties of the different polymers were compared by measuring the recovery yields in the SPE collected fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The IIP synthesized in acetonitrile/dimethylsulfoxide (1/1, v/v) using Ba<sup>2+</sup> as template ion, vinylphosphonic acid as complexing monomer, and styrene and divinylbenzene as co-monomer and cross-linker showed both selectivity and specificity. It retained strongly Ra<sup>2+</sup> while having the potential to isolate it from alkali metals, metalloids and some transition metals. A study on polyatomic interferences that could result from the presence of co-extracted ions in the analyzed fractions was also performed on ICP-MS coupled to an efficient desolvating nebulizer. BET surface areas measurements were carried out to better characterize this highly promising IIP for Ra<sup>2+</sup> extraction.

### IV.3. Introduction

Radium-226 is a natural radiotoxic radionuclide with a half-life of 1,600 years that is part of the uranium-238 decay chain. Its release to the environment is heightened by human activities such as uranium, coal, and phosphate mining, or shale gas extraction [2]. As radium shares similar properties with calcium, it can be involved in biological processes. In addition, during its decay,  $^{226}\text{Ra}$  forms highly radioactive radon gas. Its persistence in the environment thus represents a risk of internal exposure to ionizing radiations for populations and ecosystems. For these reasons, radiological monitoring of the environment is a major concern. To date, there is still many grey areas regarding the processes of radium migration in the environment. This is due in part to the analytical challenge of accurately determining ultra-trace level of  $^{226}\text{Ra}$  in complex environmental samples. A sample pretreatment step to concentrate it is therefore essential before analysis, independently of the measurement technique selected (mass spectrometry or radiometry).

Solid-phase extraction (SPE) is an efficient technique enabling to extract and purify analytes contained in complex samples. However, among commercial resins, rare succeed alone to selectively extract  $\text{Ra}^{2+}$  from the other alkali or alkaline-earth cations that are much more concentrated in the samples [5,6]. Most extraction procedures, followed by an ICP-MS analysis, employ the AG50W-X8 cation exchange resin alone [51,52,55,56] or in combination with a strontium specific resin (Sr resin) [7–13], jointly with complex and multi-steps protocols often including an evaporation step between the two resins. AnaLig® Ra-01 is the only Ra-specific resin available on the market but it is expensive, probably due to the cost of the synthesis of the macrocyclic ligand that it contains. Moreover, it requires the use of an organic complexing agent not fully compatible with ICP-MS analysis for  $\text{Ra}^{2+}$  elution [65,66]. The development of ion-imprinted polymers (IIPs) appears as an alternative to increase sorbent specificity and to allow  $\text{Ra}^{2+}$  elution with ICP-MS compatible solutions, and this at a much lower cost since they are most of the time prepared from commercial reagents.

Synthesized in the presence of the targeted ion or an analogous ion forming a complex with one or several kinds of monomers, after polymerization in the presence of a cross-linker and removal of the template ions, IIPs possess specific cavities, complementary in terms of size, shape, and functionalities to the targeted ion, enabling its specific recognition. A non-imprinted polymer (NIP) is also synthesized under the same conditions, but without the introduction of a template ion. It is, in theory, formed of ligands randomly organized and thus is used, as control sorbent, to demonstrate the imprinting effect. Since their appearance in the late 70's, development of IIPs as more specific sorbents for extraction in batch or in SPE cartridge, or sensors for heavy metals, transition metals, rare earths, and actinides, has largely gained in attractiveness [14,15,160]. Though IIPs has already been developed for other

radionuclides [16], it has not been the case yet for radium extraction, which was the objective of the present study.

For radiological protection reasons,  $Ba^{2+}$  was selected as a  $Ra^{2+}$  analogue for the development of the IIPs. The use of an analogous ion is also advantageous as it prevents any radium contamination resulting from an incomplete elimination of the template during the forthcoming sample analysis.  $Ba^{2+}$  was considered a good candidate because it has a similar hydrated ionic radius to  $Ra^{2+}$  (above it in the periodic table) and also shares the same preferred coordination number (CN = 8) [239,240]. Synthesis conditions implemented for IIPs designed for other alkaline earth metals were first reviewed. However, very little literature on this subject was available. Only 12 articles focused on this topic, among them 10 were about strontium IIPs [212,214–217,219–221,225,226], 1 about a calcium IIP [222], and 1 about an IIP for alkaline earth metals ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Ba^{2+}$ ) [213]. Indeed, the interest and number of possible applications remain higher for heavy metals. Moreover, due to their low charge density, low electronegativity, and large ionic radius, they are less likely to form stable complexes with monomers than other ions. Three approaches may be employed to elaborate an IIP (crosslinking of linear chain polymers, chemical immobilization of a monomer bearing a vinyl function, and trapping of a non-vinylated ligand), but strontium IIPs abovementioned were only synthesized using the first two methods [160]. However, the crosslinking approach does not offer a wide choice of commercial linear chain polymers and thus less chance to make a specific IIP and IIPs developed through the trapping approach may produce unreproducible results due to the loss of the trapped ligand after several uses of the support [174]. Chemical immobilization was thus selected for this work in combination with bulk polymerization. Methacrylic acid (MAA) is the only vinylated monomer that has been used [215–217], apart from uncommon monomers reacting through other kinds of reactions with the cross-linker also employed (e.g. bis(trimethoxysilyl)propyl)amine [212], dithiothreitol [213], and formaldehyde condensate [226]). 2-vinylpyridine (2-VP) and vinylphosphonic acid (VPA) have also proven their worth for other IIP syntheses [241,242] and phosphoric acid based-polydentate ligands are good chelating agents for alkaline-earth metals [46]. The lack of information provided in existing literature led us to establish a screening strategy to preselect synthesis conditions in a rational way instead of proceeding by trial and error as it is still often the case nowadays. The most critical step of an imprinted polymer synthesis corresponds to the complexation step between template and monomers. Computational simulations or spectroscopic methods (e.g. UV-vis, FTIR or RMN) have already been used to preselect the best monomers candidates for molecular or ion-imprinted polymers synthesis [181,243]. The use of experimental designs in combination with these techniques can also bring valuable information on key parameters governing the imprinting process [181].



The affinity of several monomers for  $\text{Ba}^{2+}$  and the coordination of complexes were in this article screened for the first time by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), a technique which is currently widely available in analytical chemistry laboratories. The IIPs/NIPs corresponding to the most promising conditions were then synthesized. Composition and/or volumes of the percolation, washing, and elution solutions were first optimized in order to evaluate the potential of the polymers for SPE. The quantification of the tested ions in each SPE fraction was carried out by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface areas of some IIPs and NIPs were also compared to correlate information brought by the extraction profiles. The most promising IIP in terms of both retention, selectivity, and specificity was finally evaluated for radium extraction in the presence of a wide range of interfering ions.

## IV.4. Material and methods

### IV.4.1. Reagents

Barium nitrate (99.999%), nickel nitrate hexahydrate (99.999%) and 2-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (Bis-Tris,  $\geq 99\%$ ) were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France) and VWR Chemicals (Fontenay-sous-Bois, France), respectively. Solvents, including HPLC-grade acetonitrile (ACN), HPLC-grade ethanol, and HPLC-grade methanol were provided by Carlo Erba (Val-de-Reuil, France), while anhydrous ethylene glycol monomethyl ether (EGME, 99.8%), anhydrous dimethylsulfoxide (DMSO,  $\geq 99.9\%$ ), 2-VP (97%), di(ethylene glycol) divinyl ether (DEGDE, 99%), MAA (99%), VPA (97%), styrene ( $\geq 99\%$ ), and divinylbenzene (DVB, 80%) were purchased from Sigma-Aldrich. MAA was purified by vacuum distillation in order to remove the polymerization inhibitor, and stored at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Azo- $N,N'$ -diisobutyronitrile (AIBN) was provided by Acros Organics (Noisy-le-Grand, France).

High purity nitric acid was obtained by distillation (Savillex<sup>®</sup> DST-1000 system) from  $\text{HNO}_3$  68% Normapur provided by VWR Chemicals. To prepare alkaline solutions, ammonia 25% Suprapur from Merck (Darmstadt, Germany) was used. Ultrapure (UP) water was produced using a Milli-Q system from Millipore (Molsheim, France). 1000  $\text{mg L}^{-1}$  mono-elemental stock solutions of Ba in 2%  $\text{HNO}_3$  (SPEX CertiPrep), of Cs in 2%  $\text{HNO}_3$  (SPEX CertiPrep), of La in 2%  $\text{HNO}_3$  (CPA Chem, Zagora, Bulgaria), of Th in 5%  $\text{HNO}_3$  (Plasmanorm, VWR), of W in 5%  $\text{HNO}_3$  (Alfa Aesar), and of Ni in 2-5% (BDH Aristar) were used. A multi-elemental solution of 33 elements, each at 100  $\text{mg L}^{-1}$  in 5%  $\text{HNO}_3$  (M33 containing Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, U, and Zn) was obtained from CPA Chem. An in-house  $^{226}\text{Ra}$  source with a specific activity of 11.92  $\text{Bq g}^{-1}$

was used to prepare the percolation solution for the test on the target element of this study. For some experiments, Tl ( $m/z$  205) was employed as internal standard at  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  (CPA Chem). All sample dilutions and solutions for ICP-MS analysis (calibration standards, blanks, and washing solutions) were performed with  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  (M) i.e.  $\sim 3\%$   $\text{HNO}_3$ . When a calibration was used for quantification, concentrations of the ICP-MS standard solutions ranged from  $0.01$  (Cs) or  $0.03$  (Ba) to  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

#### IV.4.2. ESI-MS experiments

Eight types of solutions corresponding to different ligands (DEGDE, MAA, 2-VP, and VPA respectively for the solutions A, B, C, and D) were prepared in MeOH/water (1/1, v/v). The solutions were prepared either in stoichiometric proportion (metal/ligand ratio (M/L) of 1/1 with  $10^{-4}$  M of  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) (solutions A–D) or with an excess of ligands (M/L of 1/6) (solutions A'–D'). Combinations of 2 ligands in ratio M/L1/L2 of 1/4/3 were also tested and led to the preparation of three additional solutions: mixture of DEGDE and MAA (solution E); mixture of DEGDE and 2-VP (solution F); and mixture of DEGDE and VPA (solution G).

Nature of complexes formed and kinetics of their formation were studied by infusion of the complexation solutions in ESI-MS with an Orbitrap Q Exactive Plus mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Courtaboeuf, France), in both positive (ESI(+)) and negative (ESI(-)) modes. Mass calibration was performed weekly using Pierce LTQ Velos ESI positive ion calibration solution ( $m/z$  range: 138–1622) and Pierce LTQ Velos ESI negative ion calibration solution ( $m/z$  range: 265–1780) from Thermo Fisher Scientific. All data acquisition on the MS system was controlled by the Xcalibur 4.1 software. Source parameters were optimized in order to have the highest sensitivity while infusing solutions in the softest ionization conditions (relatively low gas flow rates and temperatures) so that complexes remain intact. The ESI source parameters were set as follows: sheath gas flow-rate, 10; auxiliary gas flow-rate, 1; spray voltage, 3 kV; capillary temperature,  $120^\circ\text{C}$ ; S-lens RF level, 55; auxiliary gas heater temperature,  $30^\circ\text{C}$ . All solutions were infused at a flow rate of  $10 \mu\text{L min}^{-1}$  after respectively a “short” and a “long” incubation time. Solutions with only one type of ligand (A–D and A'–D') were infused after  $\sim 2$  h and  $\sim 24$  h. Solutions with two types of ligands (E–G) were infused  $\sim 2$  h and  $\sim 24$  h after addition of L2, itself being added  $\sim 24$  h after addition of L1.

Data processing was performed with FreeStyle 1.3 software. The MS spectrum was registered in scan mode ( $m/z$  60–900) at a resolution of 140,000 during 1 minute and an average mass spectrum was generated. A “home-made” database containing the theoretical  $m/z$  of the wide range of theoretical complexes combinations was realized, taking into account the capacity of the studied ligands to gain or lose one or several protons. Error tolerance was set at 1 mDa and identification of complexes was

performed by confronting the experimental  $m/z$  on the average mass spectra to the “home-made” database.

### IV.4.3. Conductimetry experiments

Barium nitrate solution at  $5 \times 10^{-4}$  M and ligand solutions (DEGDE, VPA, or MAA) at  $4 \times 10^{-2}$  M were prepared in MeOH/water (1/1, v/v) or in ACN/DMSO (1/1, v/v). The complexation kinetics of four metal/ligand systems, each with a molar ratio M/L of 1/3, was studied: system A with Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and DEGDE in MeOH/water (1/1, v/v), system B with Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and DEGDE in ACN/DMSO (1/1, v/v), system C with Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and MAA in ACN/DMSO (1/1, v/v), and system D with Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and VPA in ACN/DMSO (1/1, v/v).

In order to obtain the system with the desired molar ratio, a known amount of ligand solution was added to 8 mL of salt solution under magnetic stirring (300 rpm). The evolution of conductivity versus time was recorded at regular intervals (5 min) for up to 48 h from the addition of the ligand solution. Measurements were performed in an air-conditioned room (21°C) with a SevenCompact S230 conductivity meter (Mettler Toledo, Viroflay, France) and a Pt electrode with a glass body (InLab® 720 having a measurement range from 0.1 to 500  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). The electrode was previously calibrated using a  $10^{-3}$  M solution of KCl in Milli-Q water (148  $\mu\text{S cm}^{-1}$  at 25°C).

### IV.4.4. ICP-MS analyses

Analyses were mainly performed using an Agilent 7700x ICP-MS (ICP-(CC)-Q-MS) equipped with a quartz concentric nebulizer and a quartz Scott spray chamber. A daily performance check (sensitivity, oxide and double-charged ion formation) was realized with an Agilent tuning solution. For the test on radium combined to the deeper evaluation of the specificity, measurements were realized on an Agilent 8800 ICP-MS/MS (ICP-QQQ-MS). In this case, ICP-MS was run in single quadrupole mode, using a desolvating system (Apex Omega) with a PFA MicroFlow nebulizer (Elemental Scientific (ESI)) operating in self-aspiration mode ( $\sim 300 \mu\text{L min}^{-1}$ ) as sample introduction system. To minimize the consumption of <sup>226</sup>Ra solution, the instrument was optimized with a uranium solution ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and then fine-tuned with a pure <sup>226</sup>Ra solution. Acquisition parameters of the two ICP-MS instruments are given in **Table S8**. From the analysis of 10 blank solutions (0.5 M HNO<sub>3</sub>), the instrumental limits of quantification (LOQs) were calculated from Eq. (6). Values were estimated to be 0.03  $\mu\text{g L}^{-1}$  for Ba in ICP-(CC)-Q-MS, and 17 mBq L<sup>-1</sup> for <sup>226</sup>Ra in Apex Omega-ICP-QQQ-MS.

$$\text{LOQ} = \frac{\mu_{\text{blank}} + 10\sigma_{\text{blank}}}{a} \quad (6)$$

where  $\mu_{\text{blank}}$ ,  $\sigma_{\text{blank}}$ , and  $a$  are the average number of counts per second (cps) in the analyzed blank solution, the corresponding standard deviation (cps), and the sensitivity of the instrument (cps/( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) or cps/(mBq L<sup>-1</sup>)), respectively.

#### IV.4.5. Solubility tests

Solubility tests for five polymerization mixtures (A–E) were performed using an initial volume of 0.75 mL of solvent for 0.125 mmol of barium nitrate salt, and varying the nature of solvent (ACN, EGME, DMSO, MeOH, ACN/DMSO (1/1, v/v), ACN/MeOH (1/1, v/v), and MeOH/water (1/1, v/v)), and volume if necessary. Results of the ESI-MS complexation studies allowed to retain preferentially some ligand(s) and some template ion/monomer ratios, and DVB combined with styrene, and AIBN were chosen as crosslinking agent and polymerization initiator, respectively: Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/MAA/styrene/DVB, molar ratio 1/10/20/20 (mixture A); Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DEGDE/styrene/DVB, 1/4/20/20 (mixture B); Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/VPA/styrene/DVB, 1/6/20/20 (mixture C); Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DEGDE/MAA/styrene/DVB, 1/4/3/20/20 (mixture D); and Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DEGDE/VPA/styrene/DVB 1/4/3/20/20 (mixture E).

For each mixture, the solvent was added to the salt and the first ligand and the solution was then left under magnetic stirring for 24 h so that complexation may occur. Twenty-four hours later, if the salt was completely dissolved, the second ligand (MAA or VPA) was added to the mixture and the solution was left under magnetic stirring for another 24 h. If not, the volume of solvent and the complexation time were increased until a clear mixture was obtained before addition of the second ligand. If the mixture was still not clear after addition of a total volume of 2 mL of solvent, the test was abandoned and the mixture was considered not soluble in the studied solvent. Such a volume was indeed considered too high for IIPs synthesized by free radical bulk polymerization from 0.125 mmol of template ion. Styrene, DVB and AIBN (1% based on total moles of polymerizable double bonds) were finally added to the mixture. The tube containing the mixture was placed in a thermostatically controlled water bath at 60°C for 24 h to check whether polymerization was taking place and whether the resulting block polymers were homogeneous.

#### IV.4.6. Synthesis of the ion-imprinted polymers

Five IIPs were synthesized in ACN/DMSO (1/1, v/v) using Ba<sup>2+</sup> as template ion and variable template/monomer(s)/co-monomer/cross-linker molar ratios (T/M/CM/CL) depending on the monomer(s) nature (**Table 13**). Another IIP was synthesized using Ni<sup>2+</sup> as template in place of Ba<sup>2+</sup> and VPA as monomer, named IIP Ni, and used as another kind of control polymer. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.5 mmol) and 3 mL of an ACN/DMSO (1/1, v/v) mixture were used as template and porogen, respectively. DEGDE, MAA, VPA and styrene, or a combination of them were used as monomers, DVB as cross-linker, and AIBN as initiator. The template was dissolved in the porogen and the first monomer was immediately added. The mixture was left under magnetic stirring for 48 h (24 h for solubilization followed by 24 h for complexation) before adding the second monomer (magnetic stirring for another 24 h). Afterwards, the cross-linker and the initiator (1% based on total moles of polymerizable double bonds) were added and the polymerization mixture was purged with nitrogen for 10 min to eliminate dissolved oxygen. The tube was finally sealed and immersed in a thermostatically controlled water bath at 60°C for 24 h to perform thermal polymerization. All NIPs were synthesized following the same protocol but without introducing template ions.

**Table 13.** Compositions of the six IIPs synthesized in ACN/DMSO (1/1, v/v) as porogen. The corresponding NIPs were synthesized in the same conditions without introducing the template.

IIP name	Template ion (T)	Monomer(s) (M)	Co-monomer (CM)/Cross-linker (CL)	Ratio T/M/CM/CL
D	Ba(II)	DEGDE	Styrene/DVB	1/4/20/20
M	Ba(II)	MAA	Styrene/DVB	1/10/20/20
V	Ba(II)	VPA	Styrene/DVB	1/6/20/20
DM	Ba(II)	DEGDE/MAA	Styrene/DVB	1/4/3/20/20
DV	Ba(II)	DEGDE/VPA	Styrene/DVB	1/4/3/20/20

Once the polymers (IIPs and NIPs) were synthesized, they were crushed and automatically ground with a grinder MM 301 (Retsch®, Eragny sur Oise, France) at 30 Hz, and stirred for 3 cycles of 20 h in 3 M HNO<sub>3</sub> in order to remove the template ions from the IIPs. After each cycle, both IIPs and NIPs elimination solutions were filtered under vacuum with a Millipore glass filtration system surmounted by a MF-Millipore® mixed cellulose esters membrane filter (47 mm diameter, 1.2 µm pore size, Merck), and diluted 10<sup>6</sup> times with 0.5 M HNO<sub>3</sub> for subsequent ICP-MS analysis to assess the amount of barium template removed. Particles were then washed with UP water until the pH was neutral (estimation with pH paper), and dried in an oven at 50 °C. Next, polymers were sieved in a vibratory sieve shaker

AS 200 from Retsch® (amplitude of 13 mm g<sup>-1</sup>). Particles with sizes between 25 and 36 µm were finally sedimented in 20 mL of a MeOH/water mixture (80/20, v/v) (6 times for 90 min) to eliminate the smallest residual particles, before being dried again in an oven at 50 °C. Once dried, 30 mg of each polymer were packed in a 1 mL polypropylene cartridge (Merck) between 2 polyethylene frits (20 µm porosity, Merck) using 1 mL of MeOH, ready to be characterized by SPE.

#### IV.4.7. SPE procedures in pure media

The five synthesized IIPs/NIPs were first evaluated by applying the same SPE procedures, in particular by comparing their retention properties in different percolation media: a mixture of ACN/DMSO (1/1, v/v) corresponding to the porogen used during synthesis, 0.56 mM of NH<sub>3</sub> at pH 10 or 25 mM of Bis-Tris buffer at pH 7. In optimal conditions for the most promising IIP/NIP, cartridges were conditioned with 3 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7. 1 mL of the same buffer containing at most some tens of ng of each element was then percolated. Washing steps consisted in 0.5 mL of UP water, followed by 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> at pH 4. The elution steps were finally carried out with 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> at pH 3, 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> at pH 2, and 1.5 mL of 0.5 M HNO<sub>3</sub>. A flow rate around 0.5 mL min<sup>-1</sup> was applied all along the procedure. After each use, cartridges were washed with water until pH was neutral and stored in UP water. Each collected fraction was diluted with 0.5 M HNO<sub>3</sub> before ICP-MS analysis in order to have a final element concentration staying within the calibration values. The recovery rate in each SPE fraction was calculated by comparing the amount of a given element in the fraction to the amount of the same element in the percolation solution using the calibration curve. For the test on radium, a multi-elemental solution containing <sup>226</sup>Ra at 0.01 Bq mL<sup>-1</sup> and 36 elements at 10 µg L<sup>-1</sup> in 25 mM of Bis-Tris buffer at pH 7 was loaded and extraction recoveries were determined from the counts per second measured in each fraction.

#### IV.4.8. Physical characterizations

Thermogravimetric analyses (TGA) were realized under nitrogen atmosphere on a TGA 2 STAR<sup>®</sup> system (Mettler Toledo, Viroflay, France) to evaluate the degradation temperature of the polymers. The loss of mass in function of the temperature was recorded using up to 5 mg of initial sample mass and applying a heating ramp of 5 °C min<sup>-1</sup> until a maximum temperature of 600 or 800 °C was reached.

The Brunauer-Emmett-Teller (BET) nitrogen adsorption/desorption technique was also applied on some of the prepared polymers to evaluate their BET surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) using a 3-Flex system (Micromeritics<sup>®</sup>, Merignac, France). 100 mg of sample were weighted in a sample holder and placed

on a port of the instrument for *in situ* degassing under vacuum by applying the following heating program: 25-60 °C at 10 °C min<sup>-1</sup>; 60-150 °C at 5 °C min<sup>-1</sup>; 150-180 °C at 2 °C min<sup>-1</sup>; and 180°C for 1 h.  $S_{\text{BET}}$  values were calculated for  $P/P^\circ$  values in the range 0.05–0.35, the range in which the curve obtained is linear and the BET model is valid. The samples were reweighted at the end of the analysis to calculate the  $S_{\text{BET}}$  values from dry sample masses.

## IV.5. Results and discussion

### IV.5.1. Screening of the synthesis conditions

#### IV.5.1.1. Choice of the best monomer candidates by MS experiments

As previously mentioned,  $\text{Ba}^{2+}$  was selected as a  $\text{Ra}^{2+}$  analogue for the development of the IIPs. The binding affinity of different monomer-ligands for  $\text{Ba}^{2+}$  was tested by direct infusion ESI-MS in order to select the best candidates for further IIP syntheses. Four ligands (DEGDE, MAA, 2-VP and VPA), some not being conventional in IIP synthesis, and exhibiting various structures and acido-basic properties were selected. DEGDE is an acyclic ether with three oxygen atoms as possible interaction sites and was selected to test whether it can form  $\text{ML}_n$  complexes ( $n \geq 2$ ) with  $\text{Ba}^{2+}$ . It was picked in order to recreate a pseudo-crown ether upon complexation since crown ethers are known to efficiently trap alkaline earth metals (e.g. 21C7 for  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Ra}^{2+}$ ) [46,69]. However, crown ethers bearing a vinyl function are not commercially available, thus preventing their use as monomers. MAA possesses a carboxylate group (pKa: 4.66) and is the most common monomer used both for molecularly imprinted polymer (MIP) and IIP synthesis. 2-VP can develop interactions with cations *via* its  $\pi$ -bonds and the free doublet of its nitrogen atom (pKa: 4.86) while VPA has several electron donor moieties involving oxygen atoms on its phosphorus group (two hydroxyl groups with pKa values of 3.68 and 8.70, and a P=O double bond). Among the studied systems, some were only with one kind of ligand and other with two kinds of ligands (DEGDE combined to MAA, 2-VP, or VPA), the role of the second ligand being to enhance the specificity of the complex. Apart from the ligand(s) nature, the influence of two other parameters on complex formation was also studied, namely the metal/ligand molar ratio and the complexation time before infusion. It should be noted that these experiments were carried out in MeOH/water (1/1, v/v) rather than in potential synthesis solvents for reasons of compatibility with the ESI source. Thus, the obtained results were carefully interpreted keeping in mind that solutions were not strictly representative of the polymerization medium due in particular to the solvent nature and to the low concentrations of template and monomer(s). MeOH and water are indeed generally not used for IIP

synthesis because their polar and dissociative character may affect template-monomer interactions. However, as shown in **Table 14**, several complexes were detected in this medium. Detailed results of species identified for each system as a function of the ligand ratio and the incubation time are provided in supplementary information (**Table S9** to **Table S15**).

**Table 14.** Barium complexes identified in ESI(+/-)-MS depending on the ligand(s) (L).

Ligand(s)	Identified complexes
DEGDE	$[\text{Ba}+n\text{L}]^{2+}$ , $n \in \{2, 3\}$
MAA	$[\text{Ba}+n\text{L}-\text{H}]^+$ , $n \in \{1, 2, 3, 4\}$ $[\text{Ba}+3\text{L}-3\text{H}]^+$
2-VP	<sup>a</sup> $[\text{Ba}+3\text{L}]^{2+}$
VPA	$[\text{Ba}+n\text{L}-\text{H}]^+$ , $n \in \{1, 2, 3, ^b4, ^b5, ^a6\}$ $[\text{Ba}+n\text{L}1+\text{L}2-\text{H}]^+$ , $n \in \{1, 2\}$ $^c[\text{Ba}+n\text{L}1+\text{L}2]^{2+}$ , $n \in \{1, 2, 3\}$
DEGDE/MAA	$^c[\text{Ba}+2\text{L}1+2\text{L}2]^{2+}$ $^c[\text{Ba}+\text{L}1+3\text{L}2-\text{H}]^+$ $^*[\text{Ba}+2\text{L}1+2\text{L}2-\text{H}]^+$
DEGDE/2-VP	$^c[\text{Ba}+\text{L}1+2\text{L}2]^{2+}$
DEGDE/VPA	$^c[\text{Ba}+\text{L}1+\text{L}2-\text{H}]^+$ $^c[\text{Ba}+\text{L}1+2\text{L}2-\text{H}]^+$ $[\text{Ba}+2\text{L}1+\text{L}2-\text{H}]^+$ $^c[\text{Ba}+2\text{L}1+\text{L}2]^{2+}$

<sup>a</sup>: Signal not continuous over the entire infusion period.

<sup>b</sup>: Specie only detected in the solution with a molar ratio of 1/6 and infused after a long complexation time.

<sup>c</sup>: Specie only detected in solutions with a molar ratio of 1/6, whatever the complexation time.

<sup>d</sup>: Specie only detected for the solution infused after a short complexation time.

All solutions were infused in the softest ionization conditions with the aim of keeping complexes intact. Extracted ion chromatograms (EICs) performed on scan of  $m/z$  60–900 resulting from the data processing exhibited either a continuous signal over the entire infusion period, a discontinuous signal, or no signal. As the background noise of the instrument was in the order of  $10^5$ , only signals with higher intensity than this threshold value allowed to confirm the presence of complexes. A discontinuous signal could indicate that the corresponding complex was not stable or not easily ionizable, therefore we did not take into account such complexes when selecting the monomers for future syntheses. These results, summarized in **Table 14**, indicate that a great variety of complexes were observed, notably with DEGDE (2 species), MAA (5 species) and VPA (6 species) alone, but also mixed complexes for  $\text{Ba}^{2+}$ /DEGDE/MAA (8 species) and  $\text{Ba}^{2+}$ /DEGDE/VPA systems (4 species). Assuming the bonds occur *via* O-atoms, some of the previously cited complexes have a stoichiometry in close agreement with the coordination number of  $\text{Ba}^{2+}$  (8), such as  $[\text{Ba}+2\text{DEGDE}+2\text{MAA}-\text{H}]^+$  or  $[\text{Ba}+2\text{DEGDE}+\text{VPA}-\text{H}]^+$  [239]. Almost no complex containing 2-VP was observed. This could mean (i) that the only ligand containing a nitrogen atom has less affinity for  $\text{Ba}^{2+}$  than the three other oxygen atom ligands studied, or (ii) that



only neutral complexes were formed and could therefore not be detected with that technique, or else (iii) that complexes formed were either difficult to ionize, or (iv) not stable and destroyed in the ionization source. Since we had no more information, we decided not to pursue next steps of the screening synthesis conditions with this ligand but we kept all the other ones.

The maximum stoichiometry observed for  $\text{Ba}^{2+}$ /DEGDE,  $\text{Ba}^{2+}$ /MAA and  $\text{Ba}^{2+}$ /VPA complexes were 1/3, 1/4, and 1/6, respectively. The steric hindrance and the fact that solvent in which solutions were prepared was not pure water may explain why the 8-fold  $\text{Ba}^{2+}$  coordination number was not reached. Another explanation could be that bigger complexes tend to be less stable and thus more difficult to see. Indeed, we noticed that the signal intensity decreases and becomes discontinuous when the complex contains a greater number of ligands molecules (e.g. from 5 VPA molecules or more bound to  $\text{Ba}^{2+}$  in **Figure S7**). Only complexes bearing a single charge (one ligand lost one proton) or doubly charged (only composed of neutral ligands) were monitored. If we assume that the pH in MeOH/water is closed to 5.5-6 (pH of UP water) and considering pKa values previously mentioned, DEGDE is neutral in solution, MAA exists in both its neutral and anionic deprotonated forms, 2-VP exists in both its neutral and cationic protonated forms, and VPA mostly exists in both its anionic form (loss of only one proton) and its neutral form. This is consistent with complexes reported in **Table 14**. Indeed, complexes containing a majority of neutral ligand molecules were mainly observed in the positive ionization mode and this can be explained by in source reprotonation (e.g.  $\text{H}^+$  coming from the solvent). An example of average mass spectrum on which the state of charge of a  $\text{Ba}^{2+}$  and DEGDE-based complex is visible, is provided in **Figure S8**.

As expected, solutions with the greatest M/L molar ratio led to the formation of the biggest complexes (e.g. species marked a and b in **Table 14**). Regarding systems involving a single ligand, the complexation time seemed not have any significant effect on the formation of complexes since the same species were generally identified on the mass spectra of solutions infused after 2 h and after 24 h of incubation (see **Table S9** to **Table S12** in supplementary information). Therefore, the kinetics of complexation seem to be fast in MeOH/water (1/1, v/v). In case of systems combining two different ligands, the influence of the incubation time was less clear (see **Table S13** to **Table S15** in supplementary information). We noticed for instance that some species were only detected after a short incubation time (e.g. species marked c in **Table 14**), perhaps because they were then supplanted by other more stable complexes.

To conclude, this study based on MS measurements allowed to eliminate 2-VP and to keep as monomer-ligands VPA, MAA, and DEDGE alone or a combination between DEGDE and VPA or MAA, which correspond to 5 different conditions of IIP synthesis.

#### IV.5.1.2. Choice of the synthesis solvent

Once some monomers were selected, the best candidates being VPA, MAA, and DEDGE alone and VPA or MAA combined with DEGDE for previously mentioned reasons, solubility tests of the different polymerization mixtures were conducted to determine in which solvents (nature and volume) syntheses should be performed. For solvents selection, we used a 2D-map representing the dielectric constant in function of the polarity index of typical solvents used for MIP and IIP synthesis (**Figure S9**). To have more chance to dissolve the barium nitrate salt in organic solvents, 6 porogens all rather quite polar but covering a wide range of dissociating power were selected either alone (ACN, EGME, and MeOH), or in mixture (ACN/MeOH, ACN/DMSO, and MeOH/water, all with a ratio 1/1, v/v). Even though MeOH/water is known to be a polar and protic solvent, which also tends to dissociate compounds, according to the MS results we were able to observe complexes in this medium. It was thus included in the porogen candidates list. Indeed, if it could solubilize compounds and lead to the formation of cavities, then reproducing later the ionic recognition mechanism when putting the IIPs in contact with an aqueous sample would be easier than in case of IIPs synthesized with organic solvents. For most of the solubility tests, monomers were introduced slightly in excess compared to the stoichiometry of complexes observed in MS, in order to favor the formation of species respecting the coordination number of  $Ba^{2+}$  while not risking that too many ligands remain uncomplexed. DVB was selected as cross-linker instead of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) which possesses several O-atoms and could thus be a source of non-specific interactions. It was also demonstrated in a paper dedicated to the reusability of MIPs that polymers synthesized with DVB were more resistant under acidic and basic extraction conditions than those with EGDMA which are subjected to hydrolysis [175]. In literature, DVB is usually employed in combination with styrene monomers [126,172,244,245]. Therefore, a styrene/DVB molar ratio of 1/1 was applied as it allowed to form a polymer structure with well-defined cavities as already demonstrated for instance for a samarium IIP [172] and an uranyl IIP [126] compared to an excess or deficit of DVB. Various template/DVB/styrene molar proportions were employed (e.g. 1/20/20 [172], 1/30/30 [244], 1/40/40 [126], and 1/65/65 [245]) but, as there is a lack of hindsight on the effect of this ratio in the reported works, we decided to keep the one corresponding to the most used T/CL ratio (1/20). However, among the 6 porogens tested, only 0.75 mL of ACN/DMSO (1/1, v/v) (polar and aprotic) allowed to solubilize the 5 polymerization mixtures depicted in section IV.4.5 and containing 0.125 mmol of barium. This volume of 6 ml per mmol of template is consistent with other IIPs synthesized by bulk polymerization from 1 mmol of template : 3.6 mL for a zinc IIP [246], 4.3 mL for a calcium IIP [222], 5 mL for lanthanide IIPs [172,247], 5.6 mL for a potassium IIP [206], 8.3

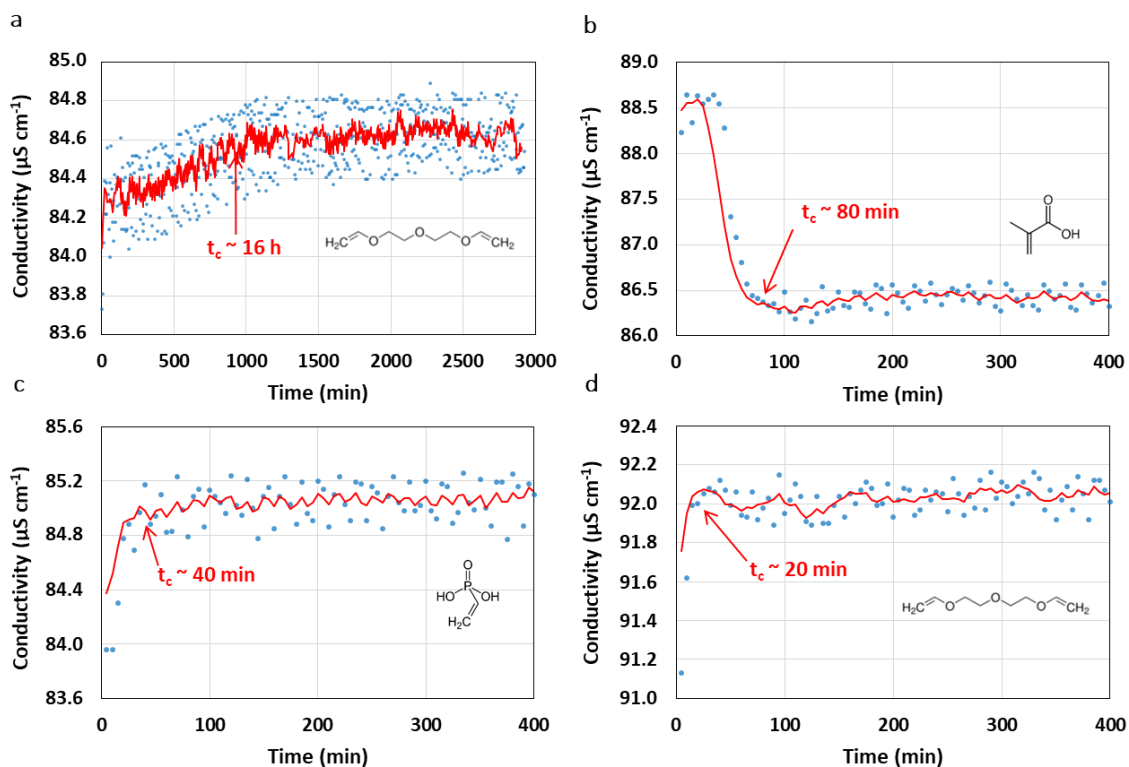
mL for a zinc IIP [248], and 10 mL for iron [244], lanthanides [174,249], and zinc IIPs [250–252]. Consequently, all barium IIPs were synthesized in this porogen.

### IV.5.1.3. Choice of the complexation time

Kinetic studies were then carried out by conductimetry to determine the complexation time between  $\text{Ba}^{2+}$  and the monomer(s) in the selected porogen. The **Figure 24** shows the conductivity trend depending on the studied system. A moving average was considered to filter the noise of the acquired data. The complexation time, indicated on the figures, was defined as the moment when the conductivity begins to stabilize and that materializes by a slope discontinuity. Experiments in ACN/DMSO (1/1, v/v) demonstrated that DEGDE-based complexes take around 16 h to form (**Figure 24a**), while those with MAA (**Figure 24b**) and VPA (**Figure 24c**) require only 80 and 40 min, respectively. The changes in conductivity were sometimes low but as the conductivities measured in both pure salt and ligand solutions were constant and the precision of the electrode was  $0.1 \mu\text{S cm}^{-1}$ , observed changes were considered significant. Depending on the monomer, an increase or decrease in conductivity was observed until a plateau was reached. The molar ionic conductivity being proportional to the mobility of the ion (Nernst-Einstein equation), these evolutions can be interpreted based on the ionic mobility of the free ions and complexes, previously observed in MS, present in the solution knowing the following equation (Eq. (7)).

$$\mu = \frac{|q|}{k\eta} \quad (7)$$

where  $\mu$ ,  $|q|$ ,  $k$  and  $\eta$  are the mobility of the complexed ion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ ), the absolute value of the metal ion charge (C), a positive parameter proportional to the radius of the solvated complex (m), and the viscosity of the medium (Pa s), respectively.



**Figure 24.** Complexation kinetics of  $Ba^{2+}$  by the ligand DEGDE (a), MAA (b), and VPA (c) in ACN/DMSO (1/1, v/v), and by DEGDE in MeOH/water (1/1, v/v) (d).  $t_c$ : complexation time. The red curve represents a 5 points moving average. At a given time  $T_i$ , the moving average was calculated considering the  $N$  following conductivity values at times  $T_i, T_{i+1} = T_i + 5 \text{ min}, \dots, T_{i+N-1} = T_i + (N-1) \times 5 \text{ min}$ .

For each system, we deduced from the MS experiments the minimum and maximum number of ligands that could bind to  $Ba^{2+}$ . We also made an assumption on the charge of the ligands since in an organic medium the pH is not easy to measure. All interpretations were made considering that in the studied solutions DEGDE was neutral (compound having no ionizable function) and that MAA and VPA had both a negative charge. Considering for instance the  $Ba^{2+}/DEGDE$  system, the complexes are in the form  $[Ba+xDEGDE]^{2+}$  with  $x \in \{2,3\}$ : the charge is unchanged while the size of the complex is larger than the one of the free ion. In theory, the mobility of the complexes should therefore be lower than that of the free ion and we should observe a decrease in conductivity in **Figure 24a**. On the contrary, a very slight increase was recorded, probably a sign that the parameter  $k$  must actually decrease due to solvation effects compared to the free ion. Following the same logic, the mobility of  $[Ba+xMAA]^{2-x}$  complexes with  $x \in \{1-4\}$  should decrease since the absolute value of the charge decreases (unchanged for  $x=4$ ) and the size increases for all  $x$ . This was observed in **Figure 24b**. For  $[Ba+xVPA]^{2-x}$  complexes with  $x \in \{1-6\}$ , we should have an increase in charge and size for  $x \in \{5,6\}$ . Since the charge effect always dominates over the size effect, one should have an increase in mobility as observed in **Figure 24c**.

**Figure 24** also shows the influence of the solvent on kinetics. Complex formation was indeed faster in MeOH/water (1/1, v/v) since the conductivity stabilized after only 20 min (**Figure 24d**) while the plateau was reached after 16 h in ACN/DMSO (1/1, v/v) (**Figure 24a**). These observations confirmed those made during the MS experiments performed in MeOH/water. Indeed, no significant differences were observed between the complexes detected during the infusion of solutions incubated for 2 h or for 24 h, both durations being higher than 20 min. Contrary to what was expected, it seems that the strong dissociating power of the MeOH/water mixture (1/1, v/v) promotes the dissociation of the  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  salt and thus the access of the ligands to  $\text{Ba}^{2+}$  ions. Having less affinity for organic solutions than for aqueous ones, the salt may dissociate less rapidly in ACN/DMSO (1/1, v/v).

Since the measured complexation times were all between 40 min and 16 h in ACN/DMSO (1/1, v/v) and also in order to be in the same conditions for all syntheses, it was decided to keep a complexation time of 24 h after each addition of monomer, independently of its nature.

#### IV.5.2. Performances comparison of the synthesized IIPs

After the selection of the monomers-ligands, the nature and volume of the porogen, and the complexation time, five IIPs and their corresponding NIP were synthesized using Ba(II) as template ion and conditions described in **Table 13**. Polymers were ground before proceeding to three cycles of 20 h of washing with 3 M  $\text{HNO}_3$  to remove the template ions. The amount of ions determined by ICP-MS in the IIP and NIP elimination solutions are available in **Table S16**. More than 80% of template ions introduced during the synthesis were removed after the first two elimination cycles and the third cycle was often ineffective to release the rest of ions bound to IIP cavities (e.g. IIPs V, D, and M). Removal efficiencies greater than 100% can be explained by the fact that during filtration of the first elimination solution, polymer particles remain impregnated by the solution of the first elimination cycle, thus distorting the quantification during the measurement of the elimination solution corresponding to the second and third cycles. Ba(II) ions were not measured in the elimination solutions recovered from the NIPs, evidencing that there was no contamination during their synthesis.

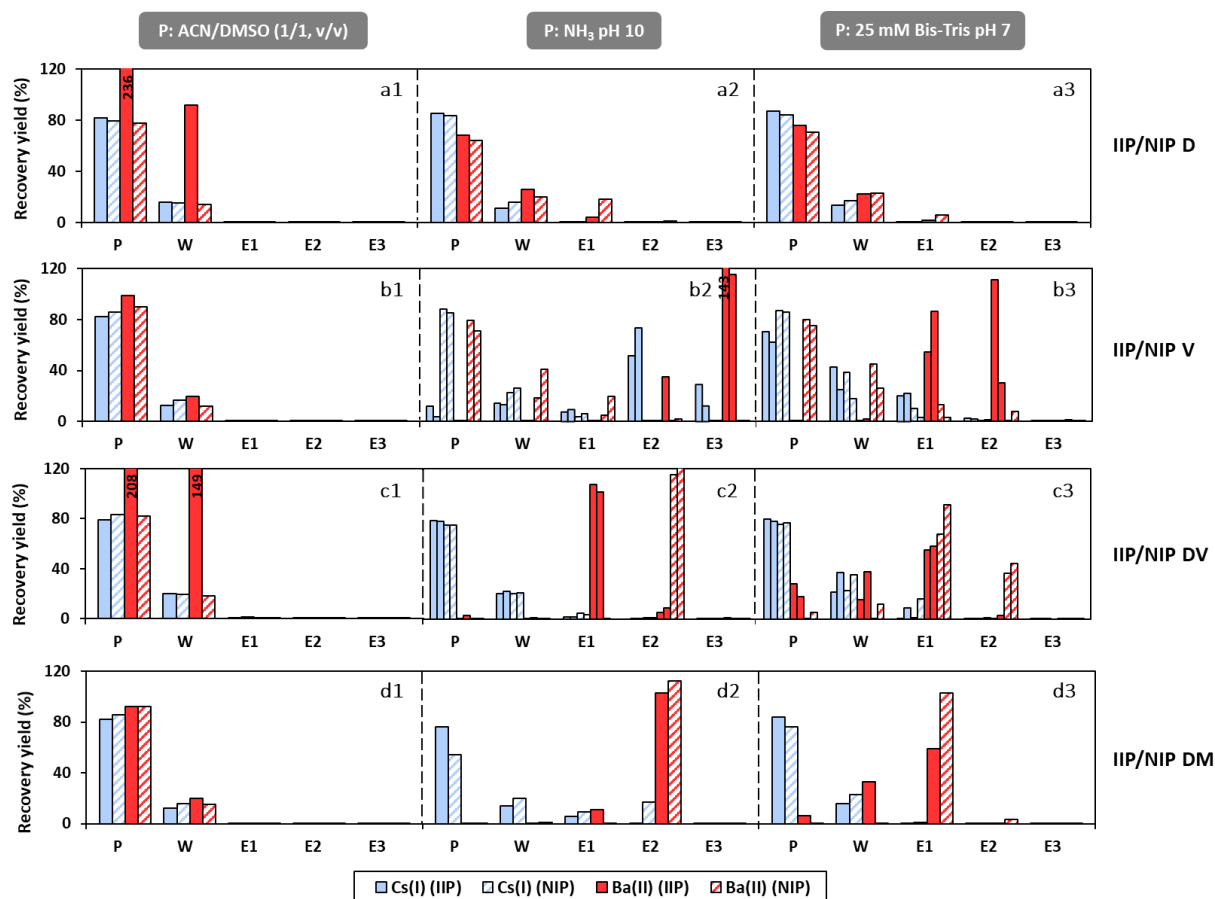
After sieving and sedimentation steps, 25-36  $\mu\text{m}$  particles were packed in cartridges (30 mg of sorbent) for their characterization that consists in studying the retention of  $\text{Ba}^{2+}$  on each sorbent by analyzing the percolation, the washing and the elution fractions of a SPE procedure. A SPE procedure was first performed on a non-spiked sample (blank) to ensure cartridges were clean before starting the characterization of the polymers. SPE profiles obtained using IIP M are not reported because of the lack of repeatability of the results. Indeed, during the synthesis, the barium nitrate salt did not solubilize completely contrary to what happened during the solubility test of the corresponding

polymerization mixture. The synthesis of this IIP has therefore been redone but the salt solubilization was still not complete. These solubilization problems had an effect on the obtained SPE profiles as they were not similar which can be explained by the fact that incomplete solubilization of the template ions must have led to different IIP structures. Therefore, this IIP was removed from this study.

The optimization of the SPE protocol was done in order to evaluate and compare the performances of the four other supports in terms of retention, selectivity (*i.e.* difference of retention between IIP and NIP), and specificity (*i.e.* difference between targeted and interfering ions). Regarding the last point, to limit extensive data processing and security constraints, the polymers were first evaluated by comparing the extraction profiles of only two model ions: Ba(II) which was used as template and is also a good analogous of the target ion (Ra(II)), and Cs(I) as interfering ion, the closest alkali metal to Ra(II) in the periodic table. The first step of the optimization of the SPE procedure consisted in finding an ideal percolation medium favoring the retention of at least Ba(II). Since ACN/DMSO (1/1, v/v) was used as porogen for all syntheses, this medium was first used for percolation in order to recreate the target ion-monomer interactions that allowed the formation of the hypothetical cavities during the syntheses, as it is usually done in the case of MIPs. In order to gradually disrupt these interactions, several washing and elution steps with 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> at decreasing pH, from pH 4 to pH 2, and with 3 mL of 0.5 M HNO<sub>3</sub> were applied. However, none of the ions could be retained in this percolation medium on any of the four IIPs and their NIP, meaning that the retention mechanism is not similar to that of MIPs (**Figure 25a1, b1, c1, and d1**). For the IIPs D (**Figure 25a1**) and DV (**Figure 25c1**), the Ba(II) recovery yield was much higher than 100%, indicating the presence of residual template ions which continued to be released even after performing template ion elimination and SPE blanks. This phenomenon became negligible after several uses of the cartridge (usually 2 or 3 uses) and this did not prevent us from confirming the low retention of ions under these conditions on these two IIPs.

Among monomers employed, MAA (pKa: 4.66) and VPA (pKa: 3.68 and 8.70) bear acid moieties and can therefore establish electrostatic interactions with cations depending on the pH. In order to deprotonate the acid groups present in cavities, a new extraction procedure was carried out in a basic medium, by loading ions in an NH<sub>3</sub> solution at pH 10. In these conditions, Ba(II) was well retained on IIPs V (**Figure 25b2**), DV (**Figure 25c2**), and DM (**Figure 25d2**), up to the final elution step (E3), to elution step at pH 3 (E1), and to elution step at pH 2 (E2), respectively. Cs(I) was also less retained than Ba(II) on these three IIPs (almost unretained on IIPs DV and DM). This indicates a certain degree of specificity of the polymers, property that was further studied afterwards. It is interesting to note that only IIP V presented more retention for Ba(II) than its NIP, thus showing a difference in selectivity as expected, although the washing step had not yet been optimized. A difference between the SPE profiles of IIP DV and its NIP was also observed but not as expected as in this case, Ba(II) was more retained on the NIP

than on the IIP. These results were confirmed by repeating twice this SPE procedure on IIPs/NIPs V and DV (the two consecutive bars in **Figure 25b2** and **c2** corresponding to results obtained in duplicate). At last, the retention on IIP D was still low for both ions in this percolation medium (**Figure 25a2**).



**Figure 25.** SPE profiles of Cs(I) and Ba(II) obtained on IIPs and NIPs D, V, DV, and DM by varying the percolation medium (a1, b1, c1, and d1: ACN/DMSO (1/1, v/v); a2, b2, c2, and d2:  $\text{NH}_3$  solution adjusted to pH 10; a3, b3, c3, and d3: 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7). P: percolation of 1 mL of test medium spiked with  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  of Cs(I) and Ba(II). W: washing with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 3 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. Two consecutive bars are plotted when the procedure was repeated twice. All fractions were analyzed with an ICP-(CC)-Q-MS system (Agilent 7700x). TI ( $m/z$  205 monitored) at  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  was used as internal standard to correct matrix effects in solutions containing ACN/DMSO.

As at pH 10, many elements present in natural waters (targeted samples) could precipitate and risk in the same time to entail Ba(II), a 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 was also tested as alternative percolation medium in order to be closer to the pH of such samples. Bis-Tris was selected for its pKa (6.5 at  $25^\circ\text{C}$ ) and because it is a cationic buffer and should thus not interact with cations. First, since these conditions also failed to retain Ba(II) on IIP D (**Figure 25a3**), it seems no cavity was formed even though DEGDE-based complexes were observed in MS. Characterization of this IIP was therefore not pursued. The SPE profile of IIP V showed Ba(II) was recovered in fractions E1 and E2 (**Figure 25b3**), so it was a bit less

well retained than in  $\text{NH}_3$  at pH 10, which can be explained by the fact that not all acidic groups of VPA-based cavities are negatively charged since pH is probably lower than  $\text{pK}_{\text{a}2}$  of the polymerized monomer. However, a difference in selectivity with its NIP was still visible and Cs(I) mainly came out during the percolation (~60-70%) and washing steps, thus improving the specificity of the polymer and making the extraction procedure in Bis-Tris more interesting. Regarding the profiles of IIP DV (**Figure 25c3**) and DM (**Figure 25d3**), Cs(I) was still less retained than Ba(II), however the retention of Ba(II) decreased very strongly on these two supports to make this percolation medium attractive. Moreover, the selectivity of these IIPs in comparison with their NIP was not observed.

Therefore, we tried to modify the washing protocol while loading ions at pH 10 again to obtain a difference in selectivity between the IIPs and their NIP. The influence of pH was first investigated, in particular, the washing step protocol was changed with a gradual decrease in pH from 3 to 2 since it was between these two values that Ba(II) was recovered from IIP DV and DM in SPE procedures presented in **Figure 25c2** and **d2**. Six successive washing steps with a very gradual decrease in pH by 0.2 units from pH 3 to pH 2 were applied, but as exemplified in **Figure S10**, under these conditions both NIPs retained Ba(II) as much or more than the IIPs. This may result from non-specific interactions caused by the presence of numerous monomer moieties at the surface of the resulting polymers, especially if the surface areas are significantly different between the IIP and its NIP as it was already reported in literature [253,254] and will be studied latter in this paper.

As the presence of DVB and styrene in large proportion confers to polymers a hydrophobic character, a second trial was realized by adding a small proportion of organic solvent in the washing solutions in order to improve the access of Ba(II) ions to the cavities and thus promote interactions between these ions and the functional groups present in the formed cavities. For this purpose, a gradient of EtOH was implemented with mixed  $\text{HNO}_3$  pH 4/EtOH solutions in proportion 95/5 to 60/40 v/v, but this did not enhance the retention on the DV and DM IIPs over that on the NIPs either (**Figure S11**). Given the behavior of crown ethers towards alkaline earth ions and based on the obtained MS results, we expected from these IIPs synthesized with a mix of monomers in order to form mixed complexes to be both more specific and selective than others. This difference in retention could be again explained by a difference in specific surface area between the IIPs and their NIP and/or by the mobility of the DEGDE monomers in cavities. DEGDE being an acyclic ether, it can indeed be more subjected to conformational changes than a crown ether, resulting in the case of IIPs, in cavities whose "shape" is not fixed. The strategy aiming at recreating *in situ* a pseudo crown ether starting from acyclic ether molecules was probably a bit ambitious.

Further SPE characterizations were thus only conducted on the most promising IIP, namely IIP V. A third extraction procedure in Bis-Tris was made to confirm the observed trends on that sorbent. In



**Figure S12**, the recovery calculated for the first extraction was quite high (165%) due to the release of residual template ions as already mentioned, but started to stabilize after the second extraction (117% and 116% in experiments  $n = 2$  and  $3$ , respectively). This highlights the interest of using an analogous ion as template instead of the target ion when the final purpose is to measure traces with high precision. Most of the IIPs in literature are however still directly synthesized from the target ion. The total average recovery yield of Ba(II) on the NIP was also sometimes higher than 100% (138%, 112%, and 104% for  $n = 1, 2$ , and  $3$ ) and can be explained by contaminations coming from the equipments and solutions employed during post-synthesis steps (common crushing bowls, filtration system, and sieves as those used for the IIP treatment) or by the equipments used to prepare solutions and characterize sorbents (tubes, pipette tip cones, cartridges, etc.). These contamination issues are also valid for the IIP. Since Ba(II) is present everywhere in nature, adding a pre-washing step of the material with a nitric acid solution and a contact time of 24 h could actually solve this contamination issues. However, as it is time-consuming, we did not proceed like this during the development phase as the main goal was to identify the most promising imprinted polymer among all those synthesized.

In order to correlate the observed behavior in extraction of some IIPs and their NIP to their structure, BET analyses were conducted. Firstly, the thermal stability of the polymers was investigated by TGA. The objective was to evaluate until which temperature it was possible to heat samples during the degassing phase that precedes a BET analysis. TGA curves in **Figure S13** exhibit a slope change from 300°C, followed by a large loss of mass which can be attributed to polymer decomposition. In addition, the three curves show similar degradation pattern, meaning neither the nature of the monomers used for syntheses (IIP V *versus* IIP DV), nor the polymer structure arising from the presence or absence of template ions (IIP V *versus* NIP V) has an impact on the degradation temperature. This parameter seems to be imposed by the main matrix components, namely the co-monomer and the cross-linker which are present in larger proportions. BET experiments demonstrated that polymers display very different surface areas in the order of 7 to 352 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (**Table 15**). The desorption isotherm of the most promising IIP, namely V, falls below the adsorption isotherm due to the low amount of nitrogen adsorbed (**Figure S14a**). Indeed, the absolute surface value measured for this polymer (0.6 m<sup>2</sup>) is well below the range recommended by the constructor (10 to 100 m<sup>2</sup> to have an uncertainty of less than 5%), thus leading to large uncertainties (~76% according to the instrument specifications) on the produced results (**Table S17**). To sufficiently reduce uncertainties, we could have increased the initial sample mass by a factor of 10 to 20 but such a mass was not available after realizing the post-synthesis steps. An alternative option could be to replace N<sub>2</sub> with Kr, the recommended gas for materials of low specific surface areas. Using the same amount of sample, uncertainties could be reduced to 3% due to the fact that Kr is monoatomic (N<sub>2</sub> is diatomic and its electronic cloud can be distorted resulting in

different orientations and contact areas with the studied material) and has a lower saturation vapor pressure than N<sub>2</sub> (267 Pa against 101 kPa at -77 K). Although uncertainties on the produced data for IIP V are high, main information is that surface area of NIP V is about 15 times greater, indicating they have different structures. Therefore, the synthesized NIP does not completely correspond to an ideal control polymer.

**Table 15.** BET surface areas determined by nitrogen adsorption/desorption experiments of some polymers. Uncertainties estimated from specifications provided by the constructor and summarized in **Table S17**.

Polymer	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Absolute S <sub>BET</sub> in the sample holder (m <sup>2</sup> )
IIP V	7 ± 5 <sup>a</sup>	0.6 ± 0.5 <sup>a</sup>
NIP V	102 ± 4 <sup>b</sup>	9 ± 0.3 <sup>b</sup>
IIP Ni	3 ± 2 <sup>a</sup>	0.3 ± 0.2 <sup>a</sup>
IIP DM	80 ± 6 <sup>c</sup>	7 ± 0.5 <sup>c</sup>
NIP DM	352 ± 13 <sup>b</sup>	33 ± 0.3 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>: An uncertainty of 76% was considered as the absolute surface value was close to 0.5 m<sup>2</sup>.

<sup>b</sup>: An uncertainty of 3.8% was considered as the absolute surface value was close to 10 m<sup>2</sup>.

<sup>c</sup>: An uncertainty of 7.6% was considered as the absolute surface value was close to 5 m<sup>2</sup>.

The synthesis of a more suitable control polymer using nickel as template ion (named IIP Ni) but keeping all the other synthesis conditions equal to IIP V was investigated. SPE profile in **Figure S15** (same extraction conditions as these of SPE procedure in **Figure 25b3** on IIP V and NIP V) demonstrated a pretty good imprinting effect as the totality of Ni(II) was retained against only 40% for Ba(II). Taking into account the uncertainty of the measurements, it can be mentioned that the surface area of IIP Ni (3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, see **Figure S14d** and **Table 15**) was of the same order of magnitude as that of IIP V, indicating it could be employed as an alternative control polymer.

BET results also confirmed that NIP DM has a much greater surface area than its IIP (352 against 80 m<sup>2</sup>), which can explain why it retains more strongly Ba(II) as mentioned earlier. Apart from IIP V, S<sub>BET</sub> of the developed polymers are in the bottom bracket compared with other IIPs/NIPs in literature, which have most of the time surface areas of several tens to several hundreds of m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [216,225,255]. IIPs having surface areas of a few m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> have however already been reported in literature [243,254,256,257]. Making comparisons remains difficult since many factors can influence the surface area of an IIP, including the reagents used for the synthesis and their proportion, the synthesis approach (e.g. bulk *versus* IIP coating at the surface on another material), the treatment undergone after synthesis, and the degassing method employed. This last element is for instance not always specified in publications.

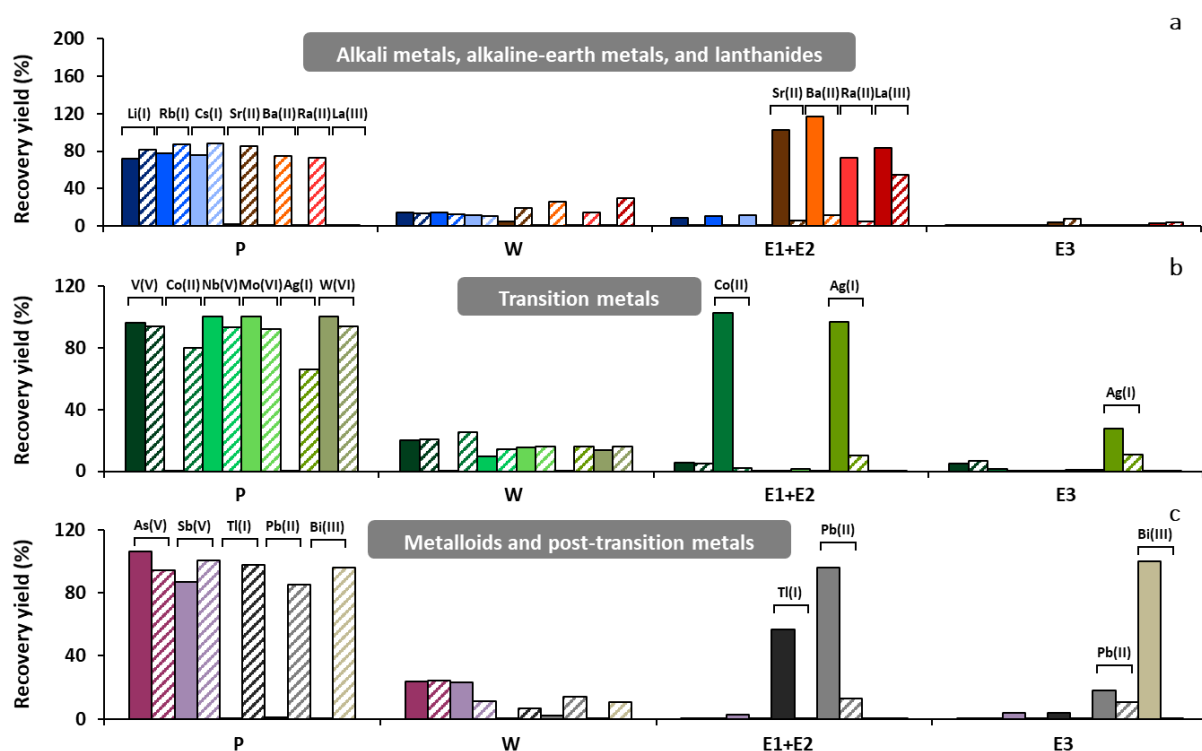
### IV.5.3. Further characterization on the most promising polymer: IIP V

#### IV.5.3.1. Study of the specificity in presence of radium and a large range of competitors

Competitors with different charges, sizes, properties, or possibly source of spectral interferences in ICP-MS, were selected to further investigate the selectivity and specificity of IIP V and its NIP. A multi-elemental solution containing  $^{226}\text{Ra(II)}$ , but also  $\text{Ba(II)}$  and 16 competing ions from almost all families of the periodic table ( $\text{Li(I)}$ ,  $\text{Rb(II)}$ ,  $\text{Cs(I)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{La(III)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Nb(V)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{Tl(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ , and  $\text{Bi(III)}$ ) was loaded on IIP/NIP SPE cartridges. Analyses were this time performed with a desolvating nebulizer rather than with a traditional Scott spray chamber in order to enhance signal sensitivity for  $^{226}\text{Ra}$  measurement and further eliminating potential spectral interferences. The selectivity of the IIP V was confirmed for  $\text{Ra(II)}$  ions as they were retained by the IIP but not by the NIP (73% against 5% in fraction E1+E2), which demonstrate the presence of cavities in the IIP V formed using  $\text{Ba(II)}$  as template and able to trap  $\text{Ra(II)}$  ions (**Figure 26a**). Except  $\text{La(III)}$ , ions were not retained on the control polymer (NIP), proof of the good imprinting effect.

Regarding now the specificity of the IIP, it can be observed that alkali metals (**Figure 26a**), most of the transition metals (**Figure 26b**:  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Nb(V)}$ ,  $\text{Mo(VI)}$ , and  $\text{W(VI)}$ ), and metalloids (**Figure 26c**:  $\text{As(V)}$  and  $\text{Sb(V)}$ ) tested were not retained on the sorbent. Alkali metals should have less affinity for the sorbent due to their single charge. Being able to discriminate them is attractive since they are among the most abundant elements in nature. Removing  $\text{Mo(VI)}$  and  $\text{W(VI)}$  is also of great interest as they may form the following argides at  $m/z$  226 in the plasma:  $^{92}\text{Mo}^{94}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$  and  $^{186}\text{W}^{40}\text{Ar}^+$ . However, the specificity remains partial because some other elements, such as  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Tl(I)}$ , and  $\text{Pb(II)}$ , were co-extracted,  $\text{Bi(III)}$  being also more retained than  $\text{Ba(II)}$  and  $\text{Ra(II)}$ . It is worth noticing that in the case of  $\text{La(III)}$ , non-specific interactions may occur as it was also retained by the NIP. For the other ions, as they were retained on the IIP V and not on the NIP, they may enter into the specific cavities. As several parameters are involved in the retention process, namely the charge, the hydrated ion size, the coordination number, the effect of solvent, the nature of atoms (hard or soft), and orbitals, the interpretation of observed behaviors remains difficult. It would require extensive investigations with other techniques to draw reliable conclusions. As a remark,  $\text{Sr(II)}$ ,  $\text{Tl(I)}$ , and  $\text{Pb(II)}$  also have affinity for the commercial Analig<sup>®</sup> Ra-01 resin, which is currently the most specific SPE support available for  $\text{Ra(II)}$  extraction. However, Verlinde *et al.* were able to find successful conditions to eluate these interfering ions before  $\text{Ra(II)}$  [66]. Some attempts were thus made to modify the washing conditions in order to improve the specificity as it will be described in section IV.5.3.2. Polymers affinity for U and Th actinides

elements were also investigated but results are not presented here as they were both retained on the imprinted and control polymers but with incomplete total recoveries (maximum 40% and 20% recovered respectively). These elements are known to be complicated since they are not stable at neutral and basic pH (e.g. they can form precipitate and adsorb onto walls of tubes and cartridges depending both on the constituent material and the given conditions) and thus we did not take into account information about them in these extraction conditions.



**Figure 26.** SPE profiles of various alkali metals, alkaline-earth metals, and lanthanides (a), of transition metals (b), and of metalloids and post-transition metals (c) on IIP (solid) and NIP (hatched) V. P: percolation of 1 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 spiked with  $0.01 \text{ Bq mL}^{-1}$  of  $^{226}\text{Ra(II)}$  and  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  of other elements. W: washing with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 1.5 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. All fractions were analyzed with an ICP-QQQ-MS (Agilent 8800). Oxidation degrees assumed to be predominant between pH 1 and 7.

Some of the main competitors identified, such as Bi, Pb, Ba, and Sr that are retained by the IIP, can form polyatomic interferences in ICP-MS. The formation of spectral interferences actually depends on several factors including interfering element concentration, the type of introduction system and ICP-MS employed, as well as the analysis settings (gas rates, resolution, MS/MS, use of the collision reaction cell). We examined here from which concentration they induced an apparent signal at  $m/z$  226 (mass followed for  $^{226}\text{Ra}$  measurement) on our measurement system: Apex Omega hyphenated to an ICP-QQQ-MS Agilent 8800 operated in MS mode. The formation of oxide- and hydroxide-based polyatomic interferences was expected to be minimized using such introduction system. Indeed, the

Apex Omega includes a desolvation unit followed by a membrane desolvator which help reducing the number of water molecules entering the plasma. However, as shown in **Figure S16**, main interferences arise from the presence of Bi ( $^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$  and  $^{209}\text{Bi}^{17}\text{O}^+$ ) and W ( $^{40}\text{Ar}^{186}\text{W}^+$ ) whose signals start to be significant ( $\geq 1$  CPS, background signal measured in a 0.5 M  $\text{HNO}_3$  blank solution) from 20 and 60  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. Impact of Pb ( $^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^+$  and  $^{209}\text{Pb}^{16}\text{O}^{1}\text{H}_2^+$ ) and Sr/Ba ( $^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}^+$ ) solutions was minor, even at high concentrations ( $>200 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Aforementioned observations are in agreement with results obtained in another study using the same instrument (introduction system not specified) [51]. Working on an iCAP-Q ICP-MS, Ben Yaala *et al.* remarked these elements were also the most disrupting but concentrations from which they induced a signal at  $m/z$  226 was lower (e.g. 2 and 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  for Bi and W, respectively) [42]. In order to identify which of the two Bi and Pb species contribute the most to the signal at  $m/z$  226, we also measured signals at  $m/z$  224 ( $^{208}\text{Pb}^{16}\text{O}^+$ ) and 225 ( $^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}^+$ ) and used the oxygen natural isotope abundance to determine the contribution of  $^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^+$  and  $^{209}\text{Bi}^{17}\text{O}^+$  to the measured signal at  $m/z$  226 (Eq. **(8)** and **(9)**).

$$S_{\text{Pb}^{18}\text{O}} = S_{\text{Pb}^{16}\text{O}} \times \frac{A_{18\text{O}}}{A_{16\text{O}}} \quad (8)$$

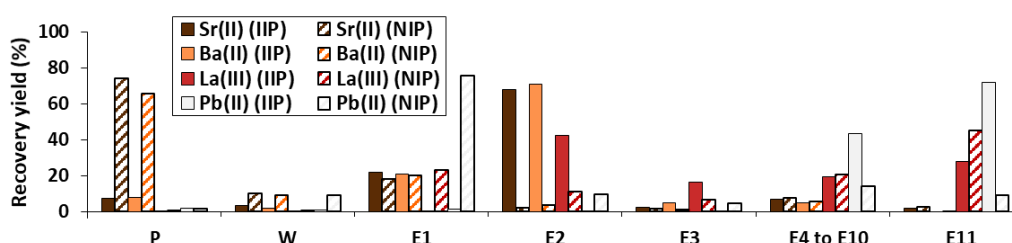
$$S_{\text{Bi}^{17}\text{O}} = S_{\text{Bi}^{16}\text{O}} \times \frac{A_{17\text{O}}}{A_{16\text{O}}} \quad (9)$$

where  $S_{\text{Pb}^{18}\text{O}}$  and  $S_{\text{Bi}^{17}\text{O}}$  are the calculated signals at  $m/z$  226 (cps),  $S_{\text{Pb}^{16}\text{O}}$  and  $S_{\text{Bi}^{16}\text{O}}$  are the measured signals at  $m/z$  224 and 225 respectively (cps), and  $A_{18\text{O}}$ ,  $A_{17\text{O}}$ , and  $A_{16\text{O}}$  are the oxygen natural abundances for  $^{18}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ , and  $^{16}\text{O}$ .

We found out that 96.0% and 99.5% of the measured signals were due to  $^{208}\text{Pb}^{16}\text{O}^{1}\text{H}_2^+$  and  $^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ , respectively, even though these are interferences involving four and three atoms. W is not retained on the IIP and should not be present in the analyzed fraction, but concerning the other elements, it will be necessary to know their concentration in real samples to see if a mathematical correction needs to be made to take into account their contribution at  $m/z$  226. For instance, their average abundances in the earth's crust are as follows but are expected to be lower in environmental waters: 0.1 (Bi), 10 (Pb), and 100  $\text{mg kg}^{-1}$  (Sr, Ba) [123].

### IV.5.3.2. SPE procedure optimization trials for specificity improvement

To avoid manipulating radioactive sources in this development phase, Ba(II) was again used as representative of Ra(II). To limit the co-extraction of interfering ions such as Sr(II), La(III), Co(II), and Pb(II) with Ba(II), modifications of the SPE procedure were attempted. The various assays are summarized in **Table S18**. In the first trial, Bis-Tris concentration in the first washing step was increased (from 25 to 200 mM) to reduce the retention of some competitors. Results obtained with 25 mM of Bis-Tris were comparable to those observed employing UP water, and for higher concentrations, all ions were slightly less retained on the support and still co-extracted. Since under the conditions of **Figure 26**, ions were eluted between pH 3 and 2 (cf fractions E1+E2), the effect of applying a more gradual pH decrease (in steps of 0.5) on ion retention was studied. However, this did not have more discriminatory impact, even by further reducing the pH decrement. Subsequently, the influence of loading the sample at pH 4 was also assessed. It led to a loss of retention for all ions, which can be explained by the protonation of the acid moieties present in cavities at this pH. Finally, a significant improvement could be obtained by playing on the volume of elution solution at pH 4. Indeed, after loading the sample at pH 6 fixed with HNO<sub>3</sub> and applying a first washing step with 0.5 mL of UP water, 5 mL of HNO<sub>3</sub> at pH 4 were passed through cartridges. Collection of fractions every 0.5 mL revealed that in these conditions, Ba(II) and Sr(II) are co-extracted in fractions E1 and E2 (20% and 70% of the total recovery, respectively) while La(III) is eluted in fractions E2 (up to 40%) to E11, and most part of Pb(II) falls into fraction E11 (**Figure 27**). This allowed to remove a part of La(III) and Pb(II) interferences. In our mind, the IIP V is a promising sorbent enabling the extraction of Ba(II), a strong analogue of Ra(II). It should be more interesting to assess in the future if varying synthesis parameters such as the template/monomer or the template/co-monomer/cross-linker ratios can enhance the intrinsic specificity of the support.



**Figure 27.** Best SPE profile after optimization trials on IIP and NIP V playing on volume of elution solution. P: percolation of 1 mL of HNO<sub>3</sub> at pH 6 spiked with 15 μg L<sup>-1</sup> of Ba(II), and Sr(II), and with 10 μg L<sup>-1</sup> of La(III), and Pb(II). W: washing with 0.5 mL of UP water. E1 to E10: Elution with 10 x 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> pH 4. E11: Elution with 3 mL of HNO<sub>3</sub> 0.5 M. All fractions were analyzed with an ICP-(CC)-Q-MS system (Agilent 7700x).

## IV.6. Conclusion

The objective of this work was to assess, for the first time, the possibility to design an IIP for the extraction of Ra(II) using an analogous ion as template ( $Ba^{2+}$ ). A complete screening approach was implemented to identify promising synthesis conditions. ESI-MS and conductimetry proved to be relevant prediction techniques though they have never been used in this context before. Among the five IIPs/NIPs synthesized in ACN/DMSO (1/1, v/v), IIP V, resulting from the use of Ba(II), VPA, styrene, and DVB, with a molar ratio of 1/6/20/20, was able to selectively extract Ra(II) and had no affinity for alkalis and some other metals (V, Mo, W, As, Sb, etc). IIP V however showed a lower BET surface area than its NIP which led us to question the validity of the current NIP as a good control polymer. As demonstrated, an IIP synthesized with Ni(II) as template ion could be used as an alternative control polymer.

Main constraint encountered during syntheses was the limited choice of porogen due to the poor solubility of  $Ba(NO_3)_2$  salt in a low volume of organic solvent. Using another polymerization method than bulk polymerization could perhaps allow to use a larger volume of porogen and thus enable to use another porogen than ACN/DMSO. In addition, the VPA-based IIP (IIP V) showed only a partial specificity even after several SPE procedure optimization trials. To improve this aspect, making new syntheses by changing the template/monomers or the template/co-monomer/cross-linker ratios constitute the main perspectives of this work which has already given very encouraging results for the extraction of radium.

## IV.7. Acknowledgements

The authors thank the Institute of Porous MAterials of Paris (IMAP), a joint CNRS-ENS-ESPCI laboratory, for having allowed them to perform thermogravimetric analyses on their instrument, and Gilles Alcade (IRSN) for providing his help during BET experiments. This is PATERSON, the IRSN mass spectrometry platform, contribution n°14.

## IV.8. Approche de criblage des conditions de synthèse appliquée au développement de Cs(I)-IIP

Des études de complexation par MS ont été menées de façon similaire dans le cas du césium, en infusant des solutions à base de CsCl et des mêmes ligands que pour le baryum, préparées dans un mélange MeOH/eau (1/1, v/v). Comme illustré par le **Tableau 16**, plusieurs complexes ont été observés pour les systèmes contenant du DEGDE, du MAA et du VPA seuls.

**Tableau 16.** Complexes du césium identifiés en ESI(+/-)-MS en fonction du(des) ligand(s) (L).

Ligand	Complexes identifiés
DEGDE	$[Cs+nL]^+$ , $n \in \{1, 2\}$
MAA	$[Cs+L]^+$
	$[2Cs+L-H]^+$
	$[Cs+2L-2H]^+$
2-VP	<sup>a</sup> $[Cs+L]^+$
VPA	$[Cs+nL]^+$ , $n \in \{1, 2, 3, 4, \text{b}^*, \text{c}^5, \text{b}^*, \text{c}^6\}$
	$[2Cs+L-H]^+$
	$[Cs+nL-2H]^+$ , $n \in \{2, 3, 4, \text{d}^5, \text{e}^6\}$
DEGDE/MAA	$[Cs+L1+L2]^+$
DEGDE/2-VP	/
DEGDE/VPA	/

\* : Signal non continu sur toute la période d'infusion.

<sup>a</sup> : Espèce détectée dans les solutions avec un ratio molaire métal/ligand (M/L) de 1/6, indépendamment du temps de complexation.

<sup>b</sup> : Espèce détectée dans la solution avec un ratio molaire métal/ligand (M/L) de 1/1 et infusée après un long temps de complexation.

<sup>c</sup> : Espèce détectée dans la solution avec un ratio molaire métal/ligand (M/L) de 1/6 et infusée après un long temps de complexation.

<sup>d</sup> : Espèce non détectée dans la solution avec un ratio molaire métal/ligand (M/L) de 1/1 et infusée après un long temps de complexation.

<sup>e</sup> : Espèce non détectée dans les solutions avec un ratio molaire métal/ligand (M/L) de 1/1, indépendamment du temps de complexation.

La 2-VP, seul ligand contenant un atome d'azote, semble avoir moins d'affinité pour  $Cs^+$  que les autres ligands étudiés constitués d'atomes d'oxygène. Pour les systèmes à deux ligands, un seul complexe mixte a été détecté pour le système  $Cs^+$ /DEGDE/MAA ( $[Cs+L1+L2]^+$ ) mais sa stœchiométrie ne semble pas suffisante pour espérer former des cavités bien définies lors des synthèses d'IIP. Pour les systèmes  $Cs^+$ /DEGDE/2-VP et  $Cs^+$ /DEGDE/VPA, il n'a été observé respectivement que des complexes contenant du DEGDE seul et du DEGDE et du VPA seul, témoignant peut-être d'une compétition entre les deux ligands. Pour les systèmes où peu, voire aucun complexe n'a été observé ( $Cs^+$ /2-VP et les trois systèmes combinant deux ligands), plusieurs hypothèses peuvent être énoncées :

- les ligands n'ont pas d'affinité pour les ions ;
- seuls des complexes neutres se forment et ne sont donc pas détectables ;



- les complexes formés sont difficilement ionisables ou instables et détruits en source.

Notons par ailleurs que dans le cas du système  $\text{Cs}^+/\text{MAA}$ ,  $\text{Cs}^+$  se lie au maximum à deux molécules de MAA alors que le nombre de coordination de  $\text{Cs}^+$  est de 6, ne permettant pas de former des cavités bien définies. Ceci pourrait expliquer pourquoi les  $\text{Cs(I)-IIP}$  précédemment synthétisés avec ce monomère étaient rétentifs mais non sélectifs et non spécifiques.

Contrairement au baryum, le pic du césium à  $m/z$  133 était visible sur les spectres de masse. Dans le but de vérifier s'il était possible de faire de la semi-quantification afin de connaître la proportion relative d'ions complexés et d'ions restés libres dans les mélanges, des solutions de  $\text{CsCl}$  seul et de  $\text{DEGDE}$  seul à  $10^{-4}$  M ont été infusées à plusieurs reprises en MS afin de vérifier si l'intensité des signaux était stable. Le **Tableau 17** montre qu'en infusant deux fois la même solution, les intensités des pics ne sont pas identiques. De plus, même après plusieurs rinçages de la seringue et du capillaire utilisés pour les infusions avec une solution de  $\text{MeOH}/\text{eau}$  (1/1, v/v), le pic correspondant à  $\text{Cs}^+$  était toujours visible sur le spectre de masse de la solution de  $\text{DEGDE}$  seul. Compte tenu de l'instabilité des signaux et de la présence de contamination en  $\text{Cs}^+$  dans le système, nous avons uniquement pu tirer de ces études des informations qualitatives sur la nature des complexes formés (ligands affins et première idée de la stœchiométrie des complexes dans  $\text{MeOH}/\text{eau}$  (1/1, v/v)). Les monomères listés ci-après ont finalement été retenus pour réaliser les tests de solubilités et déterminer dans quels solvants se feront les nouvelles synthèses :  $\text{DEGDE}$ ,  $\text{VPA}$  et  $\text{DEGDE}/\text{VPA}$ .

**Tableau 17.** Comparaison de l'intensité des signaux lors de deux infusions de solutions de  $\text{CsCl}$  seul et  $\text{DEGDE}$  seul à  $10^{-4}$  M en mode  $\text{ESI}(+)$  sur l'Orbitrap Q Exactive Plus.

Espèce	$m/z_{\text{exp}}$	Infusion n°	Intensité du signal
$\text{Cs}^+$	132,9050	1	$32,1 \times 10^8$
	132,9050	2	$6,71 \times 10^8$
$[\text{DEGDE}+\text{H}]^+$	159,1016	1	$57,1 \times 10^6$
	159,1017	2	$8,05 \times 10^6$

Tout comme pour les tests de solubilité réalisés dans l'article sur les mélanges de polymérisation à base de baryum, les monomères ont été introduits en excès par rapport à la stœchiométrie des complexes observés en MS afin de favoriser la formation de complexes respectant le nombre de coordination des ions. Le styrène et le DVB en proportion 1/1 ont également été utilisés en tant que co-monomère et agent réticulant. Le **Tableau 18** dresse un bilan général des résultats des tests de

solubilité pour les trois mélanges de polymérisation dans les six solvants testés. Il apparaît que les mélanges de polymérisation contenant 0,125 mmol de CsCl ont pu être solubilisés dans trois des six solvants testés, à savoir EGME, ACN/MeOH (1/1, v/v) et MeOH. Cependant, de grands volumes de solvants ont dû être ajoutés aux mélanges afin de permettre la solubilisation du sel avec le premier ligand ou après ajout du styrène et du DVB lorsque la formation d'un précipité était observée. En effet, le styrène et le DVB étant ajoutés en très large excès par rapport au reste des réactifs, une fois additionnés aux mélanges, le volume de solvant présent n'était parfois plus suffisant pour solubiliser tous les réactifs entraînant la précipitation du sel, composé le plus difficile à solubiliser dans des solvants organiques. Nous avons supposé que le précipité était effectivement lié au sel (ions libres ou complexés) puisqu'en réalisant les mêmes tests sans ajouter de sel (équivalent d'un NIP), il ne se formait pas de précipité. Dans le cas où un certain volume de solvant avait permis de solubiliser le mélange mais avait été ajouté en plusieurs fois, l'expérience a été refaite en ajoutant dès le départ le volume final de solvant ayant donné un résultat positif. Les tests avec ajout du solvant en une fois ont tous donné lieu à des mélanges solubles et aucun précipité n'a été observé, signe que pour ces mélanges, l'ordre d'ajout du solvant n'a pas d'influence sur la solubilité finale contrairement à la nature et au volume de solvant. EGME a finalement été retenu pour les nouvelles synthèses de Cs(I)-IIP car c'est le moins dissociant parmi les trois solvants envisageables.

**Tableau 18.** Tests de solubilité des mélanges de polymérisation retenus pour les nouvelles synthèses de Cs(I)-IIP. Composition finale du solvant précisée lorsque le mélange résultant était soluble. NT : Non traité.

Système (ratios molaires)	Solvant	ACN	EGME	MeOH	ACN/MeOH (1/1, v/v)	MeOH/eau (1/1, v/v)	ACN/DMSO (1/1, v/v)
CsCl/DEGDE/Styrène/DVB (1(0,125 mmol)/3/20/20)			✓ 1,5 mL	✗	✓ 2,3 mL	✗	✗
CsCl/VPA/Styrène/DVB (1(0,125 mmol)/6/20/20)		✗	✓ 1,4 mL	✓ 1,6 mL	✓	✗	✗
CsCl/DEGDE/VPA/Styrène/DVB (1(0,125 mmol)/3/3/20/20)			✓ 1,7 mL	✓ 1,5 mL	2,2 mL	NT	NT

Trois Cs(I)-IIP ont alors été synthétisés selon les conditions décrites dans le **Tableau 19**. Aucune étude cinétique par conductimétrie n'a été réalisée au préalable pour le césium. 24 h de solubilisation suivies de 24 h de complexation entre l'ion empreinte et les monomères ont été appliquées comme pour les Ba(II)-IIP. Excepté pour l'IIP DV pour lequel la solution d' $\text{HNO}_3$  3 M n'a pas du tout permis la désorption des ions empreintes, environ 80% des ions empreintes ont été éliminés après les deux premiers cycles d'élimination. Cependant ces IIP n'ont pas pu être mis en cartouche afin d'être caractérisés en SPE. En

effet, les trois nouveaux Cs(I)-IIP étaient très friables, sûrement à cause des grands volumes de solvant qui ont été utilisés pour les synthèses afin de solubiliser tous les réactifs, et, à la suite des étapes de préparation post-synthèse (*i.e.* broyage, élimination des ions empreintes, tamisage et sédimentation), il ne restait plus suffisamment de particules de tailles comprises entre 25 et 36  $\mu\text{m}$  pour effectuer une mise en cartouche des polymères.

**Tableau 19.** Compositions des trois nouveaux Cs(I)-IIP synthétisés à partir de 0,25 mmol d'ions empreintes. Temps de complexation : 24 h. Initiateur : AIBN. Initiation thermique (60°C, 24 h).

Nom IIP	Ion empreinte (E)	Monomère(s) (M)	Co-monomère (CM)/Agent réticulant (AR)	Porogène	Ratio E/M/CM/AR
D	Cs(I)	DEGDE	Styrène/DVB	3 mL EGME	1/3/20/20
V	Cs(I)	VPA	Styrène/DVB	2,8 mL EGME	1/6/20/20
DV	Cs(I)	DEGDE/VPA	Styrène/DVB	3,4 mL EGME	1/3/3/20/20

## **CHAPITRE V**

**Étude de l'influence de la proportion de monomères sur les caractéristiques de l'IIP synthétisé avec de l'acide vinylphosphonique**



## **Chapitre V – Étude de l'influence de la proportion de monomères sur les caractéristiques de l'IIP synthétisé avec de l'acide vinylphosphonique**

Dans le chapitre précédent, la spectrométrie de masse et la conductimétrie ont pour la première fois été employées pour identifier des monomères affins dans le cadre de la synthèse de polymères à empreintes ioniques. Ces techniques de prédiction se sont révélées efficaces et ont par ailleurs permis de réduire le nombre d'IIP à synthétiser. Parmi les cinq Ba(II)-IIP synthétisés en vue de l'extraction du Ra(II), celui à base d'acide vinylphosphonique s'est montré le plus prometteur en termes de sélectivité et spécificité lors des caractérisations par SPE.

Ce chapitre vise à étudier l'influence de la proportion de monomères sur les caractéristiques du support (e.g. spécificité, capacité, volume de fin de fixation, surface). Il se présente sous la forme d'un article en cours de correction : « Monitoring the benefits of varying the template/monomer proportion in the synthesis of an ion-imprinted polymer for Ra(II) extraction », M. Boudias, A. Gourgiotis, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay.



---

## Article 2: Monitoring the benefits of varying the template/monomer proportion in the synthesis of an ion-imprinted polymer for Ra(II) extraction

Marine Boudias<sup>a,b</sup>, Alkiviadis Gourgiotis<sup>b</sup>, Charlotte Cazala<sup>b</sup>, Valérie Pichon<sup>a,c</sup>, Nathalie Delaunay<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Analytical, Bioanalytical Sciences, and Miniaturization, UMR 8231 Chemistry, Biology and Innovation, ESPCI Paris, PSL University, CNRS, 10 rue Vauquelin 75005 Paris, France

<sup>b</sup>Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/SEDRE/LELI, Fontenay-aux-Roses, 92260, France

<sup>c</sup>Sorbonne Université, 75005 Paris, France

---

### V.2. Abstract

In our previous paper, an ion-imprinted polymer (IIP) was for the first time synthesized for Ra(II) extraction using Ba(II) as template ion, acetonitrile/dimethylsulfoxide (1/1, v/v) as porogen, vinylphosphonic acid as complexing monomer, styrene as co-monomer, and divinylbenzene as cross-linker. The present study aims at investigating the influence of the template ion/monomer proportion (1/4, 1/6, and 1/8) on sorbents properties. Polymers were packed in solid phase extraction (SPE) cartridges for characterization. A particular attention was paid to control the impact of this ratio on the retention of Ra(II) and interfering ions (*i.e.* specificity) on IIPs, their capacity, and their breakthrough volume. Although the IIPs 1/4 and 1/8 tended to be slightly more specific than IIP 1/6, the adsorption capacity of the IIP 1/4 was much lower ( $0.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) than the two others ( $3 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). Data modelling indicated that Sips and Redlich-Peterson models were best fitted, sign of a monolayer adsorption process into cavities not completely homogeneous in contrast to the Langmuir model. IIPs 1/6 and 1/8 showed both high breakthrough volumes ( $>80 \text{ mL}$  for  $100 \text{ ng}$  of Ba(II) percolated on  $100 \text{ mg}$  of sorbents) and BET experiments demonstrated no impact of the monomer proportion on surface area of the IIPs 1/4, 1/6, and 1/8. The repeatability of the synthesis was evaluated on the IIP 1/6. The SPE profiles resulting from three independent syntheses of the IIP 1/6 were very similar and thermogravimetric and BET analyses also confirmed that the three IIPs had similar physical characteristics. The IIP 1/6 resulting from the first synthesis (S1) was also applied to the extraction of Ba(II) from mineral waters (Mont Roucoux<sup>®</sup> and Volvic<sup>®</sup>) of various ionic strengths which were spiked with a known quantity of Ba(II). The Ba(II) extraction recovery was subjected to matrix effects but those



were solved by adapting the amount of sorbent to the volume of percolation solution. The optimized procedure has been successfully applied to extract  $^{226}\text{Ra}$  for the first time with a dedicated IIP in a real sample: 5 mL of Mont Roucoux® water were spiked with 80 mBq L<sup>-1</sup> of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  which was used as tracer to perform quantification by isotope dilution. After extraction, the  $^{226}\text{Ra}$  activity ( $88 \pm 7$  mBq L<sup>-1</sup>, coverage factor  $k = 2$ ) and recovery on IIP 1/6 S1 (93%) were determined using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) and the limit of quantification of the method was estimated at 19 mBq L<sup>-1</sup>.

### V.3. Introduction

$^{226}\text{Ra}$  (half-life: 1,600 years) is a natural radionuclide belonging to the decay chain of  $^{238}\text{U}$ .  $^{226}\text{Ra}$  can be concentrated in a certain type of waste resulting from anthropic activities (mainly uranium and phosphate mines, hydraulic fracturing). However, despite precautions taken by operators for the non-dissemination of Ra in the environment, studies on its geochemical behavior is still an active subject. Indeed, the well-known hazardous radon gas is formed by radioactive decay of  $^{226}\text{Ra}$ . Moreover, due to its chemical properties close to Ca,  $^{226}\text{Ra}$  is likely to accumulate in organism in case of contamination. To prevent such a risk of exposure, it is thus necessary to determine its transfer pathways from disposal sites to the environment. Some Ra isotopes are also of great interest in the medical field in which they are used in radiotherapy, either directly or indirectly to produce other radionuclides of interest (e.g.  $^{225}\text{Ac}$  used for curing prostate cancer can be produced by neutron or proton irradiation of  $^{226}\text{Ra}$  [258]).  $^{226}\text{Ra}$  activities in environmental waters typically vary from 0.1 to 1,000 mBq L<sup>-1</sup> (in the following ways: oceans, seawaters  $\leq$  rivers, lakes  $\leq$  groundwaters) and may be even higher in mining areas [2], and the maximum  $^{226}\text{Ra}$  permissible activity in drinking waters was fixed at 1 Bq L<sup>-1</sup> (27.4 pg L<sup>-1</sup>) by the World Health Organization (WHO) [149]. To be able to measure low levels of  $^{226}\text{Ra}$ , the use of a specific extraction technique to isolate it from the matrix and to preconcentrate it is mandatory.

Solid phase extraction (SPE) is currently the most used technique to isolate a compound from complex liquid samples or solid extracts. However, as highlighted in other papers dealing with  $^{226}\text{Ra}$  determination, to date, the only Ra-specific sorbent that exists is the commercial resin AnaLig® Ra-01 [6,65,66]. Although being very efficient to fix Ra(II) even in complex matrices (e.g. seawater), it is expensive and Ra elution is tough due to its strong affinity for the resin. High concentration of nitrilotriacetic acid at basic pH allows to recover Ra but this elution medium is not always compatible with a direct introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) depending on the introduction system used (matrix effects for instance reported using a desolvation system (Apex-HF)

[66]). To create a specific sorbent which would overcome these drawbacks, the synthesis of ion-imprinted polymers (IIPs) appeared as an attractive alternative option.

IIPs are synthetic polymers designed in presence of complexes of the targeted ion or an analogous ion with the monomer-ligand(s) so that the polymerization process leads to the presence of multiple specific cavities. They present both a size and functional complementarity to that of the template ion used for their synthesis. A non-imprinted polymer (NIP) can be synthesized in parallel in similar conditions, but, without the introduction of a template ion, the comparative characterization of both sorbents allowing thus the evaluation of the imprinting effect. Unlike molecularly imprinted polymers (MIPs), there is still no commercialized IIP on the market but this field of research is younger than that of MIPs and IIPs continue to gain attention of several research teams working on a large panel of ions (e.g. heavy and transition metals, lanthanides, actinides, and noble metals) and applications (e.g. SPE, membranes, sensors) [14,16,259]. Indeed, these sorbents offer many advantages including specific recognition sites, thermal and chemical stability, and simple and fast synthesis most of the time requiring low cost commercial reagents [15]. This alternative would thus be more economical.

The first attempt to synthesize an IIP for Ra(II) extraction was recently reported by our group [260]. The synthesis conditions were screened by electrospray ionization mass spectrometry in combination with solubility tests and conductimetry experiments. An analogous ion was used as template for radiological protection reasons and as it prevents any radium contamination resulting from an incomplete removal of the template during the forthcoming sample analysis. Ba<sup>2+</sup> was selected since it is the nearest alkaline-earth metal nearby Ra<sup>2+</sup> in the periodic table. Five IIPs were synthesized by bulk polymerization using styrene as co-monomer, divinylbenzene (DVB) as cross-linker, acetonitrile (ACN)/dimethylsulfoxide (DMSO) (1/1, v/v) as porogen, thermal initiation at 60°C and with different monomers. The IIP based on vinylphosphonic acid (VPA) monomer proved to be the most promising, both in terms of selectivity (retention on IIP *versus* NIP) and specificity (retention of target ion *versus* interfering ion). With the purpose of continuing to improve the IIP properties, the aim of this work was to study the influence of the template/monomer (T/M) ratio as it was done for other targeted ions. Indeed, in case of a Ni(II)-IIP synthesized with diphenylcarbazide (DPC) and methacrylic acid as monomers, the variation of the Ni(II)/DPC molar ratio from 1/0 to 1/3 led to a slight variation of the capacity from 111 to 170 μmol g<sup>-1</sup> (6.5 to 10 mg g<sup>-1</sup>), the maximum value being reached for the ratio 1/2 [261]. Zhu *et al.* demonstrated for their part that varying the Fe(II)/acrylic acid molar ratio from 1/3 to 1/12 had a greater influence on the selectivity factors than on capacity [262]. Moreover, on a test in presence of Fe(II) and Cr(III) as interfering ion, they observed an optimum selectivity factor for the ratio 1/9 while the greatest capacity was obtained with a ratio 1/6. Therefore, the ratio only needs to be modified in a small range of values to observe changes. In the present work, three IIPs were

prepared with T/M ratios of 1/4, 1/6, and 1/8 and compared in terms of specificity, structure, capacity, adsorption mechanism, and breakthrough volume. After this comparison, the best IIP was applied to the determination of Ba(II) and  $^{226}\text{Ra}$  in spiked mineral waters.

## V.4. Material and methods

### V.4.1. Chemicals

Barium nitrate (99.999%), anhydrous DMSO ( $\geq 99.9\%$ ), VPA (97%), styrene ( $\geq 99\%$ ), 15-Crown-5 (98%, 15C5), and DVB (80%), and 3-morpholino-1-propanesulfonic acid (MOPS,  $\geq 99.5\%$ ) were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France) while 2-[Bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (Bis-Tris,  $\geq 99\%$ ) from VWR Chemicals (Fontenay-sous-Bois, France). ACN was provided by Carlo Erba (Val-de-Reuil, France). Azo-N,N'-diisobutyronitrile (AIBN) was purchased from Acros Organics (Noisy-le-Grand, France).

High purity nitric acid and hydrochloric acid were obtained by distillation (Saville<sup>®</sup> DST-1000 system) from  $\text{HNO}_3$  68% Normapur (VWR Chemicals) and HCl 37% Emsure (Merck, Darmstadt, Germany). Nitric acid and ammonia 25% Suprapur from Merck were used for pH adjustment. Ultrapure (UP) water was produced using a Milli-Q system from Millipore (Molsheim, France). Various mono-elemental and multi-elemental solutions were used: 1,000 mg  $\text{L}^{-1}$  mono-elemental stock solutions of Na, K, and Mg in 2%  $\text{HNO}_3$  (BDH Aristar, VWR Chemicals), of Ca in 2-3%  $\text{HNO}_3$  (Merck), of Ba in 2%  $\text{HNO}_3$  (SPEX CertiPrep, Longjumeau, France), of La in 2%  $\text{HNO}_3$  (CPA Chem, Bogomilovo, Bulgaria), of W in 5%  $\text{HNO}_3$  (Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, Courtaboeuf, France), of Rh in 10% HCl (BDH Aristar, VWR Chemicals), and a multi-elemental solution of 33 elements at 100 mg  $\text{L}^{-1}$  in 5%  $\text{HNO}_3$  (M33 containing Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, U, and Zn, CPA Chem). An in-house  $^{226}\text{Ra}$  source (activity of  $11.92 \pm 0.38 \text{ Bq g}^{-1}$ , coverage factor  $k = 2$ ) was used to spike solutions. The  $^{228}\text{Ra}$  tracer used in this study was obtained by purification of a 1,000 mg  $\text{L}^{-1}$  Th standard (Plasmanorm, VWR Chemicals) on a 100-150  $\mu\text{m}$  UTEVA resin (Triskem International, Bruz, France). Certified reference material U500 ( $49.696 \pm 0.050\%$  of  $^{235}\text{U}$  and  $49.711 \pm 0.050\%$  of  $^{238}\text{U}$ ) was used for the mass calibration of the mass spectrometer. Isotope reference material IRMM-3636 ( $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ : 1.01906(16)) was used for mass bias correction. All sample dilutions and solutions for ICP-MS and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) analyses were performed with 0.5 mol  $\text{L}^{-1}$  (M) *i.e.*  $\sim 3\%$   $\text{HNO}_3$ . ICP-MS was daily tuned using an Agilent tuning solution (Ce, Co, Li, Mg, Tl, and Y at 1  $\mu\text{g L}^{-1}$  in 2%  $\text{HNO}_3$ , Les Ulis, France). Torch alignment of ICP-OES was made using a 2 mg  $\text{L}^{-1}$  Zn solution prepared from a 1,000 mg  $\text{L}^{-1}$  Zn standard in 2%  $\text{HNO}_3$  (BDH Aristar, VWR

Chemicals). Before each ICP-OES analysis, a performance check was realized using an iCAP 6000 multi-element test solution from Thermo Fisher Scientific (10 mg L<sup>-1</sup> P, 5 mg L<sup>-1</sup> K and Ni, 1 mg L<sup>-1</sup> Al, Cu, and Mn, 0.2 mg L<sup>-1</sup> Ba, Ca, Mg, and Zn in 0.2 HNO<sub>3</sub>). Certified reference drinking water EP-H (SCP Science, Villebon-sur-Yvette, France) was employed to select and validate which rays to use for quantification.

#### V.4.2. Synthesis of ion-imprinted polymers

According to our previous paper [260], IIPs 1/4, 1/6, and 1/8 were prepared by using Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as template, VPA as functional monomers, styrene as co-monomer, DVB as cross-linker, a mixture of ACN and DMSO (1/1, v/v) as porogen, and AIBN as initiator. Firstly, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5 mmol), VPA (2, 3, and 4 mmol for IIP synthesized with template/monomer ratios of 1/4, 1/6, and 1/8, respectively) were dissolved in 3 mL of the porogen and left under magnetic stirring for 48 h, time required for a complete solubilization and complexation. Then, styrene (10 mmol), DVB (10 mmol) and AIBN (1% based on total moles of polymerizable double bonds) were added into the mixture. After being purged with nitrogen for 10 min, the mixture was sealed and immersed in a thermostatically controlled water bath at 60 °C for 24 h. The NIP 1/6 was similarly synthesized without introducing the template ion. As the selectivity had already been demonstrated in our previous article [260], no other NIP was synthesized and characterized in the present study.

The obtained blocks of polymers were finally crushed and ground (grinder MM 301, 30 Hz, Retsch®, Eragny sur Oise, France) and particles were treated with 3 M HNO<sub>3</sub> (3 cycles of 20 h under magnetic stirring) in order to remove the template ions. Elimination solutions were recovered by filtration with a Millipore glass filtration system surmounted by an MF-Millipore® mixed cellulose esters membrane filter (47 mm diameter, 1.2 µm pore size, Merck), and after dilution, their Ba(II) content was measured by ICP-MS to compare to the initial amount introduced. Particles were washed with UP water to neutralize the pH, dried (50 °C), and sieved (vibratory sieve shaker AS 200 at 13 mm g<sup>-1</sup> amplitude, Retsch®). In the end, 25-36 µm particles were sedimented in 20 mL of a MeOH/water mixture (80/20, v/v) (6 cycles of 90 min), dried (50 °C), and packed in 1 to 3 mL polypropylene cartridges (Merck) between 2 polyethylene frits (20 µm porosity, Merck) depending on the amount of sorbent to load (30-500 mg). Apart from the original IIP 1/6 (IIP 1/6 S1), two other replicates were made to evaluate the repeatability of the synthesis (IIPs 1/6 S2 and S3).

### V.4.3. Apparatus and analytical conditions

Quantification of major elements (Na, K, Mg, and Ca) was carried out by ICP-OES (iCAP 7600 Duo, Thermo Fisher Scientific) while isotopes of other elements included in this study were measured by ICP-MS (Agilent 7700x equipped with a quartz concentric nebulizer and a quartz Scott spray chamber and Agilent 8800 combined to an Apex Omega and a PFA MicroFlow nebulizer (Elemental Scientific (ESI),  $\sim 300 \mu\text{L min}^{-1}$ )). For  $^{226}\text{Ra}$  analysis, the sensitivity of Apex Omega-ICP-MS Agilent 8800 was first optimized with a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  U solution (at  $m/z$  238:  $\sim 4 \times 10^6$  cps/ $(\mu\text{g L}^{-1}$  of U)) and parameters were then fine-tuned with a pure  $^{226}\text{Ra}$  solution ( $\sim 1,000$  cps/ $(0.01 \text{ Bq mL}^{-1})$ ). For isotope ratio measurements, mass calibration and peak resolution were adjusted using the certified reference material U500. Acquisition parameters of the instruments are reported in **Table S19** and in **Table S20**. The prepared polymers were characterized by thermogravimetric analyses (TGA, Toledo TGA 2 STAR<sup>e</sup> system, Mettler Toledo, Viroflay, France) and nitrogen adsorption tests (3-Flex system, Micromeritics<sup>®</sup>, Merignac, France). For TGA analyses with  $\text{N}_2$ , up to 5 mg of sample were used and the following heating ramp was applied to investigate the degradation temperature of the samples:  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  from ambient temperature to  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . For Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) measurements, 100 mg of sample was degassed *in situ* by heating under vacuum ( $25\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$  at  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ;  $60\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$  at  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ;  $150\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$  at  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; and  $180^\circ\text{C}$  for 1 h).  $S_{\text{BET}}$  were determined in the range of 0.05 to 0.35  $\text{P/P}^\circ$  and considering the dry mass of the sample.

### V.4.4. Characterization of IIPs by SPE in pure media

#### V.4.4.1. Preliminary study of the specificity

The purification procedure implemented in this study is similar to that described in our previous work [260]. 1 to 3 mL cartridges containing between 30 (IIP and NIP 1/6 S1) and 60 mg of polymers (IIPs 1/4, 1/6 S2, 1/6 S3, and 1/8) were conditioned with 3 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 (or 1 mM MOPS buffer at pH 7). 1 mL of a multi-elemental solution composed of alkali metals (Li(I), Rb(I), Cs(I)), alkaline earth metals (Sr(II), Ba(II)), transition metals (V(V), Co(II), Nb(V), Mo(VI), Ag(I), W(VI)), metalloids (As(V), Sb(V)), post-transition metals (Tl(I), Pb(II), Bi(III)), and lanthanides (La(III)), each at  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , and  $^{226}\text{Ra}$  at  $0.01 \text{ Bq mL}^{-1}$ , prepared in 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 (or 1 mM MOPS buffer at pH 7) was loaded on cartridges. Finally, various washing (0.5 mL of UP water followed by 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  at pH 4) and elution steps (0.5 mL at pH 3, 0.5 mL at pH 2, and 1.5 mL of 0.5 M  $\text{HNO}_3$ ) were applied. The pH of cartridges was neutralized by passing 3 mL of UP water before being stored in UP water at ambient

temperature until next use. Each fraction was diluted with HNO<sub>3</sub> 0.5 M prior to ICP-MS analysis. The affinity of the IIP and NIP 1/6 S1 for major alkali and alkaline earth constituents (Na, K, Ca, and Mg) was also investigated in another test and collected fractions were analyzed by ICP-OES.

#### V.4.4.2. Capacity and breakthrough volume measurements

For each IIP, the capacity and breakthrough volume measurements were realized on the same cartridge. The adsorption capacity of the different polymers was determined by SPE in cartridge (30 mg of IIP 1/6 S1 and 60 mg of IIP 1/4 and 1/8) by loading 1 mL of 1 mM MOPS buffer at pH 7 (P) containing increasing amounts of Ba(II) (0.01 to 50 µg). 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> at pH 4 (W) were applied and Ba(II) was eluted with 3 mL of 0.5 M HNO<sub>3</sub> (E) before repeating the experiment with another Ba(II) amount. Only the combined fraction P+W was recovered and analyzed by ICP-MS (8800) with a traditional Scott spray chamber as the introduction system. The recovery in the elution fraction was calculated based on the amounts of Ba(II) initially introduced and lost in the combined fraction P+W.

The breakthrough volume of the IIPs 1/6 S1 (30 mg) and 1/8 (60 mg) was determined by loading increasing percolation volumes (from 1 to 50 mL) of 1 mM MOPS buffer at pH 7 containing the same amount of Ba(II) (0.1 µg). The same washing and elution solutions as previously mentioned were applied and the influence of the percolation volume on the Ba(II) recovery in the elution fraction was assessed. Obtained results were extrapolated for 100 mg of sorbent.

#### V.4.4.3. Adsorption isotherms modeling

Adsorption isotherms were plotted using the following definitions of  $q_e$  (Eq. (10)), the amount of Ba(II) adsorbed by mass unit of sorbent (mg g<sup>-1</sup>), and  $C_e$  (Eq. (11)), the Ba(II) concentration in the combined percolation and washing fractions (P+W), *i.e.* Ba(II) ions not retained on the sorbent (mg L<sup>-1</sup>). Adsorption isotherms are usually plotted for batch experiments but these definitions were adapted to flow experiments as already made by another group [263].

$$q_e = \frac{C_0 V_0 - C_{P+W} V_{P+W}}{m} \quad (10)$$

$$C_e = C_{P+W} \quad (11)$$

where  $C_0$ ,  $C_{P+W}$  are the Ba(II) concentrations in the loaded solution and in the combined fractions P+W ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V_0$ ,  $V_{P+W}$  are the volume of the solution loaded on the cartridge and of the P+W fraction collected (L), and  $m$  is the mass of sorbent (g).

Experimental data were compared to the Langmuir, Freundlich, Sips, and Redlich-Peterson adsorption isotherms models with the support of reviews [264–266]. The two parameters models will be presented before the ones with three parameters. The Langmuir model (Eq. **(12)**) is based on the following hypotheses: monolayer adsorption, homogeneous distribution of interaction sites, and interactions between adsorbed compounds considered negligible.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

where  $q_m$  and  $K_L$  are the maximum adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ) and the Langmuir constant ( $\text{L mg}^{-1}$ ), respectively.

The dimensionless separation factor  $R_L$  (Eq. **(13)**) can be used to further characterize the nature of the adsorption process:  $R_L = 0$  (irreversible),  $0 < R_L < 1$  (favorable), and  $R_L = 1$  (linear).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (13)$$

The Freundlich model (Eq. **(14)**) is empirical and is employed to describe multilayer adsorption processes on heterogeneous surfaces.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

where  $K_F$  ( $\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1}$ ) and  $n$  are constants.  $1/n$  gives information on the intensity of the adsorption process or on the degree of heterogeneity of the adsorption sites:  $\frac{1}{n} \rightarrow 0$  (surface becomes heterogeneous),  $0 < \frac{1}{n} < 1$  (favorable adsorption),  $\frac{1}{n} > 1$  (unfavorable adsorption).

The Sips model (Eq. **(15)**) is an empirical hybrid model combining the Langmuir and Freundlich models. It can therefore be used to describe adsorption processes either on homogeneous or heterogeneous surfaces.

$$q_e = \frac{q_{m_S} K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (15)$$

where  $q_{m_S}$  is the maximum adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ), and  $K_S$  ( $\text{L}^{n_S} \text{mg}^{-n_S}$ ) and  $n_S$  are the Sips constants. When  $n_S = 1$ , the Sips model simplifies to the Langmuir model, and at low initial adsorbate concentrations  $C_0$  and thus at low  $C_e$ , it simplifies to the Freundlich model.

The Redlich-Peterson model (Eq. (16)) is hybrid, like the Sips model. So, it can also be applied both to homogeneous and heterogeneous systems.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g} \quad (16)$$

where  $K_{RP}$  ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $a_{RP}$  ( $\text{L}^g \text{mg}^{-g}$ ), and  $0 \leq g \leq 1$  are the Redlich-Peterson constants. When  $g = 1$ , the Eq. (16) corresponds to the one of the Langmuir model and when  $C_e \rightarrow \infty$ , Eq. (16) corresponds to the one of the Freundlich model.

A minimization procedure has been implemented to determine constants of the two and three parameters models from the nonlinear equations described above. This was realized by minimizing the residual sum of squares (RSS) between the calculated values from the model ( $q_{e\text{ cal}}$ ) and the experimental data ( $q_{e\text{ exp}}$ ) using the solver function of Microsoft Excel® 2013.

#### V.4.5. IIP applied to mineral waters

Two mineral waters of different ionic strengths (Mont Roucoux® which is a very low mineral content water with a dry residue of  $22 \text{ mg L}^{-1}$  and Volvic®, which is a low mineral content water with a dry residue of  $130 \text{ mg L}^{-1}$ ) spiked with Ba(II) were loaded on the IIP 1/6 S1 or S2. The amount of spike was adapted to the percolation volume (0.5 to 5 mL) in order to load the same amount of Ba(II) in each test (100 ng). In each test, the Ba(II) amount added was much greater than the Ba(II) amount naturally present in these waters. The mineral water composition is provided in **Table 20**. Effect of the addition of 15C5 at 15 or 100 mM to the percolation solution was also investigated in order to complex Na(I).

**Table 20.** Concentrations of major alkali and alkaline earth metals ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in Volvic® and Mont Roucoux® mineral waters according to the bottle label or quantified by us (\*).

	Na(I)	K(I)	Mg(II)	Ca(II)	*Sr(II)	*Ba(II)
Volvic®	12	6	8	12	0.07-0.08	0.0002-0.0003
Mont Roucoux®	3	0.4	0.5	2.9	0.01-0.02	0.003-0.004



## V.4.6. Quantification of $^{226}\text{Ra}$ by isotope dilution

### V.4.6.1. $^{228}\text{Ra}$ tracer preparation and characterization

2 mL of  $1,000 \text{ mg L}^{-1}$  Th standard were purified on 2 mL of wet UTEVA resin to prepare and characterize the  $^{228}\text{Ra}$  tracer free of  $^{228}\text{Th}$ . This resin is indeed known to retain Th but not Ra. Details on the purification and characterization procedure are provided in supplementary information. No  $^{232}\text{Th}$  was detected in the Ra fraction collected, meaning the purification was efficient. Two aliquots from the purified Ra fraction were taken to estimate the  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  ( $^{226}\text{Ra}$  impurities mainly due to  $^{230}\text{Th}$  decay) isotope ratio and the  $^{228}\text{Ra}$  concentration of the tracer by isotope dilution, respectively. An isotope ratio  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  of  $2.9 \pm 0.2$  (uncertainty calculated with a coverage factor  $k = 2$ ) and a  $^{228}\text{Ra}$  concentration of  $0.38 \pm 0.02 \text{ pg g}^{-1}$  (uncertainty calculated using a Monte-Carlo simulation and result displayed here for  $k = 2$ , RDS = 5.3%) were determined.

### V.4.6.2. Application on a $^{226}\text{Ra}$ spiked mineral water

The extraction of 5 mL of Mont Roucoux<sup>®</sup> mineral water spiked with  $80 \text{ mBq L}^{-1}$  of  $^{226}\text{Ra}$  was performed on IIP 1/6 S2 and NIP 1/6 S1 (500 mg for each) and  $^{226}\text{Ra}$  was quantified by isotope dilution using  $^{228}\text{Ra}$  as internal tracer. This activity is consistent with these sought in pore waters (a few to several tens of  $\text{mBq L}^{-1}$ ). A certain amount of the freshly purified  $^{228}\text{Ra}$  tracer was next added to 15 mL of spiked sample so that the isotope ratio  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  in the final analyzed fraction was close to 1, value for which the relative uncertainty on the  $^{226}\text{Ra}$  concentration calculated through the isotope dilution equation (Eq. (10)) is sufficiently low to enable an optimum consumption of the  $^{228}\text{Ra}$  tracer, as illustrated in **Figure S18**. The sample was buffered with 1 mM of MOPS, its pH was brought to 7, and 2 hours of isotopic equilibration were left. As the mass of sorbents was between 5 to 17 times greater than for previous tests (on specificity/capacity/breakthrough volumes and evaluation of matrix effects on mineral water samples, respectively), the volumes of washing and elution solutions were adapted to the scale up. After conditioning each sorbent with 10 mL of a solution of 1 mM MOPS buffer at pH 7, 5 mL of the prepared sample solution were percolated. Cartridges were washed with UP water (2.5 mL) and  $\text{HNO}_3$  at pH 4 (2.5 mL) and Ra was eluted with 0.5 M  $\text{HNO}_3$  (2 mL). The elution fraction was directly analyzed in Apex Omega-ICP-MS with parameters described in **Table S21** to assess their  $^{226}\text{Ra}$  content (Eq. (17)). As there was no  $^{228}\text{Ra}$  in the sample, Eq. (17) is a simplified form of the general isotope dilution equation. Instrumental mass bias was corrected by adding the IRMM-3636 reference material

(solution certified for  $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$  isotope ratio) to the elution fraction and using the exponential mass fractionation law (EMFL) (Eq. **(18)**)

$$[^{226}\text{Ra}]_s = [^{228}\text{Ra}]_{sp} (R_m - R_{sp}) \frac{M_{sp}}{M_s} \frac{226}{228} \quad (17)$$

where  $[^{226}\text{Ra}]_s$  and  $[^{228}\text{Ra}]_{sp}$  are the  $^{226}\text{Ra}$  concentration in the sample and the  $^{228}\text{Ra}$  concentration in the spike solution ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ),  $M_s$  and  $M_{sp}$  are the mass of sample and spike solutions mixed together (g), 226 and 228 are the atomic mass of the corresponding isotopes ( $\text{g mol}^{-1}$ ), and  $R_{sp}$  and  $R_m$  are the measured isotope ratios  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  in the spike (*i.e.*  $^{228}\text{Ra}$  tracer solution) and in the mixture (*i.e.* spiked sample).

$$R_A = r_A \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^\beta \quad (18)$$

where  $R_A$  and  $r_A$  are the true and measured  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  isotope ratios,  $m_1$  and  $m_2$  are the atomic masses of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ), and  $\beta$  is the mass bias factor. The  $\beta$  factors were calculated for the  $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$  isotope ratios after addition of the IRMM-3636 standard to the samples, and were used for the correction of the mass bias for the isotope ratios  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ .

## V.5. Results and discussion

In this study, three IIPs were synthesized using Ba(II) as template ion (T) and VPA as monomer (M) with different T/M ratios (1/4, 1/6, and 1/8), in combination with styrene, DVB, and ACN/DMSO (1/1, v/v) as co-monomer, cross-linker, and porogen, respectively. These synthesis conditions have been defined in our previous work which used the ratio 1/6 [260]. The IIP 1/6 retained strongly  $\text{Ra}^{2+}$  while having the potential to isolate it from alkali metals, metalloids and some transition metals. Except La(III), ions were not retained on the control polymer (NIP), proof of the good imprinting effect. These promising results incited us to further study these sorbents. As a difference of selectivity between IIP 1/6 S1 and its NIP has already been demonstrated in our previous article, no other NIP was synthesized in this new work. As seen in **Table S22**, after grinding and applying three cycles of 20 h of washing with 3 M  $\text{HNO}_3$  to remove the template ions, the amount of Ba(II) assessed by ICP-MS was lower than the initial amount introduced during the synthesis (e.g. 79 and 78% for IIP 1/6 S1 and 1/8, respectively). As no Ba(II) was recovered in the third elimination cycle, particles were dried, sieved, sedimented, packed in cartridges and some SPE procedures on non-spiked samples (blank) were carried out to remove remaining template ions bound to the polymers before comparing their performances.

## V.5.1. Influence of the template ion/monomer ratio on IIP characteristics and properties

### V.5.1.1. Thermal stability studies and surface areas measurements

Physical characterization experiments, namely determination of the degradation temperature by TGA and of specific surface areas by BET experiments, were carried out. In our previous work, the nature of the monomer had no influence on the shape of the TGA curve [260]. In this study, we just checked if it was the same by varying the template ion/monomer ratio by comparing the curve obtained for the IIP 1/8 to that of the IIP 1/6 S1 (**Figure S19**). They were also almost identical. Polymer decomposition occurs in the area between 300 and 500°C meaning that they could easily be degassed up to 180°C before BET measurement. The only difference stands at the end of the curve, in the area from 450°C to 600°C, where the loss of mass is uncomplete (8% and 27% of residual mass for IIPs 1/6 S1 and IIP 1/8, respectively). This is due to the presence of residual metal ions (template ions and or contaminations coming from the material used during some of the post synthesis steps) bound to polymers. In any case, the proportion of ligands has no impact on the thermal stability.

BET surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) measured for the IIPs 1/4, 1/6 S1, and 1/8 were 6, 7, and 3  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectively (**Table 21**). The corresponding  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of the IIPs 1/4 and 1/6 S1 are available in **Figure S20**. An uncertainty of about 76% (see **Table S23**) can be attributed to these measurements due to the low surface available for  $\text{N}_2$  adsorption in the sample holder (0.1-0.6  $\text{m}^2$ ) as shown in detail in our previous work [260]. However, considering uncertainties indicated in **Table 21**, the only thing to retain is that the order of magnitude of the measured specific surface areas is very low, meaning also that the ligand proportion has no significant impact on this IIP characteristic in our case. In addition, examples of other IIPs with low surface areas exist in literature [243,254,256,257], but depending on the synthesis conditions and approach as well as the degassing method, IIPs can also present surface areas of several tens to several hundreds of  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  [216,225,255].

**Table 21.** BET surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) of the IIPs as a function of the monomer proportion. Estimated uncertainties are of 76% from specifications provided by the constructor and summarized in **Table S23**.

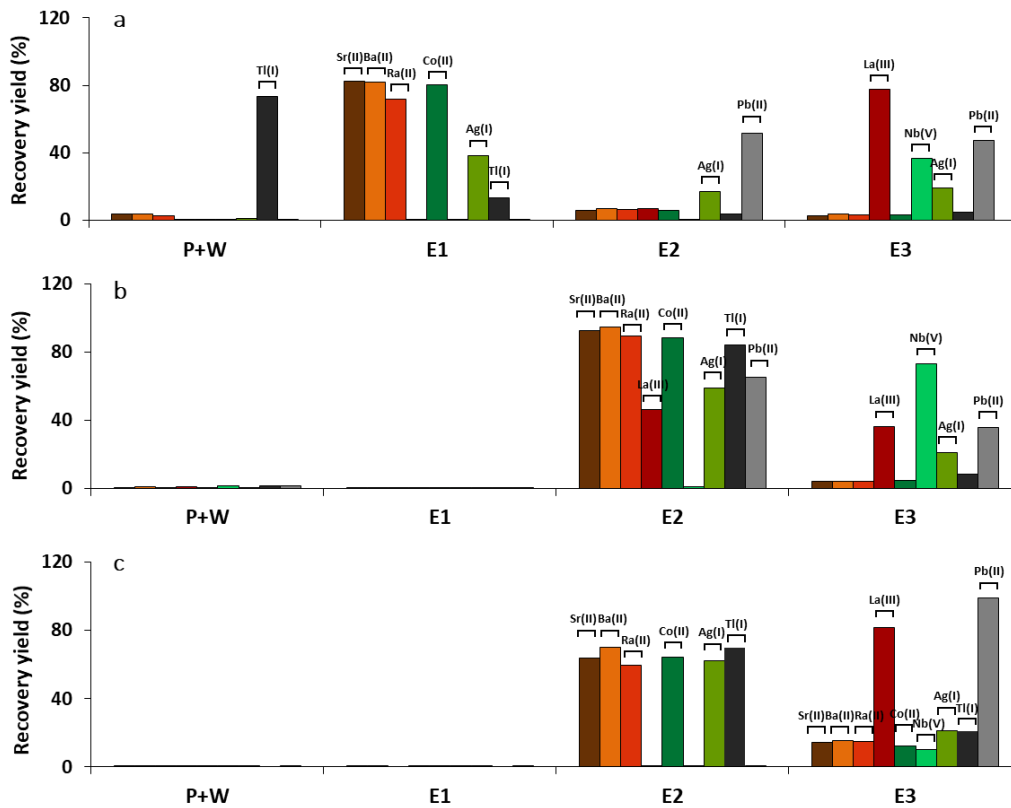
Polymer	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Absolute $S_{\text{BET}}$ in the sample holder ( $\text{m}^2$ )
IIP 1/4	6 ± 5	0.5 ± 0.4
IIP 1/6 S1	7 ± 5	0.6 ± 0.5
IIP 1/6 S2	1 ± 1	0.1 ± 0.1
IIP 1/8	3 ± 2	0.2 ± 0.2

### V.5.1.2. Impact on retention and specificity

The IIP 1/6 S1 derived from our previous article displayed retention for Ba(II) and Ra(II), selectivity and also specificity in presence of a wide range of interfering ions in certain SPE conditions, in particular when loading pure spiked solutions buffered with 25 mM of Bis-Tris at pH 7 [260]. Before evaluating the impact of the change of the template ion/monomer ratio on sorbent specificity, we examined the possibility to replace Bis-Tris (pKa at 25°C: 6.46) by another buffer: MOPS (pKa at 25°C: 7.14). Indeed, as seen in **Table S24**, matrix effects were observed in Bis-Tris during analysis with the Apex Omega-ICP-MS system and neither of the common elements, Rh, In and Tl, used as internal standard (IS), allowed to completely correct them (e.g. ratios Ra/IS and U/IS were not constant in solutions prepared in 0.5 M HNO<sub>3</sub> or 25 mM Bis-Tris). Similar conclusions (presence of matrix effects not efficiently corrected by the IS used) were made in 25 mM MOPS buffer at pH 7 but there were no more matrix effects lowering the concentration at 1 mM (**Table S24**).

SPE profiles obtained for Ra(II) and various interfering ions (alkali metals, lanthanides, transition metals, metalloids, and post-transition metals) on IIP 1/6 S1 and NIP 1/6 S1 in 25 mM Bis-Tris and 1 mM MOPS were thus compared (**Figure S21** and **Figure S22** for IIP and NIP, respectively). All ions tend to be slightly more retained in 1 mM MOPS but IIP 1/6 S1 presents a bit less specificity and selectivity in this medium. The **Table S25** summarizes the observed behavior for each element on IIP and NIP 1/6 S1: Nb(V) is retained on IIP whereas it was fully eliminated from the percolation step in Bis-Tris; V(V), W(VI) and As(V) are only partially eliminated ( $\geq 60\%$ ) on IIP; Nb(V), Pb(II), and Bi(III) are also retained on the NIP while they were not in Bis-Tris, and V(V), W(VI), and As(V) present a certain affinity for the NIP in MOPS. Although the specificity was slightly reduced in 1 mM MOPS, this medium was chosen for future tests, at least during the development phase in which collection and analysis of all fractions is required, to prevent quantification issues related to matrix effects. The specificity of the IIPs 1/4 and 1/8 was thus also evaluated in 1 mM MOPS. **Figure 28** only displays SPE profiles of interfering ions for which we observed a difference in retention or specificity compared with IIP 1/6 S1 but detailed results for other ions are provided in **Figure S23**. Ra(II) is similarly retained on IIP 1/6 S1 and 1/8 (almost all Ra(II) stands in fraction E2) while it falls in an early fraction (E1) on IIP 1/4. Sr(II), Ba(II), and Co(II) are still co-extracted with Ra(II) on the IIP 1/4 and 1/8. By varying the monomer ratio, it was however possible to elute some ions before or after Ra(II): Ag(I), Tl(I), Pb(II), and La(III) on IIP 1/4, and Pb(II) and La(III) on IIP 1/8. It seems that Nb(V) has a strongest affinity for the IIPs 1/4 and 1/8 since it could not be eluted from the cartridges in these conditions. The IIP 1/4 appears more specific than the others but other characteristics (capacity and breakthrough volume) need to be considered before drawing conclusions on the best sorbent. As Ra(II) behaved similarly to Ba(II) on the three IIPs, further

characterizations were made using Ba(II) to avoid the constraints induced by the manipulation of  $^{226}\text{Ra}$  during the development phase.

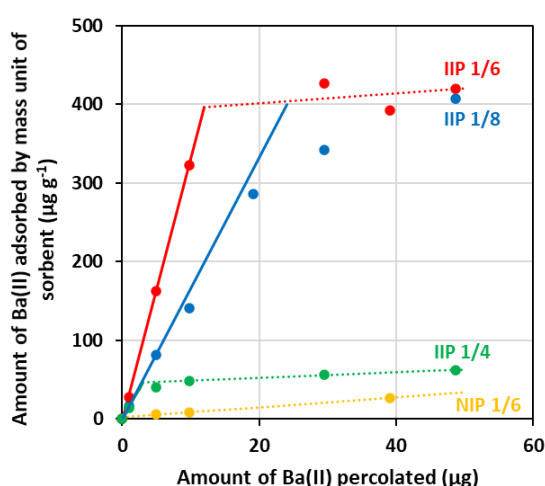


**Figure 28.** Differences in SPE profiles of IIPs 1/4 (a), 1/6 S1 (b), and 1/8 (c) towards some cations. P: percolation of 1 mL of 1 mM MOPS buffer at pH 7 spiked with 0.01 Bq mL<sup>-1</sup> of  $^{226}\text{Ra}$  and 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  of Sr(II), Ba(II), La(III), Co(II), Nb(V), Ag(I), Ti(II), and Pb(II). W: washing steps with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> pH 3, 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> pH 2, and 1.5 mL of HNO<sub>3</sub> 0.5 M, respectively. In brackets: oxidation degrees assumed to be predominant between pH 1 and 7.

### V.5.1.3. Impact on capacity

The capacity of the IIPs 1/4, 1/6 S1, and 1/8, which corresponds to the number of specific cavities available, or to the maximum amount of a given cation that can be retained by given amount of polymer without inducing a decrease in extraction recoveries, was measured and compared. To this end, solutions of 1 mM MOPS buffer at pH 7 were spiked with increasing amounts of Ba(II), loaded on cartridges, and washing and elution steps described in section V.4.4.2 were applied. Washing solutions were used both to allow the sample contained in the cartridge dead volume to completely pass through the sorbent bed and also to remove the targeted ions retained by non-specific interactions, outside the specific cavities. The resulting IIP capacity curves reported in **Figure 29** and in **Figure S24** exhibit two different parts. The first part of the curves is linear, reflecting constant and high recovery

yields for this range of Ba(II) amounts, as demonstrated by the slopes of the graphs in **Figure S24** (92, 100, and 100% for IIP 1/4, 1/6 S1, and 1/8, respectively). A gentle slope is observed for higher amounts of Ba(II) loaded, which can be explained by the saturation of sorbents, all cavities already being occupied. In this part, the slope is indeed lower and expected to be close to the one obtained with the NIP 1/6, on which ions can only be retained by residual non-specific interactions. These non-specific interactions also exist on the IIP surface and this is why the slope of the NIP 1/6 S1 curve was used to draw the dotted line of the IIP 1/6 S1 in the part where all the cavities are already filled. The intercept was determined by minimizing the residual sum of squares and the capacity of the IIP can be estimated at the intersection of the solid line with the dotted line, the value from which a “plateau” is reached. In **Figure 29**, the curve of the IIP 1/8 joins the same “plateau” as that of the IIP 1/6 S1. In practice, to quantify analytes, one must place below this plateau to have a maximum and constant recovery yield. The capacity values are around  $46 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $0.34 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) for the IIP 1/4,  $395 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $2.88 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) for the IIP 1/6 S1, and  $399 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $2.91 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) for the IIP 1/8. In view of the method and the limited number of experimental points, it should be outlined that these values are only approximate values, especially concerning the IIP 1/8, as the last point stands at the very beginning of the saturation regime. It was however observed that the capacity of the IIP 1/4 was about 9 times lower than that of the IIP 1/6 S1 and that the capacities of the IIPs 1/6 S1 and 1/8 were similar. Characterizations of IIP 1/4 were thus not pursued. Although increasing the ligand proportion from 6 to 8 led to a better definition of cavities materialized by a slight improvement of the specificity, it did not allow to improve the capacity. Further increasing the ligand proportion was not attempted as we believe this would only strengthen the non-specific interactions.



**Figure 29.** Capacity curves of the IIPs 1/4 (green), 1/6 S1 (red), and 1/8 (blue), and of the NIP 1/6 S1 (yellow) obtained by loading increasing amounts of Ba(II) and applying the optimized extraction procedure described in section V.4.4.2.

Capacity values were reported in literature in case of calcium and strontium IIPs, the IIPs most similar to those developed here. Unfortunately, they were mostly measured by batch experiments without any washing step, *i.e.* without reducing the non-specific interaction contribution. To better compare data from literature to our values that reflect the specific capacity as a washing step was performed rather than a global capacity (sum of specific and non-specific interactions) when no washing was carried out, the specific capacity of the calcium and strontium IIPs was estimated by subtracting the capacity of the NIP to that obtained on the IIP. For the studies where the capacity of the corresponding NIP was available, values from 150 to 1,250  $\mu\text{mol g}^{-1}$  were reported [214,217,219,225]. Among the aforementioned studies only one made an IIP using the chemical immobilization approach. The corresponding IIP was synthesized by surface-imprinting on graphene oxide which may explain its high capacity value (1,250  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). These values remain much higher than those measured in this study but it has to be kept in mind that many factors actually influence the capacity, including the polymerization method, the synthesis approach, and the reagents and ratios used [178]. As no other group used either a combination of reagents close to ours or employed the chemical immobilization approach and the bulk polymerization method, comparison of data must be done with caution. Extending the comparison to other sorbents than IIPs, the capacity of the resin AnaLig® Ra-01 (currently the only commercial Ra-specific resin that is available on the market) is 33 to 77 times higher (100-200  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) than those of IIPs 1/6 S1 and 1/8, according to the supplier. In any case, the capacities of IIPs 1/6 S1 and 1/8 should be sufficient to extract Ra(II) in environmental samples by adapting the amount of solution loaded since the average abundances of Bi, Tl, Pb, La, Sr, Ba (elements co-extracted with Ra on IIP 1/6 S1 or 1/8 as seen previously), and Ra in the earth's crust are about 0.1, 0.1, 10, 10, 100, 100, and 0.001  $\mu\text{g g}^{-1}$  [123] and are expected to be smaller in waters in contact with soils and sediments.

#### **V.5.1.4. Capacity related to adsorption mechanism**

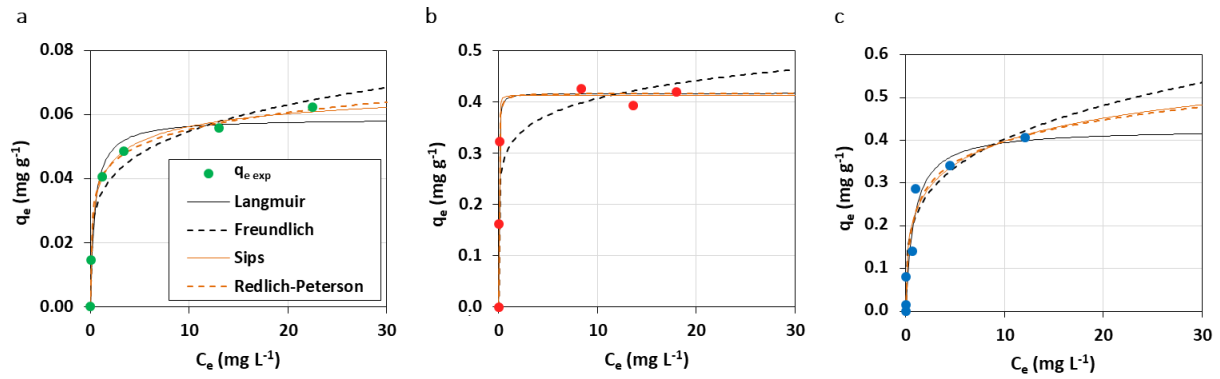
In IIP literature, when the capacity is determined by batch experiments (also called dispersive SPE (dSPE)), obtained adsorption isotherms are frequently confronted to models to obtain information on the adsorption process. Polymers capacity was determined in this study by SPE in cartridge and adsorption isotherms were confronted to the produced data, as already encountered in literature [263]. Four adsorption isotherm models with two or three parameters whose equations are described in section V.4.4.3, were investigated: Langmuir, a chemical adsorption model, and Freundlich, Sips, and Redlich-Peterson which are empirical isotherm models according to the classification made in the review of Wang *et al.* [264]. They are the four models the most frequently cited in literature to

represent and explain behavior of metal ions on IIPs [14] or on other types of sorbents [264]. The best fit was attributed by comparing the *RSS* values determined for each model (**Table 22**) and experimental and predicted curves as illustrated in **Figure 30**. The particular shape of the IIP 1/6 S1 curve compared with the two others is probably due to the contribution of points at the beginning of the curve and to the repartition of points used to run the models.

**Table 22.** Values of *RSS* and constants for each nonlinear adsorption isotherm model evaluated. Parameters were defined in section V.4.4.3.

	IIP 1/4	IIP 1/6 S1	IIP 1/8
$q_{e \text{ exp max}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.046	0.395	0.399
<b>Number of points used to minimize the <i>RSS</i></b>	6	6	7
<b>Langmuir</b>			
<i>RSS</i> (× 10 <sup>-3</sup> )	0.14	1.8	11
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.059	0.417	0.427
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	2.2	46	1.2
$R_L$	[0.01, 0.98]	[0.0004, 0.7]	[0.02, 0.99]
<b>Freundlich</b>			
<i>RSS</i> (× 10 <sup>-3</sup> )	0.096	22	8.9
$K_F$ (L <sup>1/n</sup> mg <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	0.035	0.31	0.22
1/ $n$	0.20	0.12	0.26
<b>Sips</b>			
<i>RSS</i> (× 10 <sup>-3</sup> )	0.0077	0.64	8.1
$q_{m_S}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.074	0.413	0.839
$K_S$ (L <sup>n_S</sup> mg <sup>-n_S</sup> )	1.1	277	0.38
$n_S$	0.47	1.5	0.37
<b>Redlich-Peterson</b>			
<i>RSS</i> (× 10 <sup>-3</sup> )	0.0035	1.8	11
$K_{RP}$ (L g <sup>-1</sup> )	0.76	19	1.1
$g$	0.87	1.0	0.85
$a_{RP}$ (L <sup>g</sup> mg <sup>-g</sup> )	18	46	3.9





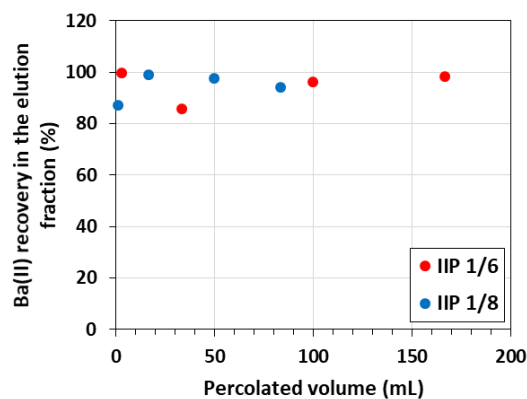
**Figure 30.** Comparison of four adsorption isotherm models with experimental data obtained for the IIPs 1/4 (60 mg of sorbent) (a), 1/6 S1 (30 mg) (b), and 1/8 (60 mg) (c) after extraction of a solution of 1 mM MOPS buffer at pH 7 (1 mL) containing 0.01-50  $\mu\text{g}$  Ba(II).

The three-parameter isotherm models, namely Sips and Redlich-Peterson, provide the best fits for the three kinds of IIP. Constant  $g$  of the Redlich-Peterson model is close to 1 (0.87, 1.0, and 0.85 for the IIPs 1/4, 1/6 S1, and 1/8, respectively), value for which the model turns into the Langmuir model, suggesting therefore that the formed cavities must be globally homogeneous and that a monolayer adsorption occurs (*i.e.* one Ba(II) ion bound by cavity).

Considering the Langmuir separation factor  $R_L$ , it ranges from 0 to 1 for all IIPs under the studied conditions ( $C_0$  ranging from 0.01 to 50  $\mu\text{g}$ ), signs of a favorable adsorption process. Furthermore, the  $n_S$  constants of the Sips model lead to a different interpretation as they are not close to 1 for the IIPs 1/4 (0.47), 1/6 S1 (1.5) and 1/8 (0.37), evidencing an actual mix of both the Langmuir and Freundlich models. In fact, the better applicability of the three-parameter models implies that the IIP interaction sites and surfaces are not completely homogenous and adsorption mechanisms are complex. The calculated maximum capacities  $q_m$  determined with the Langmuir model (0.059, 0.417, and 0.427  $\text{mg g}^{-1}$  for the IIPs 1/4, 1/6 S1, and 1/8, respectively) agree well with the experimental  $q_{e \text{ exp max}}$  values (0.046, 0.395, and 0.399  $\text{mg g}^{-1}$ ). However, the Sips model tends to overestimate the maximum capacities  $q_{m_S}$  (0.074, 0.413, and 0.839  $\text{mg g}^{-1}$  for IIPs 1/4, 1/6 S1, and 1/8, respectively) because some experimental points at higher  $C_e$  might be missing to properly run this model. Comparing now the constants  $K_L$  and  $K'_S = K_S^{\frac{1}{n_S}}$  between the three IIPs (the inverse of these quantities correspond to the concentration  $C_e$  at which  $q_e = \frac{q_m}{2}$ ), one can notice that IIP 1/6 S1 always present the highest values which can be interpreted as a faster saturation of interaction sites, and thus a higher affinity for this polymer. The slope of the first linear part of the capacity curve was indeed steeper for IIP 1/6 S1 in **Figure 29**.

### V.5.1.5. Breakthrough volume measurements

The breakthrough volume of the IIPs 1/6 and 1/8 was evaluated in order to know the maximum enrichment factor that could be reached in pure solutions. Due to its poor capacity, the IIP 1/4 was eliminated from the rest of the study. Percolation volumes from 1 to 50 mL and containing 100 ng of Ba(II) were loaded onto the IIPs 1/6 S1 (30 mg) and 1/8 (60 mg). The same cartridges as for previous tests were used since up to this stage, cartridges of the IIPs 1/6 S1 and 1/8 were reused about 35 and 12 times, respectively, without observing any significant loss of performance (recoveries always above 90%). 100 ng actually correspond to less than 1% of the maximum capacity of the tested polymer amount. Such conditions were selected to ensure that there was no confusion on the origin of a decrease in recovery. Data in **Figure 31** are presented, after normalization for 100 mg of both sorbents, to compare them. As no decrease in recovery was recorded after percolation of 83 and 167 mL of solution on 100 mg of IIP 1/8 and 1/6 S1, respectively, the breakthrough volumes of the IIPs were not reached in this range of volumes studied on each IIP. If these performances are conserved in the case of a real sample matrix and considering an elution volume of 1.5 mL, it would be possible to reach theoretical enrichment factors of more than 50 and 100 for the IIP 1/8 and 1/6 S1, respectively. This should be high enough for a great number of applications while preserving a reasonable percolation time.



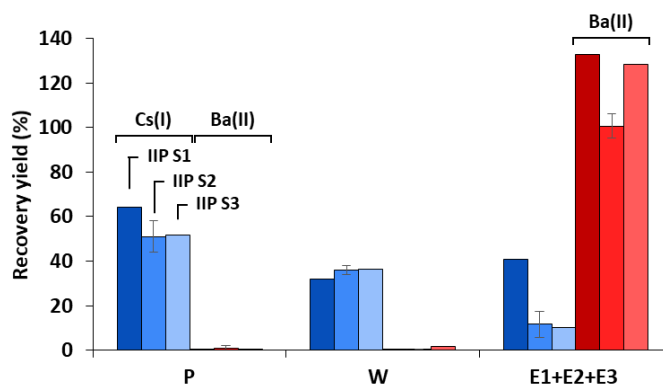
**Figure 31.** Extraction recovery of Ba(II) (100 ng) percolated on IIPs 1/6 S1 and 1/8 (100 mg of sorbent) as a function of the volume of the percolation solution (1 mM MOPS buffer at pH 7).

### V.5.2. Evaluation of the synthesis repeatability

The repeatability of the synthesis has already been studied by our group in the case of IIPs synthesized for lanthanides(III) extraction both by the trapping and chemical immobilization approaches [174,178],

but in our knowledge, papers dedicated to IIPs still often omit this important step in the development of a new promising extraction sorbent. Here, the repeatability of the synthesis was investigated for the IIP 1/6 as no significant gain on specificity, capacity, and breakthrough volume was observed by increasing the template ion/monomer proportion to 1/8. Moreover, the IIP 1/6 seems to present a stronger affinity for Ba(II) as illustrated by its capacity curve. Two other syntheses (IIP 1/6 S2 and S3) were performed independently on two other days. Similar amounts of template ions were removed after synthesis (**Table S22**) and similar  $S_{\text{BET}}$  were recorded for the IIPs 1/6 S1 and S2 (**Table 21**), providing the first evidence of repeatability.

The repeatability of the extraction procedure was also evaluated by performing the percolation in 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 for the IIPs 1/6 S2 and S3 to be in the same initial conditions of use as IIP 1/6 S1. 1 mL of percolation solution containing 25 ng of Cs(I) and Ba(II) was loaded onto cartridges and the same washing and elution steps as the extraction procedure described in section V.4.4.1 were applied. As illustrated in **Figure 32**, the resulting extraction profiles obtained for the three independent syntheses were very similar, and the repeatability of the extraction procedure was demonstrated on the IIP 1/6 S2. In case of Cs(I), the standard deviations were no more than 7% for all collected fractions while the mean recovery for Ba(II) in fraction E1+E2+E3 in which the totality of the Ba(II) was recovered was  $101 \pm 5\%$  ( $1\sigma$ ).



**Figure 32.** SPE profiles of three independent syntheses of IIP 1/6 (S1: 30 mg of sorbent, S2 and S3: 60 mg of sorbent). Recoveries of Cs(I) and Ba(II) are represented in blue and red, respectively. Average recoveries ( $1\sigma$ ,  $n = 3$ ) indicated on IIP 1/6 S2. P: percolation of 1 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 spiked with  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  of Cs(I) and Ba(II). W: washing steps with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 3 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively.

### V.5.3. Influence of sample salinity on Ba(II) recovery

The retention of Ba(II) on IIP 1/6 S1 and its NIP (30 mg for both) was tested in presence of other major elements (Na(I), K(I), Mg(II), and Ca(II)). A first SPE procedure was carried out by loading 1 mL of 1 mM

MOPS at pH 7 spiked with  $6.0 \text{ mg L}^{-1}$  of Ca(II) and  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$  of Na(I), K(I), Mg(II), and Ba(II). These concentrations were chosen in order to be above the limit of quantification (LOQ) of these elements in ICP-OES and the Ba(II) amount loaded was lower than the capacity for a 30 mg cartridge. The same washing and elution steps as those described in section V.4.4.1 were applied. The resulting SPE profile in **Figure S25** revealed that major alkali metals had no affinity for the sorbents (as previously observed for Li(I), Rb(I), and Cs(I)) but the IIP retained all the alkaline earth metals. None of these ions was however retained on the NIP. To investigate if Mg(II) and Ca(II) could still have a lower affinity for the support and thus a lower breakthrough volume than Ba(II), a new test on a larger sample volume was realized. This test was realized on a mineral water (20 mL of Volvic® buffered with 1 mM MOPS at pH 7) containing all competing ions of interest ( $12 \text{ mg L}^{-1}$  of Na(II) and Ca(II),  $6 \text{ mg L}^{-1}$  of K(I) and  $8 \text{ mg L}^{-1}$  of Mg(II) according to the supplier, see **Table 20**) and spiked with  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Ba(II). As the concentrations of interfering ions were higher than for previous test in this mineral water, we chose to spike Ba(II) at a much lower concentration and to analyze it independently in ICP-MS for this test. This SPE procedure led to a complete loss of all alkaline earth metals in the collected percolation fractions ( $4 \times 5 \text{ mL}$ , see **Figure S26**), Ba(II) included. This loss could be explained by the presence of small organic acids complexing Ba(II) or else attributed to an exceeding of the sorbent capacity. Concerning the second hypothesis, it would mean that the IIP traps the entire alkaline earth family, independently of their size, and ions were not retained because from the first mL of spiked Volvic® percolated,  $8 \text{ } \mu\text{g}$  of Mg(II),  $12 \text{ } \mu\text{g}$  of Ca(II), and  $0,005 \text{ } \mu\text{g}$  of Ba(II) were loaded, the sum of which is greater than the sorbent capacity ( $12 \text{ } \mu\text{g}$  for 30 mg of IIP 1/6 S1) .

For further tests, the amount of sorbent was adapted to the amount of alkaline earth loaded in order to have a sufficient capacity to potentially retain all alkaline earth metals. However, even loading only 1 or 0,5 mL of Volvic® spiked with Ba(II) (which corresponds to 20.1 or 10.1  $\mu\text{g}$  of Mg(II)+Ca(II)+Ba(II) loaded) on 100 mg of IIP 1/6 S2 (capacity of  $40 \text{ } \mu\text{g}$  according to section V.5.1.3), more than 70% of Ba(II) were lost during percolation and/or the first washing step (**Tableau 23**). We were only able to recover 87% of Ba(II) in the combined E1+E2+E3 fractions after loading 1 mL of a mineral water less saline than Volvic® water (Mont Roucoux®, see **Table 20** for alkali and alkaline earth metals concentrations) and spiked with Ba(II). Increasing the percolation volume up to 5 mL of spiked Mont Roucoux® induced the same yield reduction. In case of a real sample, the breakthrough volume is thus much lower than that observed in pure solutions due to matrix components.

**Tableau 23.** Ba(II) recovery depending on the nature (Volvic® and Mont Roucoux®) and volume of mineral water percolated on IIP 1/6 S2 (100 mg of sorbent). W1 and W2: washing steps with 0.5 mL of ultrapure water and 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> pH 3, 0.5 mL of HNO<sub>3</sub> pH 2, and 1.5 mL of HNO<sub>3</sub> 0.5 M, respectively.

Percolation solution (P)	Percolation volume (mL)	Alkaline earth metals (Ca(II), Mg(II), Ba(II)) loaded (µg)	Alkali metals (Na(I), K(I)) loaded (µg)	R <sub>Ba(II)</sub> (%) in fraction P	R <sub>Ba(II)</sub> (%) in fraction P+W1	R <sub>Ba(II)</sub> (%) in fraction E1+E2+E3
*Volvic® spiked with 100 µg L <sup>-1</sup> of Ba(II)	1	20.1	18.0	71	nd	nd
*Volvic® spiked with 200 µg L <sup>-1</sup> of Ba(II)	0.5	10.1	9.0	33 (n=1) 27 (n=2)	84 (n=1) 72 (n=2)	nd
*Mont Roucoux® spiked with 100 µg L <sup>-1</sup> of Ba(II)	1	3.5	3.4	1	3	87
*Mont Roucoux® spiked with 20 µg L <sup>-1</sup> of Ba(II)	5	17.1	17.0	80	85	24
*Mont Roucoux® spiked with 20 µg L <sup>-1</sup> of Ba(II) and containing 15 mM of 15C5	5	17.1	17.0	60	66	37
*Mont Roucoux® spiked with 20 µg L <sup>-1</sup> of Ba(II) and containing 100 mM of 15C5	5	17.1	17.0	21	73	29

nd: non determined

\*: solution buffered with 1 mM MOPS at pH 7

Apart from the possible influence of small organic acids mentioned earlier, another hypothesis could also be that this effect on Ba(II) recovery is due to the Na(I) and K(I) concentrations although these ions are not retained by the IIP. As the cavity radius of 15-Crown-5 (15C5) suits well with the ionic radius of Na(I) [267], this compound was added in excess (from 115 to 770 times more than the molar concentration of Na(I)) to the percolation solution with the aim of complexing Na(I) and see the impact on the Ba(II) recovery. Nevertheless, the presence of 15C5 did not allow to recover more Ba(II) in the combined E1+E2+E3 fractions. In any case, in light of those matrix effects, the application of the developed IIP for the extraction of Ra(II) in environmental waters remains at the moment relatively limited. In this study, the IIP 1/6 S2 was next applied to the determination of <sup>226</sup>Ra in spiked Mont Roucoux® mineral water.

#### V.5.4. IIP applied to the dosage of <sup>226</sup>Ra in Mont Roucoux® mineral water

In view of the dosage of <sup>226</sup>Ra by isotope dilution, another radium isotope was required to be used as tracer. <sup>228</sup>Ra was selected because it is the second radium isotope having the longest half-life (5.75 years) and it is therefore the most used [12,59,82,92,93,95,106,108,111]. As no isotopic reference material exists for the ratio <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra, an in-house source was prepared by purifying a commercial 1,000 mg L<sup>-1</sup> Th standard. The relatively low <sup>226</sup>Ra activity of the spiked Mont Roucoux® mineral water

sample (80 mBq L<sup>-1</sup>) was chosen to be representative of activities that could be sought in environmental waters and to be measurable taking into account our instrument sensitivity and a recovery potentially not total. 5 mL of spiked Mont Roucoux® water buffered with 1 mM MOPS at pH 7 were loaded on 500 mg of IIP 1/6 S2 and NIP 1/6 S1 cartridges before washing with 2.5 mL of UP water, 2.5 mL of HNO<sub>3</sub> at pH 4 and eluting Ra(II) with 2 mL of 0.5 M HNO<sub>3</sub>. This percolation volume was selected to make sure not to observe matrix effects, as in previous section, the Ba(II) recovery was almost total when loading 1 mL of Mont Roucoux® on 100 mg of IIP 1/6 S2 but fell dramatically when loading a volume of 5 mL. The recovery of the extraction procedure carried out on IIP 1/6 S2 was estimated at 93% in the elution fraction and the <sup>226</sup>Ra concentration determined by isotope dilution at 88 ± 7 mBq L<sup>-1</sup> (uncertainty calculated using a Monte-Carlo simulation and result displayed here for k = 2, RDS = 8%). This value is in good agreement within uncertainties. Apart from <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra, isotopes of elements that could form polyatomic interferences sharing the same mass as <sup>226</sup>Ra (e.g. <sup>88</sup>Sr<sup>138</sup>Ba<sup>+</sup>, <sup>146</sup>Nd<sup>40</sup>Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>186</sup>W<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>, <sup>208</sup>Pb<sup>18</sup>O<sup>+</sup>, <sup>208</sup>Pb<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>209</sup>Bi<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, and <sup>209</sup>Bi<sup>17</sup>O<sup>+</sup>) were monitored. The number of counts per second (cps) recorded for each isotope (< 1.6 x 10<sup>7</sup> cps) in Mont Roucoux® mineral water was much lower than the cps threshold from which they induce an apparent signal at *m/z* 226 (> 10<sup>8</sup> cps) [260]. No mathematical correction was thus required here to remove their contribution. As the elution medium (0.5 M HNO<sub>3</sub>) was compatible with the ICP-MS, fraction E was directly analyzed. This is the main IIP advantage compared with the commercial Ra-specific resin AnaLig® Ra-01 which requires high concentration of a chelating agent not compatible with ICP-MS when coupled to a desolvation device for Ra analysis [66].

The current extraction conditions induced a theoretical preconcentration factor of 2.5 but it could be further increased by adding an evaporation step to reduce the sample volume down to a few tens or hundreds of microliters. A sampler adapted to small sample volumes would be required in that case. The SPE profile of the NIP 1/6 S1 in **Figure S27** showed that almost all <sup>226</sup>Ra fell in the percolation fraction. Thus, the selectivity was confirmed in this more complex medium. In addition, we estimated the limits of detection (LOD) and quantification by performing the extraction of 5 mL of non spiked Mont Roucoux® mineral water buffered with 1 mM MOPS at pH 7 (*i.e.* chemical blank) on 500 mg of IIP 1/6 S2. The resulting fraction E, fraction in which Ra was detected in the case of the spiked sample, was similarly analyzed. Two different formulas were considered (Eq. (19) to Eq. (22)).

$$LOD = \frac{3\sigma}{a} \quad (19)$$

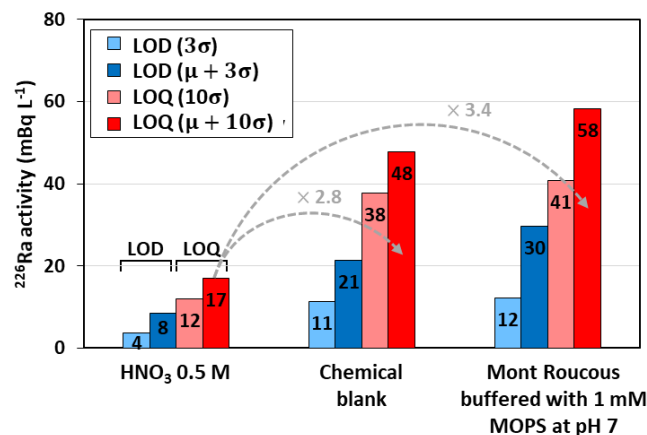
$$LOD = \frac{\mu + 3\sigma}{a} \quad (20)$$

$$LOQ = \frac{10\sigma}{a} \quad (21)$$

$$LOQ = \frac{\mu + 10\sigma}{a} \quad (22)$$

where  $\mu$ ,  $\sigma$ , and  $a$  are the average number of counts per second (cps) in the analyzed blank solution, the corresponding standard deviation (cps), and the sensitivity of the instrument (cps/(mBq L<sup>-1</sup>)), respectively.

Considering LOD and LOQ formulas that take into account both the mean and the standard deviation of the blank, values of 21 and 48 mBq L<sup>-1</sup> were respectively obtained in this conditions of extraction and analysis (**Figure 33**). This LOQ value is around 2.8 times higher than that estimated from a pure HNO<sub>3</sub> 0.5 M blank solution (*i.e.* instrumental blank) since it takes into account the instrumental blank but also contaminations coming from the sorbent and reagents used and presence of interfering elements co-extracted with Ra. It is also better than the LOQ measured on the non-purified buffered Mont Roucoux® water highlighting the purification brought by the IIP. The gap is however not very high here since this mineral water is slightly mineralized. However, the preconcentration factor brought by the IIP enables to measure <sup>226</sup>Ra at concentrations 2.5 times lower than the LOQ, *i.e.* up to 19 mBq L<sup>-1</sup>. Calculating LOD and LOQ values from formulas considering only the standard deviation of the blank induce an underestimation as expected. However, the difference between values obtained from the two formulas also increases with the complexity of the blank solution (e.g. HNO<sub>3</sub> 0.5 M versus non-purified buffered Mont Roucoux® water). This highlights the importance of well selecting the methodology to evaluate them.



**Figure 33.** LOD and LOQ estimated from the analysis of three different blanks with an Apex Omega introduction system coupled to an ICP-MS (Agilent 8800): HNO<sub>3</sub> 0.5 M solution, elution fraction resulting from the purification of 5 mL of unspiked Mont Roucoux® mineral water buffered with 1 mM MOPS at pH 7 (chemical blank), and non-purified buffered Mont Roucoux® water.

## V.6. Conclusion

The study of the effect of template ion/monomer proportion on the properties of a vinyl phosphonic-based IIP showed an increase of the ratio from 1/4 to 1/6 leads to a significant improvement of the retention and of the capacity while the specificity and the surface area are not much impacted. No significant gain was observed moving from 1/6 to 1/8, meaning the optimum ratio is close to 1/6. The synthesis of the IIP 1/6 was successfully repeated three times. Although the breakthrough volume of this sorbent was high in pure solution, due to matrix effects experienced when loading too much alkali metals on it, its use was restricted to the extraction of low volumes of mineral waters.  $^{226}\text{Ra}$  extraction from only 5 mL of spiked Mont Roucoux<sup>®</sup> water spiked with a low activity of 80 mBq L<sup>-1</sup> was achieved. However, at this stage, except in terms of cost of synthesis and elution medium compatible with direct analysis in ICP-MS, this first IIP developed for radium extraction still presents lower performances than the commercial resin AnaLig<sup>®</sup> Ra-01 which allows to selectively extract  $^{226}\text{Ra}$  from large volumes of seawater samples thanks to a specific macrocyclic ligand [66].

In the continuity of this study, we believe two main aspects should be investigated before drawing any conclusion on the interest of the IIP technology in comparison to the design of specific chelating agents for radium extraction. According to literature, the host-guest approach through the use of crown ethers compounds is the best suited to succeed in complexing and extracting alkaline earth metals. As no vinylated crown ethers are available on the market, we attempted in our previous article to use a vinylated acyclic ether as monomer in order to mimic one through the synthesis process, but it failed. Therefore, employing a vinylated crown ether (e.g. 21C7 with a space arm bearing a vinyl function) and VPA as functional monomers (to enhance the specificity) should be the most promising route of synthesis to further improve the specificity. To enhance the capacity, lowering the porogen volume or varying the template/cross-linker ratio should be considered. In case of a zinc IIP, an increase of the cross-linker/monomer ratio (CL/M) from 3 to 8 induced for instance an increase of the capacity from 289 to 450 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [268]. In this study, IIPs were synthesized by bulk polymerization, but changing the polymerization method could also give a greater flexibility on the porogen choice, parameter which is known to have influence on the capacity. Making these changes should impact the robustness as well.

## V.7. Acknowledgements

The authors thank Gilles Alcade, Olivier Diez and Cyrielle Jardin (IRSN) for their help and support to realize BET experiments and analyses by ICP-MS and ICP-OES, respectively. They also thank the



Institute of Porous MAterials of Paris (IMAP), a joint CNRS-ENS-ESPCI laboratory, for the availability of their TGA instrument. This is PATERSON, the IRSN mass spectrometry platform, contribution n°16.

## **CHAPITRE VI**

**Comparaison des performances des IIP  
développés dans cette étude à celles d'autres  
résines**



## Chapitre VI – Comparaison des performances des IIP développés dans cette étude à celles d'autres résines

Dans les chapitres précédents, des synthèses d'IIP en bloc pour l'extraction du radium ont pour la première fois été réalisées à partir d'un ion empreinte analogue, Ba(II). Après avoir tiré parti des observations faites sur le premier pool de polymères synthétisés à partir des données de la littérature, des études de complexation par spectrométrie de masse et conductimétrie ont été réalisées afin de rationaliser la sélection des monomères, des ratios empreintes/monomères et du temps de complexation. Un ajustement des conditions de synthèse, notamment de la nature du monomère fonctionnel et de l'agent réticulant, a permis d'obtenir des résultats très encourageants en termes de rétention, sélectivité, spécificité, capacité et volume de fin de fixation en milieu pur. L'influence de la proportion de monomères sur les caractéristiques du support a été investiguée et une excellente répétabilité de synthèse a été obtenue sur l'IIP le plus prometteur (IIP synthétisé à partir du monomère acide vinylphosphonique et un ratio empreintes/monomères de 1/6). Toutefois, l'application de ce support pour l'extraction du Ba(II) dans des eaux minérales s'est révélée être limitée par la présence d'effets de matrice. Plusieurs perspectives d'amélioration de la synthèse ont été proposées.

Dans ce chapitre, nous avons souhaité présenter dans une première partie les résultats de caractérisation en SPE d'une résine spécifique au radium (notée résine TK-Ra dans la suite du manuscrit) développée durant la thèse de S. Khalfallah [269] et actuellement toujours à l'étape R&D pour une éventuelle amélioration et pour adapter sa production à l'échelle industrielle par l'entreprise Triskem, un des partenaires de la thèse. Une seconde partie vise à comparer les performances de l'IIP V 1/6 synthétisé et de la résine TK-Ra à celles de l'AnaLig® Ra-01, seul support spécifique pour le radium actuellement commercialisé. La dernière partie est consacrée à l'application du meilleur de ces trois supports pour la détermination du  $^{226}\text{Ra}$  dans des eaux porales prélevées sur l'ancienne mine d'uranium de Rophin (Puy-de-Dôme), site faisant partie de la ZATU (Zone Atelier Territoires Uranifères). L'objectif de la ZATU est de rassembler un consortium de chercheurs interdisciplinaires de différents organismes de recherche (CNRS, IRSN, CEA, BRGM) et d'Universités pour comprendre l'impact de la radioactivité naturelle sur les écosystèmes au voisinage de la mine ainsi que les mécanismes de contamination. Comme mentionné précédemment, ce type d'application constitue aujourd'hui un réel challenge analytique et l'objectif de cette section est notamment d'évaluer les limites du support retenu, utilisé au format cartouche, dans ce but.

## VI.1. Caractérisation par SPE de la résine TK-Ra développée par l'entreprise

### Triskem

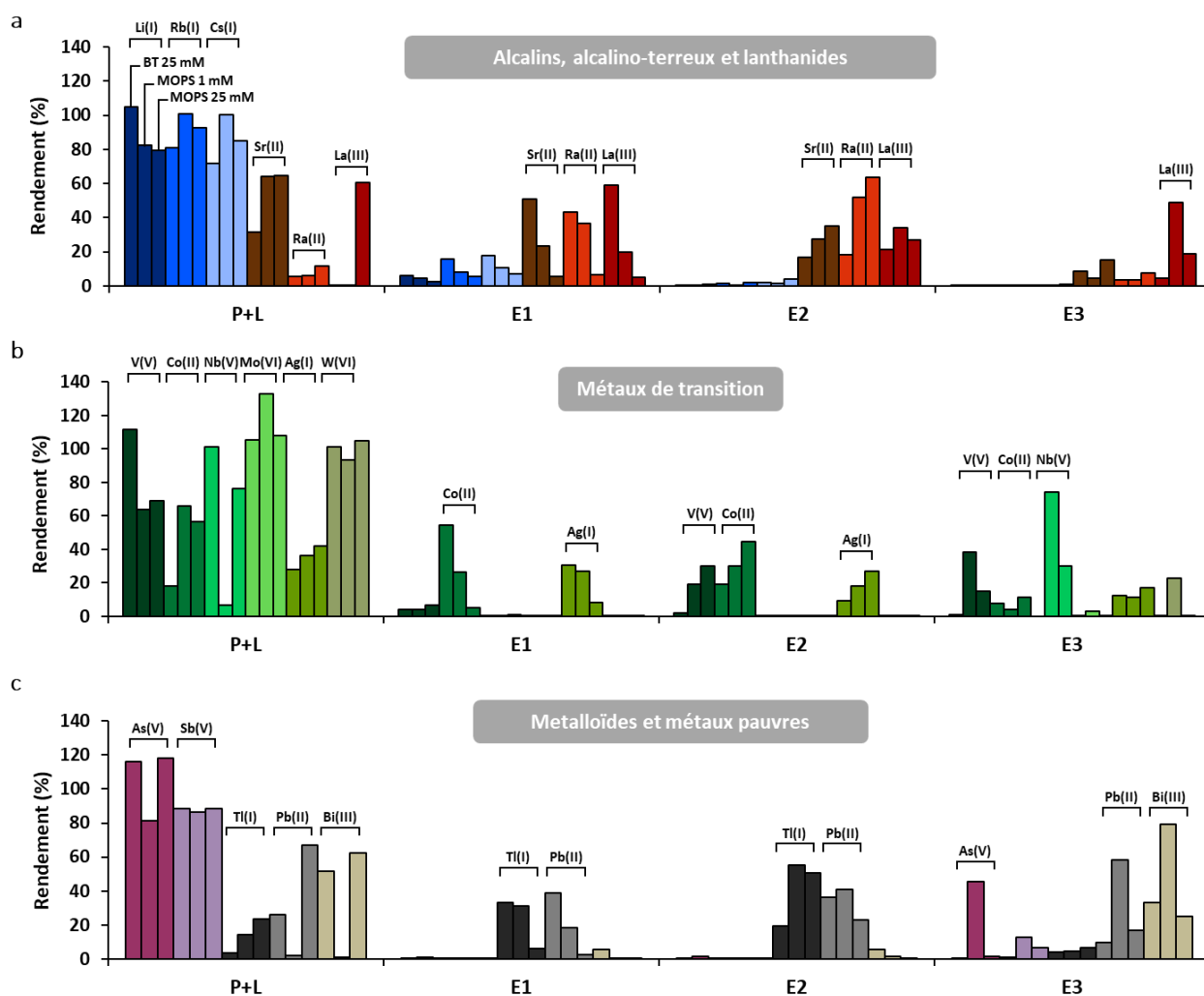
#### VI.1.1. Connaissances initiales sur la résine TK-Ra

La résine TK-Ra développée pendant la thèse de S. Khalfallah [269] est basée sur la technologie de reconnaissance moléculaire (Molecular Recognition Technologie, MRT) et nous a été fournie par l'entreprise Triskem sous forme de billes de silice (60-100 mesh soit 150-250  $\mu\text{m}$ ) greffées à 5% avec un macrocyle ayant de l'affinité pour le radium. Sur la base d'informations communiquées par S. Khalfallah travaillant actuellement pour la société Triskem, d'après des tests d'affinité en batch, la résine TK-Ra est capable de retenir le Ra(II) à partir d'un pH supérieur ou égal à 4 et présente des coefficients de distribution ( $K_d$ ) plus faibles pour Ba(II) (facteur de sélectivité de l'ordre de 10) et Sr(II) (facteur de sélectivité de l'ordre de 100) que pour Ra(II) ( $K_d \text{ mL g}^{-1} \sim 10000$ ). Une résine imprégnée sur un disque de polymère a été réalisée avec le même ligand. Le processus d'imprégnation développé par Triskem est en effet moins coûteux que le greffage et aussi plus simple à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. Cette résine, en versions greffée sur billes de silice et imprégnée, a été caractérisée en batch et également utilisée comme résine adsorbante dans des dispositifs de gradients de diffusion en couche minces (DGT) dans le cadre d'une thèse menée par F. Xu [270] et qui s'est déroulée en parallèle de celle-ci. Notre contribution a été de caractériser en parallèle des études menées par F. Xu, la résine TK-Ra en version greffée au format colonne pour comparer ultérieurement les performances de la résine en fonction du mode d'utilisation (batch, colonne, DGT).

#### VI.1.2. Résultats des caractérisations menées dans le cadre de cette étude

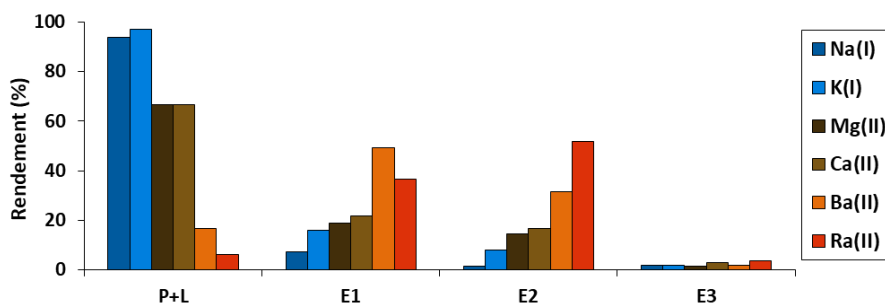
Dans un premier temps, la spécificité de la résine TK-Ra a été évaluée sur une cartouche SPE contenant 30 mg de résine greffée. Tout comme pour les IIP, 1 mL d'une solution multi-élémentaire contenant du  $^{226}\text{Ra}$  et plusieurs autres ions interférents a été percolé sur la résine à un débit d'environ 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$ . Un tampon de 1 mM de MOPS à pH 7 qui correspond aux conditions d'adsorption optimales en batch transmises par Triskem a été utilisé comme milieu de percolation de l'échantillon. Ensuite, deux autres milieux de percolation ont été testés, 25 mM de MOPS à pH 7 et 25 mM de Bis-Tris à pH 7, afin d'étudier si la nature et la concentration du tampon utilisé pouvaient avoir une influence sur la rétention et la spécificité du support. Différentes étapes de lavage et élution à pH décroissant (0,5 mL eau UP ; 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4 ; 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3 ; 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2 et 1,5 mL  $\text{HNO}_3$  0,5 M) ont ici été appliquées pour permettre l'élution progressive des interférents retenus au moment de la percolation.

La **Figure 34** présente les profils SPE obtenus par famille chimique et le **Tableau S26** dresse le bilan des comportements observés. Le Ra(II) semble légèrement plus retenu dans le MOPS que dans le Bis-Tris et davantage dans la solution tampon à 25 mM (rendement de 63% dans E2 contre 52 et 18% dans 1 mM de MOPS et 25 mM de Bis-Tris, respectivement). Plusieurs éléments ne forment pas d'interactions avec le support dans les trois milieux testés, tels que Li(I), Rb(I), Cs(I), Mo(VI), W(VI), As(V) et Sb(V). Le MOPS a l'intérêt de permettre d'éliminer une partie du Sr(II) et du Co(II) (plus de 60% sont non retenus lors de l'étape de percolation indépendamment de la concentration du tampon). La meilleure purification a cependant été obtenue avec la concentration en MOPS la plus élevée, ces conditions permettant d'éliminer en plus de Sr(II) et Co(II), 60% de La(III), 69% de V(V), 76% de Nb(V), 67% de Pb(II) et 62% de Bi(III). Toutefois, comme évoqué dans le chapitre V, nous avons observé la présence d'effets de matrice lors de l'analyse de solutions contenant 25 mM de MOPS en Apex Omega-ICP-MS (Agilent 8800). Le lecteur est invité à se reporter au **Table S24** et à la section V.5.1.2 pour plus de détails. Ces phénomènes n'étant pas efficacement corrigés par l'introduction d'étalons internes classiques (e.g. Rh, In et Tl), nous avons fait le choix de conserver le MOPS 1 mM comme milieu de percolation pour la suite des caractérisations (qui nécessitent la collection et l'analyse de toutes les fractions), celui-ci permettant de s'affranchir des problèmes d'effets de matrice. Le MOPS à 25 mM pourra à nouveau être utilisé lors de l'application du support sur des échantillons réels, lorsque seule la fraction contenant le Ra(II) devra être dosée, afin de tirer pleinement parti du caractère spécifique de la résine.



**Figure 34.** Profils SPE de divers alcalins, alcalino-terreux et lanthanides (a), métaux de transition (b), métalloïdes et métaux pauvres (c) sur la résine TK-Ra (30 mg). P : percolation de 1 mL de Bis-Tris 25 mM à pH 7 (ou MOPS 1 mM à pH 7 ou MOPS 25 mM à pH 7) dopés avec  $0,01 \text{ Bq mL}^{-1}$  de  $^{226}\text{Ra}$  et  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  des autres éléments. L : lavages avec 0,5 mL eau UP et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 à E3 : élution avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2 et 1,5 mL  $\text{HNO}_3$  0,5 M. Fractions analysées en ICP-MS. Les degrés d'oxydation présentés sont supposés prédominants entre pH 1 et pH 7.

Pour compléter ces données, l'affinité des alcalins et alcalino-terreux majeurs (Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II) et Ba(II)) a également été évaluée dans le MOPS 1 mM et les solutions analysées en ICP-OES (iCAP 7600 series) pour ce test. D'après la **Figure 35**, la résine TK-Ra ne retient aucun des alcalins et 60% de Mg(II) et Ca(II) sont éliminés dès l'étape de percolation, comme observé précédemment pour Sr(II). En revanche, il semble que la résine retienne Ba(II) quasiment autant que Ra(II) qui était élué dans les fractions E2 et E3 sur la **Figure 34**, bien que le coefficient de distribution du Ba(II) communiqué par Triskem (mesuré en batch) était plus faible que celui du Ra(II). L'utilisation de la résine au format colonne dans ces conditions ne permet donc pas de discriminer ces deux ions.



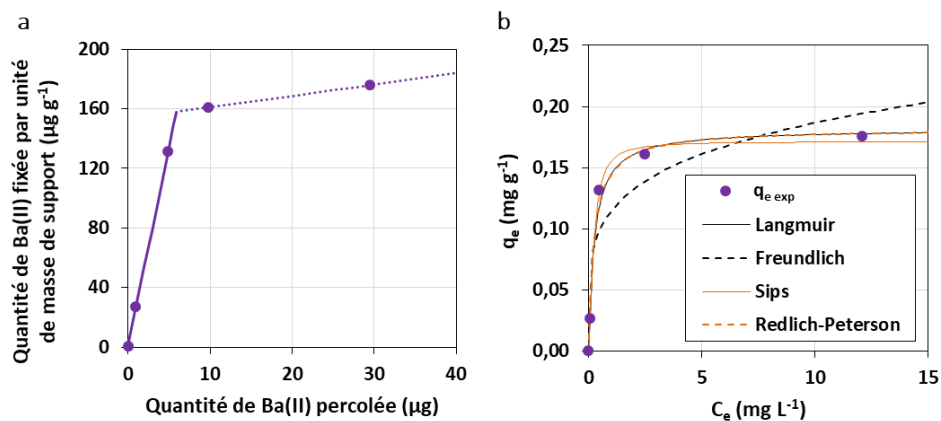
**Figure 35.** Profils SPE des alcalins et alcalino-terreux majeurs sur la résine TK-Ra. P : percolation de 1 mL de MOPS 1 mM à pH 7 dopés avec  $6.0 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca(II) et  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$  de Na(I), K(I), Mg(II) et Ba(II) ou  $0,01 \text{ Bq mL}^{-1}$  de  $^{226}\text{Ra}$  (ces résultats proviennent de la **Figure 34**. L : lavages avec 0,5 mL eau UP et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 à E3 : élution avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2 et 1,5 mL  $\text{HNO}_3$  0,5 M. Fractions analysées en ICP-OES.

Dans un second temps, la capacité de la résine TK-Ra a été évaluée avec Ba(II), toujours par SPE en cartouche, en suivant le même protocole que pour les IIP (cf section V.4.4.2). Le Ba(II) a été utilisé pour ces mesures pour éviter de manipuler des activités trop élevées en  $^{226}\text{Ra}$  et car nous avons observé précédemment qu'il était également retenu sur cette résine. Des quantités de Ba(II) de 0,01 à  $30 \mu\text{g}$  ont pour cela été percolées dans 1 mM de tampon MOPS à pH 7 avant de laver la cartouche avec 0,5 mL d'eau UP et 0,5 mL d' $\text{HNO}_3$  à pH 4. La quantité d'ions fixée a été déterminée en comparant la quantité de Ba(II) introduite et celle mesurée dans les fractions P+L combinées. Le Ba(II) fixé a été élué avec 3 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5 M avant de procéder à un nouveau test sur la même cartouche notée C1. Une capacité de l'ordre de  $158 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $1,15 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) a été déterminée sur la **Figure 36a**. Puisque dans les conditions testées précédemment Ra(II) et Ba(II) se comportaient de la même manière, on peut supposer que cette valeur est représentative de la capacité de la résine vis-à-vis du Ra(II). Triskem nous a fourni une valeur de capacité théorique déterminée par ATG de  $0,04 \text{ mmol de ligand g}^{-1}$  de support, soit une valeur 35 fois plus grande que celle que nous avons déterminée expérimentalement. Cette différence pourrait provenir d'un manque d'accessibilité de certains sites d'interaction ou d'un temps de contact en SPE non suffisant pour favoriser les interactions avec le ligand.

Les données expérimentales obtenues ont elles aussi été confrontées à quatre modèles d'isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich-Peterson) dont les principes et équations ont déjà été explicités dans la section V.4.4.3 du chapitre V. D'après le **Tableau 24** et la **Figure 36b**, les modèles présentant le meilleur ajustement sont Sips, Redlich-Peterson et Langmuir, respectivement deux modèles à trois et un à deux paramètres. Comme la constante  $g$  dans le modèle de Redlich-Peterson vaut 1, celui-ci équivaut au modèle de Langmuir. Les capacités maximales calculées *via* les modèles de Sips et Langmuir ( $171$  et  $182 \mu\text{g g}^{-1}$ ) sont en accord avec la capacité expérimentale. On peut en conclure que l'adsorption est monocouche (*i.e.* un Ba(II) se fixe par macrocycle) et que les sites d'interaction



sont homogènes. Ceci est cohérent avec la structure du macrocycle d'après les informations fournies par Triskem et Subatech (e.g. résultats d'analyses RMN après des études d'extraction liquide-liquide en présence du ligand et de Ra(II)).

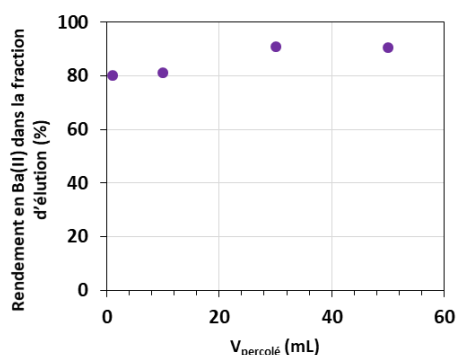


**Figure 36.** Courbe de capacité de la résine TK-Ra obtenue par extraction SPE sur la cartouche C1 (a) et comparaison des données expérimentales à quatre modèles d'isothermes d'adsorption (b).  $q_e$  : quantité de Ba(II) adsorbée par unité de masse de support,  $C_e$  : concentration en Ba(II) dans les fractions combinées de percolation et lavage, i.e. le Ba(II) non retenu sur la résine.

**Tableau 24.** Valeurs des sommes des carrés des résidus (RSS) et des constantes pour chaque modèle d'isotherme d'adsorption évalué sous sa forme non linéaire. Paramètres définis dans la section V.4.4.3.

$q_{e \text{ exp max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,158
<b>Number of points used to minimize the RSS</b>	5
<b>Langmuir</b>	
RSS ( $\times 10^{-3}$ )	0,41
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,182
$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	3,9
$R_L$	[0,01; 0,96]
<b>Freundlich</b>	
RSS ( $\times 10^{-3}$ )	3,7
$K_F$ ( $\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1}$ )	0,11
$1/n$	0,21
<b>Sips</b>	
RSS ( $\times 10^{-3}$ )	0,064
$q_{m_S}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,171
$K_S$ ( $\text{L}^{n_S} \text{mg}^{-n_S}$ )	10
$n_S$	1,5
<b>Redlich-Peterson</b>	
RSS ( $\times 10^{-3}$ )	0,41
$K_{RP}$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	0,7
$g$	1,0
$\alpha_{RP}$ ( $\text{L}^g \text{mg}^{-g}$ )	3,9

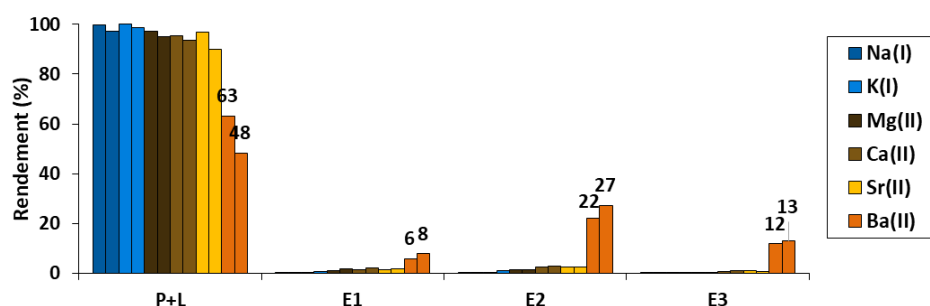
Le volume de fin de fixation a été étudié en percolant jusqu'à 50 mL de 1 mM de MOPS à pH 7 et dopés à chaque fois avec 0,1  $\mu\text{g}$  de Ba(II) sur la cartouche C1 (30 mg). Les mêmes étapes de lavage et d'élution que pour l'étude de capacité ont été effectuées. Comme illustré sur la **Figure 37**, aucune chute de rendement n'est observée lorsque 1 à 50 mL de solution ont été percolés sur 30 mg de résine. Le volume de fin de fixation ( $V_b$ ) est donc supérieur à 50 mL. En considérant un volume d'élution de 1,5 mL et avec l'hypothèse que ces performances seront conservées dans le cas d'une matrice réelle, cette résine pourrait donc être capable de préconcentrer le Ba(II) (et le Ra(II) par extrapolation) avec des facteurs d'enrichissement théoriques (hypothèse d'un rendement d'extraction de 100%) au minimum de 30.



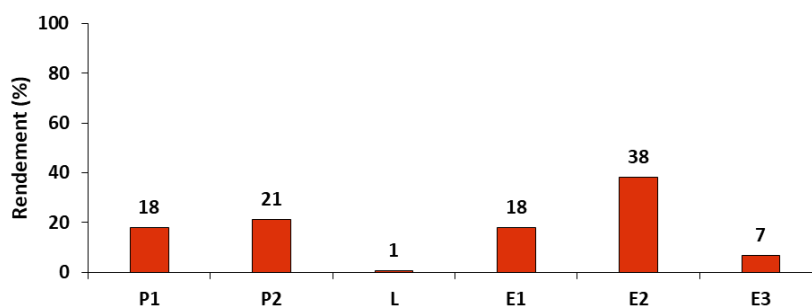
**Figure 37.** Rendement d'extraction de Ba(II) en fonction du volume de solution percolé (MOPS 1 mM à pH 7 dopé avec 100 ng de Ba(II)) sur la résine TK-Ra (30 mg, cartouche C1).

Après avoir évalué la spécificité, la capacité et le volume de fin de fixation, la résine TK-Ra a été utilisée pour extraire du Ba(II) contenu dans une matrice réelle, une eau minérale. 10 mL de Volvic® (composition disponible dans le **Table 20** du chapitre V) tamponnés avec 1 mM de MOPS à pH 7 et dopés à 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  en Ba(II) ont été percolés sur deux nouvelles cartouches notées C2 et C3 (30 mg). Une faible concentration en Ba(II) a été utilisée de façon à se placer très loin de la capacité maximale du support. Pour des raisons de sensibilité, Ba(II) a été dosé en ICP-MS et tous les autres ions en ICP-OES. On peut constater sur le profil SPE en **Figure 38** qu'un peu moins de 50% du Ba(II) ont été retenus dans ces conditions (cf somme des rendements mesurés dans les fractions E1 à E3). Avec l'hypothèse que les volumes de fin de fixation du Ba(II) et du Ra(II) pourraient être différents, le même test a ensuite été réalisé sur 10 mL de Volvic® dopés avec 0,01 Bq mL<sup>-1</sup> de <sup>226</sup>Ra pour voir si la sélectivité de la résine permettait de récupérer une plus grande quantité de Ra(II). Une légère amélioration du rendement dans l'élution (63%) a été observée sur la **Figure 39**, montrant une plus grande affinité du ligand incorporé dans la résine pour le Ra(II) dans ces conditions d'extraction (10 mL de Volvic® dopée) comparé aux observations précédentes (1 mL d'eau UP dopée). Cependant, étant bien en-dessous de la capacité maximale de la résine, les pertes observées au niveau de l'étape de percolation (39%) laissent à penser que le volume de fin de fixation doit être plus faible pour un échantillon avec cette

charge saline que le Vb déterminé pour une solution de MOPS 1 mM à pH 7 ( $V_b > 50$  mL pour 30 mg de support). On peut supposer que réaliser la même expérience en doublant la quantité de résine permettrait de récupérer la totalité du Ra(II) puisque le volume de fin de fixation serait plus élevé (sous l'hypothèse qu'aucun autre effet n'entre en jeu). Augmenter le temps de contact de la solution contenant le Ra(II) avec le support en diminuant le débit ou en stoppant le flux pendant un certain laps de temps (5 à 30 min) lors de l'étape de percolation de l'échantillon pourrait également être testé afin de voir si le rendement est amélioré.



**Figure 38.** Profils SPE des métaux alcalins et alcalino-terreux majeurs obtenus après extraction de 10 mL de Volvic® sur deux cartouches contenant 30 mg de résine TK-Ra (C2 et C3 correspondant respectivement à la première et deuxième barre). P : percolation de 10 mL de Volvic® tamponnés avec 1 mM de MOPS à pH 7 et dopés avec  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba(II). L : lavages avec 0,5 mL eau UP et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 à E3 : élution avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2 et 1,5 mL  $\text{HNO}_3$  0,5 M. Na(I), K(I), Mg(II) et Ca(II) analysés en ICP-OES et Ba(II) en ICP-MS.



**Figure 39.** Rendements en  $^{226}\text{Ra}$  obtenus après extraction de 10 mL de Volvic® sur la résine TK-Ra (30 mg, cartouche C2). P1 et P2 : percolation de 2x5 mL de Volvic® tamponnés avec 1 mM de MOPS à pH 7 et dopés avec  $0,01 \text{ Bq mL}^{-1}$  de  $^{226}\text{Ra}$ . L : lavages avec 0,5 mL eau UP et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 à E3 : élution avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2 et 1,5 mL  $\text{HNO}_3$  0,5 M.

## VI.2. Comparaison de l'IIP 1/6 avec les résines TK-Ra et AnaLig® Ra-01

Les polymères à empreintes ioniques diffèrent de la technologie de reconnaissance moléculaire, technologie sur laquelle sont basées les résines TK-Ra développée par S. Khalfallah [269] et AnaLig®

Ra-01 vendue par IBC Advanced Technologies et recommandée dans deux études récentes pour l'extraction du  $^{226}\text{Ra}$  [65,66]. En effet, la spécificité des sites d'interaction de l'IIP est obtenue en utilisant physiquement l'ion cible, ou un ion analogue dans notre cas, pour la synthèse. Ces trois supports ont été caractérisés par SPE en cartouche. Le **Tableau 25** récapitule les performances obtenues pour ces trois supports. La **Figure 40** présente les rendements de divers ions interférents obtenus dans la fraction contenant le  $^{226}\text{Ra}$  après extraction d'une eau dopée sur l'IIP 1/6 et la résine TK-Ra (30 mg chacun) utilisés dans les conditions offrant la meilleure spécificité (percolation respectivement dans 25 mM de Bis-Tris à pH 7 et 25 mM de MOPS à pH 7). On peut constater que la rétention du Ra(II) est similaire sur les deux supports, cependant la résine TK-Ra purifie davantage la solution, elle est donc plus spécifique. Dans le **Tableau 25**, Bi(III) est mentionné comme retenu sur l'IIP 1/6 car il est élué dans la fraction suivante (E3 : 1,5 mL  $\text{HNO}_3$  0,5 M). Cependant, l'IIP 1/6 présente une capacité trois fois plus élevée ( $3 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) que celle de la résine TK-Ra ( $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). Un volume de fin de fixation supérieur à 80 mL pour 50 mg de support a été estimé en milieu pur pour les deux supports, mais celui-ci semble être bien moindre dans le cas d'un échantillon réel (e.g. eau minérale), en fonction de la composition de la matrice. Des effets de matrice ont notamment été observés lors de l'extraction de 5 mL d'eau minérale Mont Roucoux® (très faiblement minéralisée) dopés en Ba(II) sur 100 mg d'IIP 1/6 et lors de l'extraction de 10 mL d'eau minérale Volvic® (faiblement minéralisée) dopés en  $^{226}\text{Ra}$  sur 30 mg de résine TK-Ra. L'IIP 1/6 est donc plus sensible aux effets de matrice que la résine TK-Ra.

Néanmoins, compte tenu de toutes les caractéristiques du **Tableau 25**, l'IIP et la résine TK-Ra sont encore loin d'être compétitifs avec la résine AnaLig® Ra-01. Celle-ci permet de purifier l'échantillon de Na, Mg, Ca, Fe, Mo, In, Nd, W, Bi, Th et U. De plus, bien que Tl, Pb et Ba présentent une forte affinité pour cette résine, Verlinde *et al.* sont parvenus à trouver des conditions permettant d'éluier progressivement ces éléments (excepté Ba) avant Ra, comme le montre le profil d'éluion en **Figure 41** [66]. Sa capacité de fixation est au moins 100 fois plus élevée que celle de l'IIP et seuls 50 mg suffisent pour purifier et préconcentrer 100 mL d'eau de mer pour un rendement en  $^{226}\text{Ra}$  de l'ordre de 72% [66].

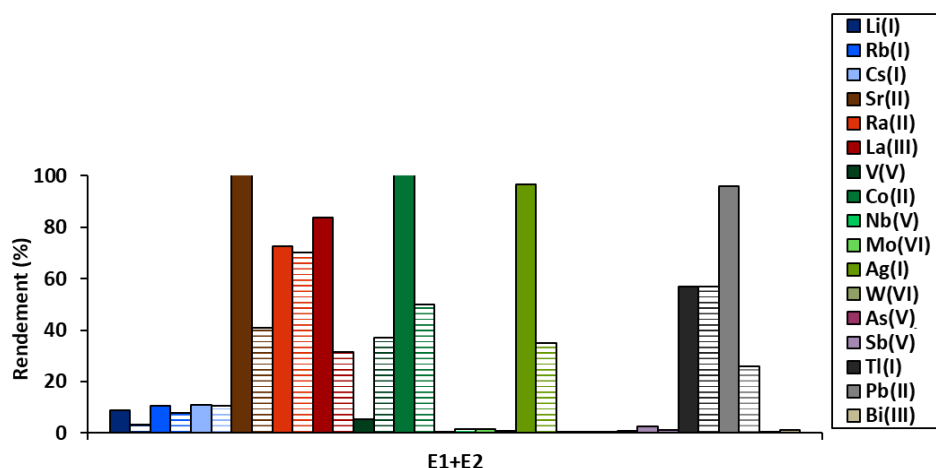
Toutefois, comme évoqué précédemment, l'IIP synthétisé à partir de Ba(II) pour l'extraction du Ra(II) constitue le premier essai d'utilisation de cette technologie sur le Ra(II) et ces premiers résultats sont prometteurs. Les IIP ont l'avantage de pouvoir être produits à moindre coût dans le cas où des réactifs commerciaux sont utilisés pour la synthèse, ce qui n'est pas le cas de la résine AnaLig® Ra-01 puisque son prix d'achat s'élève à 1940 € pour 10 g. En effet, si on considère l'IIP 1/6, une synthèse à partir de 0,5 mmol d'ions empreintes permet d'obtenir un bloc de polymère d'environ 2,5 g pour un coût total en réactifs de 9 €. Dans le cadre de synthèses réalisées par polymérisation en masse, les étapes post-synthèse (broyage, tamisage) permettant d'obtenir des particules de tailles comprises entre 25 et 36  $\mu\text{m}$  pour une utilisation en SPE, génèrent une perte élevée du matériau initial (~50-60%). Ainsi le coût

en réactifs pour obtenir 10 g de support utilisable (particules de 25-36  $\mu\text{m}$ ) est estimé à 72-90 €, ce qui est 22 à 27 fois moins que le prix d'achat de la résine AnaLig® Ra-01 bien que cette estimation ne prenne pas en compte le coût de la main d'œuvre, de la maintenance des appareils ainsi que la marge du fournisseur. Utiliser une autre technique de polymérisation permettant d'obtenir directement des particules permettrait de limiter les pertes et donc de réduire davantage les coûts cités précédemment.

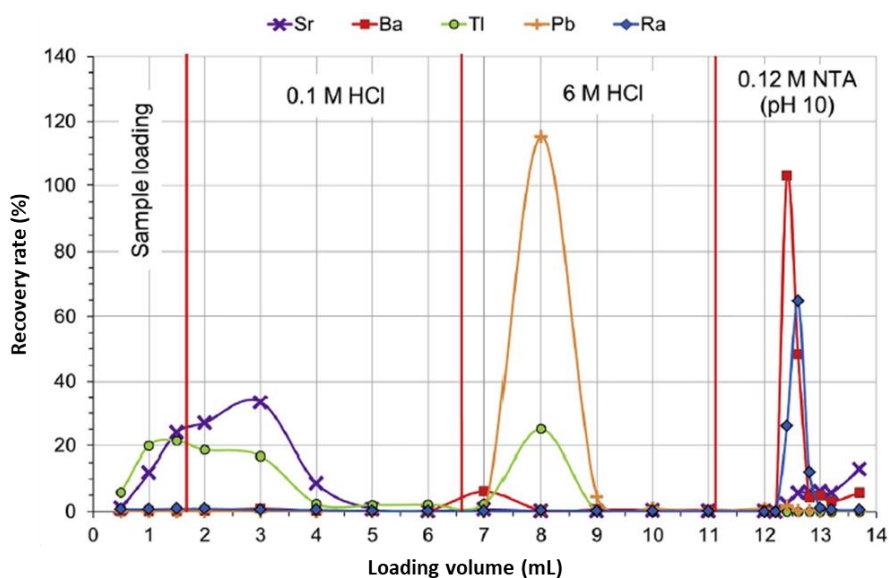
Un autre aspect intéressant dans le cas des IIP est la possibilité de désorber le Ra(II) avec un milieu compatible avec une introduction directe en ICP-MS. Ceci permet d'envisager des couplages en ligne SPE-système de désolvatation-ICP-MS, soit en réalisant la SPE au format cartouche, soit en synthétisant l'IIP sous forme de monolithe dans un capillaire de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre interne, permettant ainsi l'analyse directe de volumes d'échantillons de quelques dizaines de  $\mu\text{L}$ . Bien que spécifique, l'AnaLig® Ra-01 ne permet pas d'envisager facilement ce type de couplage puisqu'une concentration élevée en NTA et un pH basique sont nécessaires pour récupérer le Ra fixé [65,66] et que la présence de NTA induit des effets de matrice au moment de l'analyse et un encrassement du système de désolvatation selon la concentration présente dans la solution analysée [66].

**Tableau 25.** Comparaison de l'IIP développé et de la résine TK-Ra à la résine AnaLig® Ra-01 pour l'extraction du Ra.

	IIP 1/6	Résine TK-Ra	Résine AnaLig® Ra-01
<b>Technologie (sites d'interaction avec le Ra(II))</b>	Polymère à empreintes ioniques (cavités tridimensionnelles formées par immobilisation chimique de molécules d'acide vinylphosphonique)	Technologie à reconnaissance moléculaire (ligands macrocycliques de structure non divulguée)	Technologie à reconnaissance moléculaire (ligands macrocycliques de structure non divulguée)
<b>Milieu de percolation offrant la meilleure spécificité</b>	25 mM Bis-Tris à pH 7	25 mM MOPS à pH 7	0,1 M HCl [66]
<b>Spécificité</b>	Partielle -Éléments interférents non retenus : alcalins, V, Nb, Mo, W, As et Sb. -Éléments interférents retenus : Ca, Mg, Sr, Ba, La, Co, Ag, Tl, Pb et Bi.	Bonne -Ions interférents non retenus ou <u>éliminés en partie</u> : alcalins, Ca, Mg, Sr, La, V, Co, Nb, Mo, W, As, Sb, Pb et Bi. -Ions interférents retenus : Ba, Ag et Tl.	Très bonne [66] -Ions interférents non retenus : Na, Mg, Ca, Fe, Mo, In, Nd, W, Bi, Th et U. -Ions interférents retenus : Sr, Ba, Tl, Pb mais conditions d'extraction optimisées pour permettre leur élution progression avant Ra.
<b>Capacité (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math>)</b>	3 ( $395 \mu\text{g g}^{-1}$ )	1 ( $158 \mu\text{g g}^{-1}$ )	100-200 ( $13800-27600 \mu\text{g g}^{-1}$ ) [66]
<b>Volume de fin de fixation (mL/100 mg de support, matrice)</b>	>80 (eau UP dopée)	>80 (eau UP dopée)	>200 (eau de mer dopée) [66]
<b>Effets de matrice</b>	Présents lors de l'extraction du Ba(II) dans une eau minérale dopée très faiblement minéralisée (Mont Roucoux®)	Présents lors de l'extraction du Ra(II) dans une eau minérale dopée faiblement minéralisée (Volvic®)	Non observés pour les échantillons dopés en Ra(II) traités sur ce support : eaux minérales (Volvic®, Hépar®), eaux de mer et de rivière [65,66]
<b>Milieu d'élution</b>	HNO <sub>3</sub> dilué ( $\leq 0,5$ M)	HNO <sub>3</sub> dilué ( $\leq 0,5$ M)	0,12 M NTA à pH 10 [65,66]
<b>Possibilité de couplage en ligne SPE-ICP-MS</b>	Oui	Oui	Non recommandé même après acidification (effets de matrice lors de l'analyse, etc. [66])



**Figure 40.** Rendements des ions co-extraits avec le Ra(II) dans les fractions d'élution E1 (0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 3) et E2 (0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 2) lors de l'extraction SPE d'une solution multiélémentaire dopée à 0,01 Bq mL<sup>-1</sup> de <sup>226</sup>Ra et 10 µg L<sup>-1</sup> des autres éléments sur 30 mg d'IIP 1/6 (barres pleines, milieu de percolation : 25 mM de Bis-Tris à pH 7) et 30 mg de résine TK-Ra (barres avec rayures, milieu de percolation : 25 mM de MOPS à pH 7).



**Figure 41.** Profils d'élution de différents éléments sur la résine AnaLig® Ra-01 en fonction du milieu et du volume d'élution. NTA : acide nitriloacétique. Figure extraite de la référence [66].

## VI.3. Évaluation des limites de la résine AnaLig® Ra-01 dans le cadre de la mesure du $^{226}\text{Ra}$ dans des eaux porales prélevées sur un ancien site minier

### VI.3.1. Introduction, cadre et objectif de l'étude

Depuis la fermeture de la dernière mine d'uranium en France en 2001, 16 sites miniers ont été choisis pour stocker des résidus issus du traitement des minerais. L'ancienne mine d'uranium de Rophin en fait partie. Le site de Rophin (communes de Lachaux et Ris – Puy-de-Dôme) est une installation classée au titre des ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) et constitue le seul site de stockage de résidus de traitement sur le département du Puy-de-Dôme. Ces sites contiennent des matériaux et des déchets à fortes teneurs en U (stériles et résidus miniers issus de l'extraction et du traitement chimique de l'U) et ses descendants, dont le  $^{226}\text{Ra}$  fait partie. Bien que ces radionucléides soient naturels et étaient donc déjà présents dans les minerais et les roches avant l'exploitation des mines, l'extraction du minerai a modifié la répartition et l'état physique de l'U et de ses descendants, augmentant le risque de dissémination dans l'environnement, même après la fermeture et le réaménagement des mines et malgré les dispositions mises en place par l'exploitant. En effet, les stériles et les résidus miniers peuvent constituer une source de pollution par la mobilisation potentielle des espèces chimiques radioactives, sous forme gazeuse (e.g. gaz radon) et sous formes dissoute ou particulaire, à l'extérieur du site de stockage, comme l'ont montré des travaux récents [271,272].

La mine de Rophin est aujourd'hui une zone atelier intégrée au dispositif ZATU (créé en 2015) réunissant des chercheurs issus de diverses disciplines scientifiques et dont l'ambition est d'étudier l'effet de la radioactivité naturelle sur les socioécosystèmes et d'affiner les connaissances sur le comportement de certains radionucléides dans l'environnement. Dans le cadre de la ZATU, l'IRSN et Subatech participent tous deux au projet INSPECT (INteractions, Spéciation et Effets des radionucléides (U, Th, Ra, Po) d'une zone humide anthropisée) dont les objectifs sont d'établir des liens entre la spéciation des radionucléides, les transferts eau-sol-plantes et leurs effets dans la zone humide de Rophin. En septembre 2020, des dispositifs de diffusion à l'équilibre en couches minces (DET, Diffusive Equilibration in Thin Films) ont été déployés par Subatech (C. Landesman) dans des sédiments de la zone humide pour échantillonner des eaux porales et étudier les profils de différentes espèces (dont  $^{226}\text{Ra}$ ). Le principe de fonctionnement des sondes DET est fourni en Annexe 9. Après déploiement des DET et découpe et élution des gels, de faibles volumes d'échantillons d'eaux porales (1 mL) nous ont été envoyés par Subatech pour réaliser la mesure du  $^{226}\text{Ra}$ . En raison des faibles quantités d'échantillons disponibles, de la complexité de ce type de matrice et des teneurs en  $^{226}\text{Ra}$  escomptées potentiellement faibles, l'analyse du  $^{226}\text{Ra}$  constitue un challenge analytique important.



L'objectif que nous nous sommes fixés était d'évaluer la possibilité de détecter et quantifier  $^{226}\text{Ra}$  après son extraction, préconcentration par évaporation et analyse à l'aide d'un micropasseur couplé à un désolvateur en amont de l'ICP-MS.

### VI.3.2. Matériels et méthodes

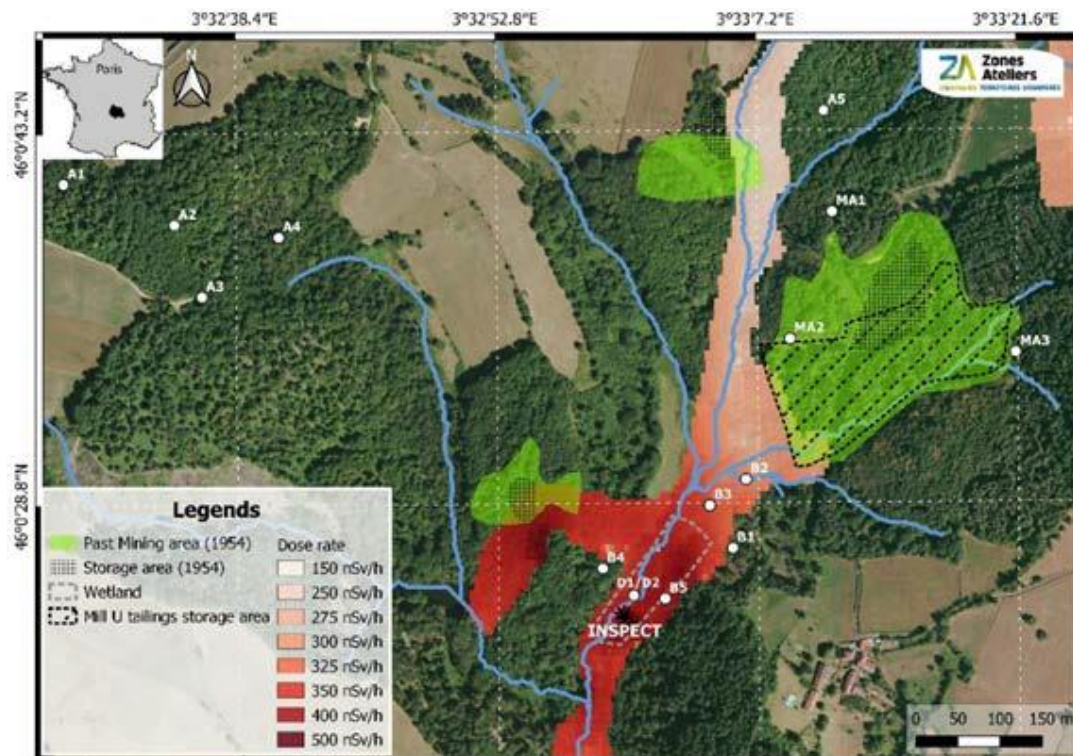
#### VI.3.2.1. Réactifs et matériels

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau UP produite par un système Milli-Q (Millipore, Molsheim, France). L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique de haute pureté ont été obtenus par distillation (système Savillex® DST-1000) à partir d' $\text{HNO}_3$  68% Normapur (VWR Chemicals, Fontenay-sous-Bois, France) et d' $\text{HCl}$  37% Emsure (Merck, Darmstadt, Allemagne). Le NTA (99%) provient d'Honeywell Fluka™ (Illkirch, France) et l'ammoniaque 25% Suprapur utilisé pour l'ajustement du pH de Merck. Le traceur  $^{228}\text{Ra}$  a été obtenu par purification d'un standard de Th ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$  dans 5%  $\text{HNO}_3$ , Plasmanorm, VWR Chemicals) sur une résine UTEVA de 100-150  $\mu\text{m}$  (Triskem International, Bruz, France). Le radium a été extrait avec une résine AnaLig® Ra-01 (IBC Advanced Technologies, American fork, Etats-Unis). Un standard monoélémentaire d'U ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$  dans 2%  $\text{HNO}_3$ , VWR Chemicals) ainsi qu'une solution interne IRSN certifiée en  $^{226}\text{Ra}$  (activité de  $11,92 \pm 0,38 \text{ Bq g}^{-1}$ , facteur d'élargissement  $k = 2$ ) ont été utilisés pour évaluer la sensibilité de l'ICP-MS. Les matériaux de référence certifiés U500 ( $49,696 \pm 0,050\%$  de  $^{235}\text{U}$  et  $49,711 \pm 0,050\%$  de  $^{238}\text{U}$ ) et IRMM-3636 ( $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$  : 1,01906(16)) ont respectivement été utilisés pour la calibration en masse de l'ICP-MS et la correction du biais de masse.

#### VI.3.2.2. Échantillons

Les échantillons d'eaux porales ont été prélevés dans la zone humide de Rophin (zone de prélèvement indiquée sur la carte en **Figure 42**) par Subatech en septembre 2020, au moyen de la technique DET. Un gel de polyacrylamide et une membrane en polyéthersulfone ont été utilisés pour fabriquer les DET. Après 24 h de déploiement *in situ*, les DET ont été découpés en seulement 2 à 4 parties (largeur de 0,9 à 8 cm) selon les horizons (*i.e.* couches de sol) pour pouvoir récupérer des volumes d'eaux porales conséquents et ainsi avoir une première idée des teneurs moyennées des espèces en fonction des différents horizons avant d'envisager une seconde campagne pour affiner la résolution. Les caractéristiques des échantillons sont décrites dans le **Tableau 26**. Les gels ont ensuite été élués avec

un volume variable d' $\text{HNO}_3$  1 M selon l'échantillon et Subatech nous a envoyé 8 extraits d'échantillons d'eaux porales de 1 mL.



**Figure 42.** Carte replaçant les activités minières passées sur le site de Rophin, la zone de stockage et la zone humide traversée par le cours d'eau Le Gourgeat. Le point INSPECT correspond à la position de déploiement des dispositifs DET en septembre 2020 (Source : ZATU, projet INSPECT).

**Tableau 26.** Echantillons DET issus de la campagne de prélèvement de 2020 dans la zone humide de Rophin. Dénomination des horizons selon la classification du projet INSPECT.

Nom échantillon	Profondeur horizon	Horizon (classification du projet INSPECT)
DET2 - 1A	8,5-11 cm	H0 et H1 (surface et organique)
DET2- 1B	11-18,5 cm	
DET2 - 2A	18,5-26 cm	H3 (argileux blanc)
DET2 - 2B	26-34 cm	H4 (argileux gris)
DET2 - 3A1	35,4-43 cm	
DET2 - 3A2	43-43,9 cm	
DET2 - 3B1	43,9-46,3 cm	H5 (argilosableux organique)
DET2 - 3B2	46,3-48,7 cm	

### VI.3.2.3. Extraction du radium

Pour l'ensemble des échantillons (8 extraits de DET + 1 blanc HNO<sub>3</sub> 1 M (1 mL)), l'extraction du <sup>226</sup>Ra a été réalisée sur la résine Analig® Ra-01, en utilisant la même procédure que celle développée par Verlinde *et al.* [66]. Les échantillons ont préalablement été pesés avant d'ajouter 50 µL de traceur <sup>228</sup>Ra (le même que celui préparé et caractérisé dans la section V.4.6.1 du chapitre V : rapport <sup>228</sup>Ra/<sup>226</sup>Ra de  $2,9 \pm 0,1$  ( $k = 2$ ) et concentration en <sup>228</sup>Ra de  $0,38 \pm 0,02$  pg g<sup>-1</sup> ( $k = 2$ , RDS = 5,3%)) afin de quantifier <sup>226</sup>Ra par dilution isotopique. Il convient de noter qu'en raison de sa courte demi-vie (5,75 ans) les concentrations en <sup>228</sup>Ra naturellement présent dans les eaux porales sont négligeables. 50 mg de résine ont été introduits dans des cônes de pipettes de 1 mL, entre deux frittés en polyéthylène. Les extractions ont été réalisées à l'aide d'un Manifold. Après immobilisation dans la pointe d'un cône de pipette, la résine a été rincée avec de l'eau UP (5 mL), de l'HCl 6 M (5 mL) et à nouveau avec de l'eau UP (5 mL) avant d'être conditionnée avec de l'HNO<sub>3</sub> 1 M (5 mL). Après équilibration isotopique, l'échantillon a été déposé sur le dessus de la phase solide immobilisée dans un cône de pipette puis la résine a été lavée avec de l'HCl 0,1 M (5 mL) et 6 M (5 mL) et Ra(II) a été élué avec 0,12 M de NTA à pH 10 (0,5 mL). La fraction d'éluion a été évaporée à sec à l'aide d'un système EvapoClean (Analab) (60°C) et reprise dans de l'HNO<sub>3</sub> 0,5 M (0,5 mL) en chauffant le flacon fermé pour aider à la remise en solution du Ra(II). Des dépôts, a priori de NTA, ont été observés au fond des flacons. Les fractions d'éluion ont donc été centrifugées afin de séparer les parties solides des surnageants. Les surnageants ont été évaporés afin de réduire leur volume à 200 µL pour l'analyse en ICP-MS.

### VI.3.2.4. Analyses et quantification

Les mesures en <sup>226</sup>Ra dans les eaux porales ont été réalisées avec un ICP-MS/MS (Agilent 8800, Agilent Technologies) en mode MS simple avec un micropasseur MVX-7100 (Teledyne, Cetac, Omaha, USA) et un désolvateur (Apex Omega, ESI, Hoenheim, France). Le principe de fonctionnement du dispositif MVX-7100 est décrit en Annexe 10. Les paramètres de mesure ont d'abord été optimisés sans le micropasseur, à l'aide d'une solution d'U à 1 µg L<sup>-1</sup>, puis ajustés avec une solution de <sup>226</sup>Ra pur à 0,01 Bq mL<sup>-1</sup>. Pour les mesures de rapports isotopiques, la calibration en masse et la résolution ont été ajustées en utilisant le matériau de référence certifié U500. Le biais de masse a été corrigé en ajoutant un matériau de référence (IRMM-3636, solution certifiée pour le rapport isotopique <sup>233</sup>U/<sup>236</sup>U) aux échantillons avant l'analyse et en utilisant la loi exponentielle (équation **(18)** décrite dans la section V.4.6.2 du chapitre V). 150 µL d'échantillon ont été injectés. Les paramètres d'acquisition présentés dans le **Tableau S27** en Annexe 10 sont le compromis pour avoir à la fois une bonne sensibilité et une

bonne statistique (~10 points sur le plateau).  $^{226}\text{Ra}$  a été quantifié par dilution isotopique (équation **(17)** décrite dans la section V.4.6.2 du chapitre V). Les données du traceur (rapport  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  et concentration en  $^{228}\text{Ra}$ ) ont été corrigées de la décroissance depuis sa date de purification/caractérisation et le jour de l'analyse. Pour finir, les activités en  $^{226}\text{Ra}$  dans les DET ( $A_{DET}$ ), soit celles dans l'eau porale, ont été déterminées à partir de l'équation **(23)**.

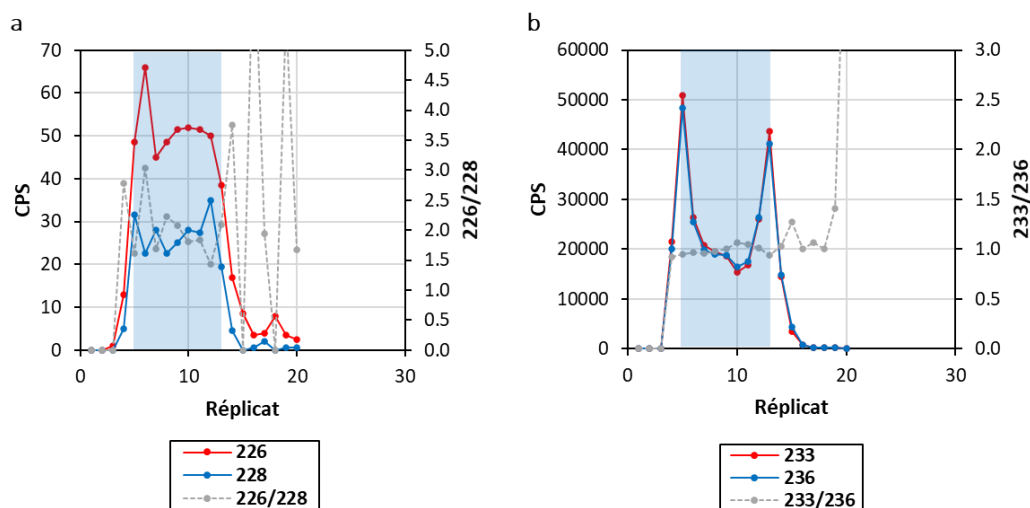
$$A_{DET} = A_{226\text{Ra}} \times \frac{V_{\text{éluant}} + V_{\text{poral gel}}}{V_{\text{poral gel}}} \quad (23)$$

Où  $A_{226\text{Ra}}$  est l'activité en  $^{226}\text{Ra}$  déterminée par dilution isotopique dans un extrait d'échantillon d'eau porale après extraction ( $\text{Bq L}^{-1}$ ) et  $V_{\text{éluant}}$  et  $V_{\text{poral gel}}$  sont respectivement le volume d'éluant et le volume poral du gel (mL).

### VI.3.3. Résultats et discussion

#### VI.3.3.1. Traitement des données

Le calcul de la concentration en  $^{226}\text{Ra}$  par dilution isotopique implique de connaître le rapport  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  du mélange échantillon-traceur ( $R_m$ ) qui est calculé à partir des signaux mesurés lors de l'analyse par ICP-MS. La répétabilité et la justesse de ce rapport dépendent cependant de plusieurs facteurs, à savoir la qualité de la purification et la quantité de Ra présente dans la fraction analysée (dépendant de la quantité initiale en  $^{226}\text{Ra}$ , de la quantité de traceur ajoutée et du rendement de chimie), les paramètres d'acquisition choisis ainsi que le traitement des données après analyse. Sur la **Figure 43**, on voit arriver le créneau échantillon enregistré par scans successifs appelés répliqués au cours d'une analyse (analyse de signaux transitoires). Pour chaque échantillon, le rapport  $R_m$  a été calculé en considérant les répliqués situés dans une fenêtre de temps correspondant à des signaux isotopiques élevés (zone bleue sur la **Figure 43**).



**Figure 43.** Signaux du  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  et rapport  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  bruts (a) et signaux du  $^{233}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  et rapport  $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$  lors de la mesure par ICP-MS de l'éluat après purification sur la résine AnaLig® Ra-01 (b) de l'extrait de l'échantillon DET2-1B.

Les deux pics du signal observé au niveau des répliqués 5 et 13 sur la **Figure 43b** peuvent s'expliquer par le changement de matrice, *i.e.* passage d'une matrice  $\text{HNO}_3$  0,5 M (liquide porteur) à un mélange  $\text{HNO}_3$  0,5 M/matrice de l'échantillon purifié contenant encore du NTA. Au moment de l'injection avec le micropasseur, l'échantillon n'est pas en contact avec l'acide porteur (bulles d'air aspirées avant et après injection de l'échantillon pour éviter sa dilution, voir Annexe 10) mais lorsqu'il arrive dans le désolvateur pour être nébulisé/désolvaté, une mise en contact et donc une dilution a quand même lieu, due au volume mort important du système. Ce phénomène de dilution semble diminuer les effets de matrice liés à la présence de NTA, c'est pourquoi on observe une augmentation du signal au niveau des répliqués 5 et 13, malgré le phénomène de dilution. Nous n'avons en effet pas observé ce phénomène aux bords du plateau lors de l'optimisation de la méthode sur des standards préparés dans  $\text{HNO}_3$  0,5 M. La **Figure 44** montre à titre d'exemple les dépôts de NTA observés à la sortie du désolvateur et au niveau du tube de transfert vers la torche à plasma après avoir analysé les 8 extraits d'échantillons d'eaux porales.



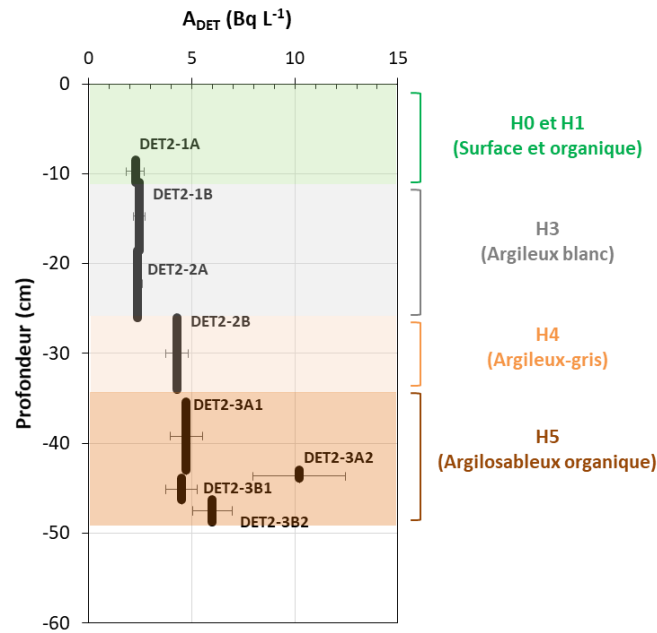
**Figure 44.** Dépôts de NTA en sortie du désolvateur (a) et dans le tube de transfert vers la torche à plasma (b) (c) après passage des 8 échantillons.

Pour chaque réplicat considéré, les cps en  $^{226}\text{Ra}$  ont été corrigés des cps moyens en  $^{226}\text{Ra}$  apportés par le blanc de chimie. Les rapports  $R_m$  ont ensuite été calculés et la correction du biais de masse a été réalisée en utilisant la loi exponentielle (beta calculé pour le rapport  $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ ). La moyenne des rapports  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  corrigés a finalement été utilisée dans l'équation de dilution isotopique. Dans la continuité de ces études, d'autres méthodes de traitement des données pour déterminer  $R_m$  pourraient être envisagées, telles que la méthode d'intégration du pic ou la méthode des pentes (diagramme du signal d'un isotope *versus* le signal de l'autre).

La LOQ de la méthode développée a été estimée à  $259 \text{ mBq L}^{-1}$  à partir du blanc de chimie. Ainsi, en tenant compte du facteur d'enrichissement théorique ( $EF = 1000 \mu\text{L}/200 \mu\text{L} = 5$ ), cette méthode permet de mesurer des teneurs en  $^{226}\text{Ra}$  jusqu'à  $52 \text{ mBq L}^{-1}$ . On peut toutefois remarquer que la valeur de LOQ estimée est élevée. On peut attribuer cela à l'effet mémoire du désolvateur (analyse d'un standard concentré,  $^{226}\text{Ra}$  à  $0,01 \text{ Bq mL}^{-1}$ , pour optimiser la sensibilité de l'instrument) et à l'écartype élevé sur le signal mesuré à  $m/z$  226. Un rinçage plus efficace du système de désolvation ainsi qu'une augmentation du temps d'intégration pourrait conduire à une diminution significative du signal mesuré dans le blanc et donc de la LOQ.

### VI.3.3.1. Profil du $^{226}\text{Ra}$ dans l'eau porale

Les activités en  $^{226}\text{Ra}$  dans les extraits d'eaux porales ont été déterminées par dilution isotopique pour chacun des échantillons. Les incertitudes ont été estimées à partir d'une simulation Monte Carlo qui a permis la propagation de l'incertitude du rapport  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  du mélange, l'incertitude du rapport  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  du traceur et l'incertitude de la pesée, pour l'échantillon et pour le traceur. Le profil des activités moyennes en  $^{226}\text{Ra}$  mesurées en fonction des horizons est présenté en **Figure 45**. Les échantillons dans la zone humide présentent des activités de 2,3 à  $10,2 \text{ Bq L}^{-1}$ . Notons que des valeurs très différentes ont parfois été mesurées sur certains échantillons prélevés à des profondeurs proches (e.g. DET2-3A1, DET2-3A2 et DET2-3B1). L'hétérogénéité spatiale naturelle du sol pourrait expliquer de telles différences. Ces premières données semblent indiquer un enrichissement en  $^{226}\text{Ra}$  avec la profondeur, les activités les plus élevées se situant entre -26 et -49 cm de profondeur, au niveau des horizons H4 (argileux-gris) et H5 (argilosableux organique)



**Figure 45.** Profil moyenné du  $^{226}\text{Ra}$  dans les échantillons d'eaux porales prélevées sur le site de Rophin par Subatech au moyen de la technique DET. Résultats affichés sous la forme  $A_{DET} \pm 1\sigma$ .

Dans la continuité de ces premiers résultats, il serait intéressant dans un premier temps de comparer les profils d'autres éléments mesurés dans ces mêmes échantillons par Subatech (e.g. Ba, Pb) pour voir si les mêmes tendances sont observées. Ce travail constitue une première approche visant à prospecter les teneurs en  $^{226}\text{Ra}$  dans l'eau porale afin d'affiner nos connaissances sur le comportement géochimique de ce radionucléide. Les valeurs mesurées nous permettent de redimensionner les DET dans le cadre d'une seconde campagne. Les résolutions présentées dans le **Tableau 27** ont été déterminées à partir de l'équation (24). D'après les calculs, des résolutions inférieures au cm peuvent être envisagées pour l'ensemble des horizons. En pratique, il faudra faire un compromis entre la résolution et la précision analytique que l'on souhaite obtenir. Déployer plusieurs DET côte à côte et combiner les bandes de gels d'un même niveau au moment de l'élution pourrait également être envisagé pour diminuer davantage la résolution tout en conservant un volume d'échantillon et une quantité en  $^{226}\text{Ra}$  suffisants pour les étapes de traitement de l'échantillon et de l'analyse ; ceci sous réserve d'absence d'hétérogénéités latérales sur la zone de déploiement considérée. Le regroupement des gels peut en effet conduire à moyenniser les hétérogénéités spatiales

$$N = \frac{A_{DET}}{\frac{LOQ}{EF}} \quad (24)$$

Où  $N$  est le nombre de découpe maximale pour une bande de gel donnée,  $A_{DET}$  est l'activité en  $^{226}\text{Ra}$  mesurée dans une bande de gel ( $\text{Bq L}^{-1}$ ),  $LOQ$  est la limite de quantification ( $\text{Bq L}^{-1}$ ) et  $EF$  est le facteur d'enrichissement théorique (*i.e.* lorsque le rendement d'extraction est de 100%).

**Tableau 27.** Estimation de la résolution minimum des DET pouvant être déployés en vue d'une seconde campagne.

Echantillon	Hauteur bande de gel (cm)	Nombre de découpe N	Résolution (cm)
DET2 - 1A	2,5	44	0,1
DET2- 1B	7,5	48	0,2
DET2 - 2A	7,5	46	0,2
DET2 - 2B	8,0	83	0,1
DET2 - 3A1	7,6	91	0,1
DET2 - 3A2	0,9	197	0,01
DET2 - 3B1	2,4	87	0,03
DET2 - 3B2	2,4	116	0,02

#### VI.3.4. Conclusions et perspectives

L'utilisation de l'AnaLig® Ra-01 combinée à l'utilisation d'un micropasseur a permis d'obtenir un profil moyenné du  $^{226}\text{Ra}$  dans des eaux porales prélevées avec des DET sur la zone humide à l'aval d'un ancien site minier français, et ce à partir de très faibles volumes d'échantillons avec des matrices complexes (1 mL). La sensibilité de la méthode pourrait être améliorée, notamment en supprimant totalement le NTA de la solution injectée en ICP-MS, celui-ci perturbant l'analyse lors de l'utilisation d'un désolvateur (e.g. encrassement du système causant une diminution du signal, effets de matrice). Sur le plan analytique, l'analyse de standards faits maison constitue également une des perspectives de ce travail afin de déterminer quelle méthode de traitement des données privilégier entre celle utilisée et d'autres (méthode des pentes, intégration des pics) lors de la prochaine campagne de terrain, nous permettant ainsi de diminuer les incertitudes et d'atteindre une plus faible LOQ.

Sur le plan géochimique, pour aller plus loin dans l'interprétation des données, il s'agira de combiner les données dans l'eau porale et dans le solide dans les différents horizons ce qui permettra de remonter à des valeurs de  $K_d$ , un des paramètres d'entrée nécessaire pour établir un modèle de transport du  $^{226}\text{Ra}$  dans cette zone humide.





## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Au regard des activités anthropiques et des accidents nucléaires survenus, l'étude de la mobilité du  $^{226}\text{Ra}$  et du  $^{137}\text{Cs}$  dans l'environnement constitue un domaine de recherche d'intérêt particulier dans le cadre de la radioprotection. Acquérir de nouvelles connaissances dans ce domaine n'est cependant pas aisé en raison du défi analytique que représente la mesure de ces deux radionucléides dans les zones dites de transport : quantification fiable à l'état de traces ou d'ultra-traces dans diverses matrices complexes, à partir de faibles quantités de matière (masse ou volume). L'ICP-MS constitue une méthode d'analyse attractive pour ce type d'étude. Pour répondre aux exigences de la plupart des applications, l'élimination des interférences au cours de l'étape de traitement de l'échantillon est généralement essentielle pour limiter la présence d'interférences spectrales et non spectrales en ICP-MS. Une revue a d'abord été réalisée, présentant un état de l'art et les perspectives des approches de préconcentration et de séparation basées sur la SPE et diverses procédures alternatives (e.g. dSPE, précipitation, LC, CE ou combinaisons de ces techniques) associées à l'analyse par ICP-MS du  $^{226}\text{Ra}$  et du  $^{137}\text{Cs}$  au cours des 30 dernières années. Jusqu'à présent, peu de travaux se sont par exemple confrontés à leur détermination dans des eaux porales, les supports d'extraction disponibles commercialement n'étant généralement pas suffisamment spécifiques pour envisager ce type d'application. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était d'étudier le potentiel de nouveaux adsorbants (IIP et nouvelle résine développée par l'entreprise Triskem) qui permettraient l'extraction spécifique des ions ciblés et de mettre en place ensuite des méthodes d'analyse performantes par ICP-MS.

Une étude bibliographique sur les polymères à empreintes ioniques, notamment ceux dédiés aux ions alcalins et alcalino-terreux, a été réalisée pour identifier de premières conditions de synthèse pouvant être appliquées pour synthétiser des IIP spécifiques aux ions ciblés lors de cette thèse. Parmi le peu d'études portant sur ces classes d'ions, une majorité a employé une approche de piégeage à partir de monomères éthers couronne, ligands macrocycliques connus pour former des complexes avec ces familles d'ions. Néanmoins, en raison de la difficulté à synthétiser des IIP de manière répétable selon cette voie, l'approche d'immobilisation chimique à partir de monomères vinyliques commerciaux a été privilégiée.

Dans le cadre d'une première approche d'essai-erreur, différents IIP ont été synthétisés par polymérisation radicalaire en masse, à partir des ions empreintes  $\text{Cs}^+$  (césium stable  $^{133}\text{Cs}$ ) et  $\text{Ba}^{2+}$  (analogue de  $\text{Ra}^{2+}$ ), de l'agent réticulant EGDMA et en variant la nature des monomères (MAA et MAA/HEMA) et du solvant de synthèse (DMSO et ACN/DMSO). Le ratio E/M/AR a été fixé à 1/4/20. En raison de la difficulté à solubiliser les sels de nitrate de césium et baryum utilisés comme source d'ions empreintes, le choix du solvant et de son volume a été très contraint. Lors des caractérisations par SPE, ces polymères ont bien montré des propriétés de rétention dans certaines conditions vis-à-vis des ions empreintes mais aucune différence de sélectivité avec leur NIP, ni de spécificité avec d'autres ions interférents n'a pu être mis en évidence. Face à l'absence de cavités, diverses hypothèses à tester ont été proposées et celles-ci ont conduit à élaborer une nouvelle stratégie de criblage des conditions de synthèse.

Dans la seconde approche, la solubilité des sels de chlorure et de nitrate a d'abord été comparée dans l'optique de pouvoir utiliser des solvants à la fois moins polaires et dissociants et ainsi minimiser le risque de perturber les interactions entre les ions empreintes et les ligands-monomères.  $\text{CsCl}$  s'est avéré être une meilleure alternative que  $\text{CsNO}_3$  mais  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  a été conservé dans le cas du baryum. La spectrométrie de masse a été utilisée comme technique de prédiction pour évaluer l'affinité des ions empreintes pour quatre monomères vinyliques présentant des groupements chimiques variés. Un éther-oxyde acyclique a notamment été inclus à ces essais dans l'espoir de mimer le comportement d'un éther couronne après immobilisation du complexe lors de la polymérisation. Cette technique a permis d'identifier des complexes d'intérêt constitués d'un seul type de monomère ou mixtes, avec une stœchiométrie en adéquation avec la coordinence des ions ciblés. A partir de ces résultats, il a été possible de réduire le nombre de synthèses à réaliser et d'ajuster les ratios E/M. Cependant, ces études de complexation ayant été effectuées dans un mélange MeOH/eau pour des questions de compatibilité avec la source d'ionisation utilisée (ESI), des études en conductimétrie ont été menées en complément pour estimer le temps de complexation des systèmes ions empreintes/monomères retenus dans le solvant de synthèse sélectionné. Une fois les synthèses réalisées, les polymères obtenus ont été broyés, les ions empreintes ont été éliminés, puis 30 mg de particules entre 24 et 36  $\mu\text{m}$  ont été introduits dans des cartouches de SPE. Chaque IIP et son NIP correspondant ont alors été caractérisés dans différents milieux de percolation. Un IIP prometteur présentant de la rétention pour  $\text{Ra}(\text{II})$ , de la sélectivité et une spécificité partielle a été obtenu avec le  $\text{Ba}(\text{II})$  comme ion empreinte, le VPA en tant que monomère, et le styrène et le DVB comme co-monomère et agent réticulant, avec un ratio 1/6/20/20. Le NIP correspondant présentant une structure différente de l'IIP, un IIP synthétisé à partir de  $\text{Ni}(\text{II})$  a été proposé comme support de contrôle alternatif. Les synthèses avec l'ion empreinte césium n'ont pas été fructueuses puisqu'elles ont conduit à des polymères friables qu'il n'a pas été

possible de caractériser, probablement en raison du volume trop élevé de solvant utilisé pour solubiliser tous les réactifs pour cette méthode de polymérisation (en bloc). Seul le développement d'IIP pour l'extraction du Ra(II) a donc été poursuivi par la suite.

Suite aux premiers résultats encourageants, de nouvelles synthèses d'IIP à base de VPA en variant le ratio E/M de 1/4 à 1/8 ont été faites dans l'espoir d'améliorer les performances des IIP. L'influence de la proportion de ligands non seulement sur la spécificité mais aussi sur la capacité, le volume de fin de fixation et la structure des polymères a été évaluée. Une augmentation du ratio de 1/4 à 1/6 a conduit à une amélioration significative de la rétention et de la capacité alors que la spécificité et la surface n'ont pas été beaucoup impactées. Aucun gain significatif n'a été observé en passant d'un ratio 1/6 à 1/8, montrant que le ratio optimal est proche de 1/6. La répétabilité de la synthèse a également été évaluée. Bien que le volume de fin de fixation déterminé sur des solutions pures dopées était élevé (167 mL pour 100 mg d'IIP 1/6), celui-ci s'est avéré être extrêmement diminué dans le cas d'échantillons d'eaux minérales dopées, en raison d'effets de matrice liés à la force ionique ou à la présence d'acides organiques complexant Ba(II). L'utilisation de l'IIP 1/6 a donc été restreinte à l'extraction de faibles volumes d'eaux minérales. Pour aller jusqu'au bout de l'exercice, l'extraction de  $^{226}\text{Ra}$  à partir de seulement 5 mL d'eau minérale Mont Roucoux<sup>®</sup> dopée avec une faible activité de 80 mBq L<sup>-1</sup> a été réalisée avec succès à partir de 500 mg d'IIP 1/6. Cette application a nécessité la fabrication et la caractérisation d'un traceur  $^{228}\text{Ra}$  pour quantifier le  $^{226}\text{Ra}$  par dilution isotopique.

En parallèle du développement des IIP, la résine TK-Ra en train d'être développée par l'entreprise Triskem mais basée sur une autre technologie (MRT), a également été caractérisée par SPE. Les performances du meilleur IIP et de la résine TK-Ra ont finalement été comparées à celles de l'AnaLig<sup>®</sup> Ra-01, résine préconisée dans la littérature pour l'extraction du radium. Aucun des deux supports développés n'est pour l'instant en mesure de concurrencer cette résine qui permet d'extraire le  $^{226}\text{Ra}$  efficacement dans de grands volumes ou quantités d'échantillons complexes, et ce sans requérir l'emploi d'une grande quantité de support. A ce jour, les seuls inconvénients sont liés à son coût élevé, à la difficulté de réaliser des couplages SPE en ligne avec l'ICP-MS, notamment car la matrice d'élution est incompatible avec l'utilisation d'un désolvateur, ainsi qu'à l'absence d'un format miniaturisé disponible à la vente (e.g. capillaire pré-rempli) en vue d'applications sur des micro-volumes d'échantillons. De plus, le ligand qu'elle contient n'est à notre connaissance pas non plus proposé par IBC Advanced Technologies pour permettre le développement de dispositifs miniaturisés faits-maison. Compte tenu de ses performances, l'AnaLig<sup>®</sup> Ra-01 a été utilisée pour mesurer le  $^{226}\text{Ra}$  dans des faibles volumes d'eaux poreuses (1 mL) collectées par Subatech au moyen de la technique DET sur un ancien site minier. Le traitement d'échantillon combiné à l'utilisation d'un dispositif micropasseur-Apex

Omega-ICP-MS a permis de préconcentrer les échantillons d'un facteur 5 et des activités en  $^{226}\text{Ra}$  de 2,3 à 10,2 Bq L<sup>-1</sup> ont ainsi été déterminées par dilution isotopique. Il reste à confirmer quelle est la méthode de traitement des données permettant d'améliorer la LOQ ainsi que l'incertitude du protocole en utilisant des standards dopés en  $^{226}\text{Ra}$ . Toutefois, le profil moyenné obtenu a mis en évidence la présence de  $^{226}\text{Ra}$  à des niveaux variables selon la profondeur du sol. Ces résultats permettent donc d'envisager une seconde campagne avec des DET dimensionnés avec une plus grande résolution dont les résultats permettront de tirer des premières conclusions sur le comportement géochimique du  $^{226}\text{Ra}$  sur ce site et serviront à l'élaboration d'un modèle de transport.

La présente étude a donc montré la faisabilité de synthétiser des IIP pour le radium. A l'heure actuelle, le support développé ne remplit pas suffisamment le cahier des charges pour être compétitif avec l'Analig® Ra-01. Néanmoins, ces résultats constituent une première étape et plusieurs pistes d'amélioration de la synthèse ont été proposées pour augmenter la spécificité et la capacité, deux caractéristiques qui devraient également permettre de rendre le support moins sensible aux effets de matrice avec des eaux présentant des charges ioniques élevées et de nombreux interférents. Le facteur limitant dans le développement d'un support spécifique vis-à-vis du Ra(II) (ou du Cs(I)) est lié à la difficulté à former des complexes stables comparée à d'autres ions. Utiliser directement un éther couronne (e.g. 21C7) avec un bras espaceur portant une fonction vinyle en tant que monomère, plutôt que de tenter d'en recréer un *in situ* en partant d'un éther-oxyde acyclique semble une piste intéressante. Pour aller plus loin, combiner cet éther couronne aux monomères MAA ou VPA pourrait être investigué pour augmenter davantage la spécificité, le complexe en résultant étant supposé mimer celui obtenu à partir d'un macrocycle fonctionnalisé par des groupements carboxyle et/ou acide phosphonique mais sans passer par une étape de fonctionnalisation. Dans le cas d'IIP synthétisés en bloc, diminuer le volume de porogène pourrait permettre de gagner en capacité. La nature du porogène ayant aussi une influence sur cette caractéristique, envisager une autre méthode de polymérisation n'imposant pas de contrainte sur le volume de solvant pourrait potentiellement permettre de tester d'autres solvants. Ces pistes mériteraient en particulier d'être testées avant de conclure sur l'intérêt des IIP pour arriver à synthétiser un support spécifique du radium comparé à la conception de ligands très spécifiques et donc nécessairement plus coûteux. Si l'exploration de ces nouvelles voies de synthèse donnait lieu à un IIP plus performant, celui-ci pourrait par la suite être miniaturisé afin de permettre l'analyse de quelques centaines de nanolitres à quelques microlitres d'échantillons. Dans ce but, la synthèse pourrait être réalisée dans un capillaire ou directement dans le micro-canal d'une puce microfluidique pour conduire à un IIP sous la forme d'un monolithe poreux. Le couplage en ligne de ce type de système améliorerait davantage la sensibilité tout en limitant les étapes de manipulation des échantillons, la dose reçue par l'analyste et la quantité de déchets produite

(radioactifs et autres). Comme les méthodes ne nécessiteraient plus de grands volumes d'échantillons, un autre aspect positif serait de pouvoir collecter sur le terrain un nombre plus important d'échantillons pouvant être stockés au laboratoire et par conséquent avoir un échantillonnage plus représentatif.



## ANNEXES

## Annexe 1 : Supplementary information – Chapitre I - Revue

Table S1. Extended form of Table 3.

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation procedure (nature and amount of sorbent)	Sample prep. Conditions (eluted elements indicated in brackets)	Recovery (%) ± uncertainty (number of repetition of sample preparation and/or analysis, real or synthetic medium)	EF (Vf/Vf)	Analytical method (model) Conditions	ICP-sample introduction system (sample uptake rate)	Acquisition parameters	Quantification method	Detection limit type (medium) Data from article	Detection limit type (medium) pg L <sup>-1</sup> or pg kg <sup>-1</sup> (mBq L <sup>-1</sup> or mBq kg <sup>-1</sup> ) Formatted data	Sample prep. Time	Counting time	Application * : <sup>137</sup> Cs measured by gamma spectrometry	Ref
<sup>226</sup> Ra	2021	Freshwater, seawater, and synthetic fracking water	10 mL	Samples with TDS <2%: On-line SPE (AG50W-X8, 1 mL cartridge + Sr-spec, 15 mg) Sample with TDS >2%: On-line SPE (Nobias Chelate PA-1, 20 to 50 mg + AG50W-X8, 2 mL cartridge + Sr-spec, 15 mg)	Complex procedure with FI system (see article)	Samples with TDS <2%: 93 ± 5 (n=10, RM) Samples with TDS >2%: NA	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8900) MS	APEX-Q (0.45 mL min <sup>-1</sup> )	10 (Ra-226) and 0.1 s (In-115) integration times	Standard addition method + internal standard Indium (In-115)	IDL (NA): 4.3-81.6 mBq L <sup>-1</sup>	IDL (NA): 0.12-2.2 <sup>7</sup> (4.3-81.6)	19.5 min (samples with TDS <2%) 28.5 min (samples with TDS >2%)		4 bottled drinking water, 1 lake water impacted by U mining activities, and 1 river water from Canada. 3 synthetic fracking water, 1 seawater from China, and CASS-6 seawater standard	[7]
<sup>226</sup> Ra	2020	Deminerallized, tap, bottled drinking, sea and mining waste waters	300 mL	Filtration, acidification SPE (TRU, 2 mL cartridge + Sr resin, 2 mL cartridge + mixture of AnaLig® Ra-01/AG50W-X8, 0.2g/2.4g)	Acidification (20 mL 15.7 M HNO <sub>3</sub> + 28 mmol NH <sub>4</sub> Cl) 3 resins stacked P(NA): acidified sample (300 mL in 1 M HNO <sub>3</sub> /0.09 M NH <sub>4</sub> Cl) W(NA): 1 M HNO <sub>3</sub> /0.09 M NH <sub>4</sub> Cl (30 mL) 3 resins separated before performing specific elution steps on each resin to collect at the end 5 fractions containing an analyte among U, Th, Ra, Po and Pb E on AnaLig® Ra-01/AG50W-X8 (Ra, Pb) : 0.12 M NTA pH 10 (30 mL)	105 ± 5 (σ) (n=21, different types of SM and RM)	10	ICP-QQQ-MS (Agilent 8900)	NA	NA	Internal standard Rhodium (Rh)	MDL (NA): 2 mBq L <sup>-1</sup>	MDL (NA): 0.054 <sup>4</sup> (2)	<3 h	NA	Spiked surrogate waters (deminerallized, river, ground and waters) and environmental waters (tap, bottled drinking, sea and mining waste waters)	[65]
<sup>226</sup> Ra	2020	Metallic copper	100 g (up to 500 mL)	Acid leaching digestion SPE (AG50W-X8, 4 g)	P (NA): sample at 0.25 to 0.9 M HCl (pH 2, 4 mL/min) W1 (Cu): 0.064 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> EDTA (pH 4.8, 60 mL, 4 mL/min) W2 (NA): 0.124 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NTA (2 mL, 4 mL/min) E (Ra): 0.124 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NTA (8 mL, 2 mL/min)  Dilution by a factor 2	100 ± 3 (n=6, RM)	31	ICP-QQQ-MS (Agilent 8900) MS	MicroMist nebulizer (0.3 mL min <sup>-1</sup> ), double-pass spray chamber	10 replicates 100 sweeps/replicate 0.1 (Pt-195) and 30 s (Ra-226) integration times 3 points per peak	External calibration (0.124 M NTA at pH 10 and dilution factor of 2 prior to analysis) + internal standard Platinum (Pt-195)	IDL (0.062 M NTA): 53 fg/L (2 mBq L <sup>-1</sup> ) MDL (500 mL of a 0.25 M HCl solution): 0.3 mBq g <sup>-1</sup> (9 ag g <sup>-1</sup> )	IDL (0.062 M NTA): 0.053 (2) MDL (500 mL of a 0.25 M HCl solution): 0.009 (0.3)	3.73 h	0.08 h	Copper pipe purchased from a local hardware store (100 g): 1.4±0.3 µBq g <sup>-1</sup> (n=3)  Small shredded copper sample obtained from the SuperNEMO project (65 g): 2.8±0.2 µBq g <sup>-1</sup> (n=1)	[56]



## ANNEXES

<sup>226</sup> Ra	2020	River water	500 mL	SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, re-dissolution	P (NA): sample acidified to 0.06 M HCl W1 (NA): Milli-Q water (10 mL) W2 (K, Na, Ca, Mg and Sr): 20% ethanol in 4 M HCl (80 mL) W3 (NA): Milli-Q water (10 mL) E (Ra, Ba): 5 M HNO <sub>3</sub> (20 mL)  Fractions evaporated, resuspension in 4% HNO <sub>3</sub> (1 mL)	80-96 ± 0.9-1 (n=5, SM)  73-107 ± 0.7-1 (NA, RM)	500	SF-ICP-MS (Element2, Thermo Fisher Scientific) Medium resolution R=4000	APEX-Q-ACM equipped with a conical concentric nebulizer, self-aspiration mode (0.2 mL min <sup>-1</sup> )	15 x 7 runs x passes 150 % mass window 15 samples per peak Average integration type	External calibration + Rh as internal standard mixed online with the sample before introduction to the Apex-Q-ACM system + yield tracer Ba-133	IDL (NA): 380 fg L <sup>-1</sup> (10 mBq L <sup>-1</sup> )  IDL (NA): 0.38 (10)	NA	NA	Natural waters collected from Japanese rivers: 0.7 to 49.6 fg L <sup>-1</sup> (0.03 to 1.82 mBq L <sup>-1</sup> )	[55]	
<sup>226</sup> Ra, <sup>228</sup> Ra	2019	Standard rock reference materials	NA	SPE (anion exchange resin, NA + cation exchange resin, NA + anion exchange resin, NA)	NA	>95 (NA, RM)	NA	MC-ICP-MS (Neptune Plus, Thermo Fisher Scientific) MS system customized with dual SEM/PPQ collector block	APEX IR desolvating nebulizer, or Aridus II desolvating nebulizer, or quartz cyclonic spray chamber (NA)	NA	Isotopic dilution (Ra-228)	NA	NA	NA	2-3 min/sample	Standard rock reference materials: <sup>226</sup> Ra concentrations measured range from 3.74 fg g <sup>-1</sup> (BIR-1, uncertainty NA) to 3614 fg g <sup>-1</sup> (TML, uncertainty 2.9%)	[92]
<sup>226</sup> Ra	2019	Natural water	100 mL	SPE (AnaLig® Ra-01, 50 mg) Evaporation, acid treatment, re-dissolution	P (Sr, Tl): sample in 0.1 M HCl (2 mL synthetic solution, 100 mL water sample) W1 (Sr, Tl): 0.1 M HCl (5 mL) W2 (Tl, Pb, Ba): 6 M HCl (5 mL) E (Ra, Ba): 0.12 M NTA pH 10 (3 mL)  Fractions evaporated, HClO <sub>4</sub> treatment to eliminate organic matter, resuspension in 0.5 M HNO <sub>3</sub> (2 mL for 2 mL synthetic water / 5 mL for 100 mL natural water sample)	73-86 (NA, RM)	20	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS	APEX-HF, PFA MicroFlow nebulizer in self-aspiration mode (330 µL min <sup>-1</sup> )	5 s integration time 5 replicates 20 sweep/replicate	External calibration + internal standard: Rhodium (Rh-103)	IDL (HNO <sub>3</sub> 0.5 M): 8 mBq L <sup>-1</sup>  IDL (0.5 M HNO <sub>3</sub> ): 0.2 (8)	≈ 3 h for 1 sample	7 min	3 natural water (Volvic, Hepar and seawater) spiked with 10 <sup>4</sup> mBq L <sup>-1</sup>	[66]	
<sup>226</sup> Ra, <sup>228</sup> Ra	2018	Uranium ore, plant, fish tissue  Water, food, urine	0.01-1 g (50-500 mL)  4-500 mL	Acid leaching digestion SPE (AG50W-X8, 2 mL cartridge)	P (Na, K, Rb, Cs, Ca + other transition and post-transition metals, lanthanides and actinides): sample in 0.062 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NTA, pH 4.8 (50-500 mL) W1 (Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Cr, Zn, Ti, Th): 0.04 M CDTA / 0.06 M CH <sub>3</sub> COOH, pH 5 (20 mL) W2 (Na, K): 0.374 M NH <sub>4</sub> Cl, pH 5 (20 mL) W3 (Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Zn, U): 0.062 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> EDTA, pH 6 (20 mL) E (Na, Cs, Ca, Ba, Ra, Cr, Zn, Th): 0.124 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NTA, pH 10 (10 mL)	85 ± 16-112 ± 10 (NA, RM)	50	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS	NA	5 s integration time 10 replicates 100 sweeps/replicate	External calibration + internal standard: Thallium (Tl)	IDL (4% HNO <sub>3</sub> ): <sup>226</sup> Ra: 0.5 pg L <sup>-1</sup> (n=10, MS mode), 8 pg L <sup>-1</sup> (n=10, MS/MS mode), 14 pg L <sup>-1</sup> (n=10, MS/MS mode with CRC) <sup>228</sup> Ra: 0.5 pg L <sup>-1</sup> (n=10, MS mode), 5 pg L <sup>-1</sup> (n=10, MS/MS mode), 7 pg L <sup>-1</sup> (n=10, MS/MS mode with CRC)  IDL (4% HNO <sub>3</sub> , n=10): <sup>226</sup> Ra: 0.5 (19') in MS, 8 (292') in MS/MS with CRC <sup>228</sup> Ra: 0.5 (5,046') in MS, 5 (50,464') in MS/MS, 7 (70,650') in MS/MS with CRC	2 h for 500 mL	4 CRM (uranium ores, plant, fish tissues) and spiked fish/water/seawater/milk/urine: 0.33±0.03-215±5 mBq  Spiked river water: 425±29 mBq	[51]		
<sup>226</sup> Ra	2017	Groundwater	25 mL	SPE (AG50W-X8, 1 g + Sr-spec resin, NA) Evaporation, re-dissolution	Same as [48]	100 ± 3 (NA, RM)	50	SF-ICP-MS (Element2, Thermo Fisher Scientific)	APEX-Q, micro-nebulizer (100 µL min <sup>-1</sup> )	90 s acquisition time	NA	IDL (NA): 0.05 fg  IDL (NA): 0.05 fg	NA	NA	Groundwater from different sampling sites of the Gran Sasso aquifer (Italy): 0.094±0.013-0.18±0.016 fg g <sup>-1</sup>	[96]	
<sup>226</sup> Ra	2017	Spiked blank water samples	1 L	SPE (TK100, 2 mL cartridge)	Vacuum box (2 mL/min) P (Cs, Mg, Ca): sample in 0.01 M HNO <sub>3</sub> or HCl (pH 2) (1 L split in 20 x 50 mL fractions) E (Ba, Sr, Ra, La, Ce, Eu): 1 M HNO <sub>3</sub> or HCl (10 mL split in 10 x 1 mL)	NA	100	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS	MicroMist nebulizer (NA), quartz double pass spray chamber	NA	<sup>232</sup> Th used as internal standard to correct instrument drift	IDL (NA): 0.1 ng/L (0.4 mBq g <sup>-1</sup> )  /!\ error convertin g concentra	IDL (NA): 100 (4,000')	8 h for 12 samples	NA	/	[86]

## ANNEXES

													tion in activity				
<sup>226</sup> Ra	2017	Groundwater, discharge water	1 L	SPE (TK100, NA or AG50W-X8 resin, NA) Evaporation, re-dissolution	P (Cs, Mg, Ca for TK100 / None for AG50W-X8): sample acidified to pH 2 with HNO <sub>3</sub> or HCl W (NA): 3 M HNO <sub>3</sub> /HCl (20 mL, only for AG50W-X8) E (Ra and other elements NA): 1 M HNO <sub>3</sub> /HCl (10 mL, TK100) or 8 M HNO <sub>3</sub> /HCl (10 mL, AG50W-X8)  Evaporation, resuspension (2% HNO <sub>3</sub> )	NA	200	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS with CRC (He, 0.5 mL min <sup>-1</sup> )	MicroMist nebulizer (NA), double pass quartz spray chamber	NA	Internal standard: Thorium (Th-232)	NA	NA	NA	5 min	Spiked groundwater samples without sample preparation: down to 1 Bq L <sup>-1</sup> measured. With a sample preparation step before analysis activities down to 5 mBq L <sup>-1</sup> could be reached	[52]
<sup>226</sup> Ra	2017	Synthetic and natural groundwater, Synthetic and natural Seawater	10-60 mL 10 mL	SPE (AG50W-X8, 1 g + Sr-spec, 1 g) Evaporation, re-dissolution, heating	AG50W-X8: P (NA): sample in 1% HNO <sub>3</sub> W (Na, Ca, Mg, Sr): 2.5 M HCl (15 mL) Sr-spec connected to AG50W-X8 outlet E (Ra, Ba, Sr): 4 M HNO <sub>3</sub> (10 mL)  Sr-spec: E1 (Ra): elution medium from AG50W-X8 E2 (Ra): 3 M HNO <sub>3</sub> (10 mL)  E1 and E2 fractions combined and evaporated, resuspension (2 mL 3% HNO <sub>3</sub> ), heating (80°C, 4-5 h)	89 ± 7-111 ± 11 (n=3, RM)	30	ICP-Q-MS (iCAP-Q,Thermo Scientific)	APEX-Q in free flow-mode (0.37 mL min <sup>-1</sup> )	2 s dwell time 3 runs 25 sweeps/run 150 s total acquisition time	External calibration + mixture of internal standards added on-line (Tb, Ho, Bi)	IDL (HNO <sub>3</sub> blank): 0.20 pg L <sup>-1</sup> (7.3 mBq L <sup>-1</sup> )  MDL (field blanks): 0.73 mBq L <sup>-1</sup> (0.020 pg L <sup>-1</sup> ) (n=10) for groundwater 4.4 mBq L <sup>-1</sup> (0.12 pg L <sup>-1</sup> ) estimated for seawater	IDL (HNO <sub>3</sub> ): 0.20 (7.3)  MDL (field blanks): 0.020 (0.73) (n=10) for groundwater 0.12 (4.4) estimated for seawater	10 h (2 h SPE + 8 h evaporation)	5 min	2 groundwater collected from private wells (0.125±0.005-0.151±0.027 pg L <sup>-1</sup> ), surface river water (0.023±0.006 pg L <sup>-1</sup> ) and surface seawater (<LD) from the south-eastern region of New Brunswick (Canada)	[9]
<sup>226</sup> Ra	2016	Synthetic high TDS water	1 L	SPE (Purolite C100E, 10.2 g)	P (elution in the following order, depending of the sample volume that have passed through the cartridge: Na > Mg > Ca > Sr > Ba > Ra => cf breakthrough curves): sample (1 L) 4 mL fractions collected every 30 min, acidification with HNO <sub>3</sub> 2%	23-100 (NA, RM)	NA	ICP-(CC)-Q-MS (Agilent 7900) CRC (He, NA)	NA	NA	NA	NA (NA): 0.1 ng L <sup>-1</sup>	NA (NA): 100 (3,655')	NA	NA	Recoveries of Ra <sup>226</sup> measured in 9 synthetic high TDS waters (ranging from 4.5 to 69.8 mg L <sup>-1</sup> ) spiked with 10.6 nCi L <sup>-1</sup> Ra <sup>226</sup> , in presence or absence of EDTA	[87]

Protocols not completely described, some steps mentioned																	
<sup>226</sup> Ra	2016	Uranium oxide, uranium metal and geologic matrices	NA	Uranium oxide Acid dissolution SPE (UTEVA, 1.8 mL + UTEVA, 0.6 mL + Sr-spec, 1 mL + AG50W-X8, 0.25 mL)	U-100 samples (uranium oxide) 2 UTEVA resins: P (NA): NA E (Ra): 3 M HNO <sub>3</sub> Sr-spec: E (Ra): 3 M HNO <sub>3</sub> AG50W-X8: NA	NA	NA	MC-ICP-MS (Nu Plasma)	NA	15 s on-peak integration time for each cycle 40 cycle block	Isotopic dilution (Ra-228)	NA	NA	NA	7 CRM: U100 (uranium oxide): 1.905 to 2.214 x 10 <sup>9</sup> atoms g <sup>-1</sup> TML (uranium basalt): 2.16 x 10 <sup>8</sup> atoms g <sup>-1</sup> 4 CANMET ores: 3.86-38.4 Bq g <sup>-1</sup> ITWG-RR3 (uranium metal): 1.872 to 2.031 x 10 <sup>7</sup> atoms g <sup>-1</sup>	[93]	
				Geologic matrices Microwave digestion + acid leaching digestion SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 1 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (TRU, 1 mL) SPE (Sr-spec, 1 mL + AG50W-X8, 0.25 mL)	ITWG samples (uranium metal) 2 UTEVA resins + Sr-spec: Same as above AG50W-X8: P (NA): sample in 1 M HCl W (Ca, Na, Mg and other major cationic species): 1 M to 4 M HCl E (Ra): 6 M HCl AG50W-X8: NA										NA	NA	NA
<sup>226</sup> Ra	2015	Surface, artesian and ground water	0.1-1 L	SPE (Radium Rad Disks, NA + Dowex 50W-X8, 0.5 mL + Dowex AG50W-X12, 1 mL) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1 mL) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution	Rad Disks (filtration unit): P (NA): sample spiked with Ra-225 yield tracer (50 mL/min) W (NA): 2 M HNO <sub>3</sub> (3x20mL, 50 mL/min) E1 (Ra, Ba, Sr): 0.1 M NH <sub>4</sub> EDTA pH 10 (3 mL, 1 mL/min) E2 (Ra, Ba, Sr): 0.005 M NH <sub>4</sub> EDTA pH 10 (16 mL, 1 mL/min)  pH adjusted to 4-4.5 with HNO <sub>3</sub> => final volume 20 mL	Surface and groundwater: 44 ± 1-92 ± 2 (n=3, RM)	33-333	Artesian water: 53 ± 2-99 ± 2 (n=3, RM)	NA	Integration window: 80 (NA unit) 3 replicates 2 passes	External calibration + yield tracer Ra-225	NA	NA	NA	NA	Several ground waters (0.340-5.16 pg L <sup>-1</sup> ), 2 surface waters (0.081-0.084 pg L <sup>-1</sup> ) and several artesian waters with different salinity (0.050-26.3 pg L <sup>-1</sup> ) from the Amu Darya Delta (Central Asia)	[64]
				Dowex 50W-X8: P (NA): elution medium from Rad Disks (20 mL, 1 mL/min) W (NA): 1 M NH <sub>4</sub> Ac (3 mL) Dowex 50W-X8 connected to Dowex AG50W-X12: E1 (Ba, Sr): 2 M HCl (120 mL) E2 (Ra): 6 M HNO <sub>3</sub> (40 mL)	Evaporation to 0.5 mL, acid treatment with HClO <sub>4</sub> to oxidize organic matter released from the resin, evaporation, resuspension (0.5 mL 5 M HNO <sub>3</sub> )  Sr-spec: P (Ra): resuspended medium + 7 mL 5 M HNO <sub>3</sub> used to rinse the teflon beaker previously used for acid treatment and evaporation (1 mL/min)  Evaporation to 0.5 mL, acid treatment with HClO <sub>4</sub> to oxidize organic matter released from											NA	NA

ANNEXES

226Ra	2015	Wastewater from shale gas extraction	2 mL	SPE (AG50W-X8, 4 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	the resin, evaporation, resuspension (3 mL of 3% HNO <sub>3</sub> )	94 ± 14-144 ± 33 (NA, RM) in ICP-Q-MS	1	ICP-(CC)-Q-MS (NexION 300X, PerkinElmer) Single quadrupole or CRC (He, NA)	PFA-ST nebulizer (270 μL min <sup>-1</sup> ), Peltier-cooled baffled quartz cyclonic spray-chamber	3 replicates	External calibration	IDL (NA): 0.1 ng L <sup>-1</sup>	IDL (NA): 100 (3,655 <sup>3</sup> )	12 h	6 min	9 samples from different stages of Marcellus Shale (USA) wastewater management (1500-21000 pCi L <sup>-1</sup> )	[8]
					AG50W-X8: P (NA): sample pH 2 (2 mL) W (Na, Mg, Ca, Sr, Ba): 1.7 M HCl (80 mL) E (Ra, Ba): 6 M HNO <sub>3</sub> (25 mL) Evaporation, resuspension in 1 M HNO <sub>3</sub> (0.5 mL) Sr-spec: P (NA): resuspended elution fraction in 1 M HNO <sub>3</sub> (0.5 mL) E (Ra, Ba): 3 M HNO <sub>3</sub> (4.5 mL) Evaporation, resuspension (0.5 mL 3 M HNO <sub>3</sub> ) SPE on Sr-spec re-processed to eliminate residual Ba Evaporation, resuspension (2 mL 2% HNO <sub>3</sub> )												
226Ra	2015	Liquid effluent	25 mL	On-line SPE (AG50W-X8, 2 mL cartridge + Sr-spec, 50 mg)	AG50W-X8 P (NA): sample (25 mL) L (Ba, Sr): 1.75 M HCl (25 mL) E (Ra, Ba, Sr): 5 M HNO <sub>3</sub> (12.5 mL) Sr-spec: E (Ra, remaining Ba and Sr): elution medium from AG50W-X8	97 (NA, RM)	2	ICP-Q-MS (Bruker 810)	SC-Fast flow Injection system, MicroMist low-flow nebulizer (NA), Peltier cooled double pass glass spray chamber	NA	External calibration	IDL (2% HNO <sub>3</sub> ): 1.67 mBq L <sup>-1</sup> (0.045 pg L <sup>-1</sup> )	IDL (2% HNO <sub>3</sub> ): 0.045 (1.67)	10 min		Discharged effluent samples at uranium mine site (localisation NA): 0.04-0.1 Bq L <sup>-1</sup>	[10]
226Ra	2015	Groundwater	25 mL	SPE (AG50W-X8, 1 g + Sr-spec resin, NA) Evaporation, re-dissolution	AG50W-X8 P (NA): sample in HCl pH 1 W (Ca, Mg): 2.5 M HCl (15 mL) Sr-spec connected to AG50W-X8 outlet E (Sr, Ba, Ra): 4 M HNO <sub>3</sub> (10 mL) Sr-spec: E1 (Ra): elution medium from AG50W-X8 E2 (Ra): 3 M HNO <sub>3</sub> (10 mL) Evaporation, resuspension in 3 M HNO <sub>3</sub> (0.5 mL)	100 (n=12, RM)	50	SF-ICP-MS (Finnigan Element 2, Thermo Scientific) Low resolution R=300	APEX-Q, micro-nebulizers (100 μL min <sup>-1</sup> )	0.5 s sample time 3 run 3 passes 10 s acquisition time	External calibration	IDL (NA): 0.09 fg g <sup>-1</sup>	IDL (NA): 0.09 (3 <sup>3</sup> )	NA	NA	12 replicates of water samples spiked with 22 fg g <sup>-1</sup> of 226Ra: recovery close to 100%	[11]
226Ra	2010	Geothermal water, Sediments	5 L 0.5 g (20 mL)	SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution Microwave digestion Co-precipitation (PbSO <sub>4</sub> ) SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, addition of concentrated acids, evaporation, re-dissolution	P in batch (NA): Sample at pH 1-2 Resin loaded in cartridge W1 (NA): 0.01 M EDTA (50 mL) W2 (Mg, Ca, Fe): 1.5 M ammonium acetate (50 mL) W3 (NA): 0.3 M HCl (50 mL) W4 (NA): 3 M HCl (15 mL) E1 (Ra, Ba): 6 M HCl (50 mL) E2 (Ra, Ba): 4 M HNO <sub>3</sub> (50 mL) Evaporation, acid treatment (HNO <sub>3</sub> and HClO <sub>4</sub> ) to destroy remaining organic matter, evaporation, resuspension (5 mL 2% HNO <sub>3</sub> ) P (in batch): sample in 0.1 M EDTA at pH 4.5-5 Same as above	61-86 (NA, RM)	1,000 4	ICP-Q-MS (Xseries II, Thermo)	Meinhard pneumatic concentric nebulizer (1 mL min <sup>-1</sup> ), quartz single-pass conical impact bead spray chamber, ion extraction system (interface Xs)	300 ms dwell time 10 sweeps 3 runs 30 s acquisition time	External calibration + yield tracer Ba-133	IDL (2% HNO <sub>3</sub> ) containing dissolved residues from the cation exchange procedure): 20.6 mBq L <sup>-1</sup> (0.558 pg L <sup>-1</sup> )	IDL (2% HNO <sub>3</sub> ): 0.558 (20.6)	NA	NA	2 sediments CRM (12.23±1.36 and 29.07±2.67 mBq g <sup>-1</sup> ), 11 geothermal water (6.17±0.52-55.05±2.17 mBq L <sup>-1</sup> ) and 4 sediments samples (226.1±14.5-382.2±18.8 mBq L <sup>-1</sup> ) from Beitou Hot Spring Area (Taiwan)	[88]
226Ra	2007	Sediments	1 g (45 mL)	Microwave digestion SPE (AG50W-X8, 25 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, resuspension SPE (Sr-spec resin, 2 mL) Evaporation, re-dissolution	AG50W-X8: P (NA): sample in 6 M HCl (45 mL) W (NA): 6 M HCl (3x33 mL) E (Ra, Ba): 6 M HCl (200 mL) Evaporation, resuspension in 6 M HCl (5 mL) AG50W-X8: P (NA): 6 M HCl (5 mL) W (NA): 6 M HCl (3x20 mL) E (Ra): 6 M HCl (90 mL) Evaporation, resuspension in 3 M HNO <sub>3</sub> (1 mL)	83 ± 13 (n=3, RM)	13	SF-ICP-MS (Finnigan Element2) Low resolution	APEX-Q with a 100 μL min <sup>-1</sup> nebulizer	5 passes 10 replicates 23 s acquisition time	Isotopic dilution (Ra-228)	MDL (NA): 0.006 pg g <sup>-1</sup>	MDL (NA): 6 (220 <sup>7</sup> )	≈ 2-3 days		Sediment CRM (0.75±0.05 pg g <sup>-1</sup> , n=2) and sediment from Lake Baikal (Siberia) (0.61±0.11 pg g <sup>-1</sup> , n=3)	[12]

<sup>226</sup> Ra	2005	Well water	2 mL	SPE (AG50W-X8, 1 g) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, NA) Evaporation, re-dissolution	Sr-spec: P (NA): 3 M HNO <sub>3</sub> (1 mL) E (Ra): 3 M HNO <sub>3</sub> (10 mL)	97 (n=6, RM)	8	SF-ICP-MS (Finnigan Element2) Low resolution	APEX-Q (self-aspirating, 130 µL min <sup>-1</sup> )	23 s acquisition time	External calibration + matrix-matched standards	IDL (2% HNO <sub>3</sub> ): 55 mBq L <sup>-1</sup> (1.5 pg L <sup>-1</sup> )	IDL (2% HNO <sub>3</sub> ): 1.5 (55)	1.5 h	NA	6 well water samples from the United Arab Emirates: 0.438±0.002-16.3±0.4 Bq L <sup>-1</sup>	[13]		
					Evaporation, resuspension in 2% (v/v) HNO <sub>3</sub> (3.5 mL)							AG50W-X8: P (NA): sample in 0.32 M HNO <sub>3</sub> (2 mL) W (Mg, Ca): 2.5 M HNO <sub>3</sub> (15 mL) E (Sr, Ba, Ra): 6 M HNO <sub>3</sub> (10 mL)	Sr-spec: P (NA): 3 M HNO <sub>3</sub> (1 mL) E (Ra): 3 M HNO <sub>3</sub> (10 mL)					IDL (matrix-matched standard): 7.8 pg L <sup>-1</sup>	IDL (matrix-matched standard): 7.8 (288)
					Evaporation, resuspension in 2% (v/v) HNO <sub>3</sub> (0.25 mL)							Ln resin: P (NA): sample in 0.001 M EDTA, pH 10.6 (20 mL, 2.5 mL/min) W (NA): MilliQ water, pH 10.6 (2.5 mL/min) E (Ra, Ba, Sr): 5 M HNO <sub>3</sub> (3 mL, 1 mL/min)	96-105 (NA, RM)					7	SF-ICP-MS (Finnigan Element2) Low resolution
<sup>226</sup> Ra	2003	Uranium ores, biological solid samples (spruce twigs and needles), drinking water	4 mg (25 mL) or 25 mL	Acid leaching digestion SPE (UTEVA, 2 mL cartridge) + Sr-spec, 2 mL cartridge Evaporation, re-dissolution SPE (Ln resin, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	UTEVA / Sr-spec: P (NA): sample in 3 M HNO <sub>3</sub> (25 mL) E (Ce, La, Nd): 3 M HNO <sub>3</sub> (10 mL)	70-103 (SPE on Ln resin, NA, RM)	50	ICP-(CC)-Q-MS (Micromass) CRC (He, 7 mL min <sup>-1</sup> / H <sub>2</sub> , 4 mL min <sup>-1</sup> )	Aridus desolvating nebulizer (NA)	0.2 s dwell time 0.01 s inter-channel delay 3 repeats 0 span 0.5 min retention time	Standard addition method	MDL (NA): 0.2 pg L <sup>-1</sup>	MDL (NA): 0.2 (7.3)	Several min	NA	2 CRM uranium ore samples (33±7 ng kg <sup>-1</sup> , n=5; 380±63 ng kg <sup>-1</sup> , n=4), 2 CRM biological samples (14±2 ng kg <sup>-1</sup> , n=5; < LC), 1 spiked water from lake Baikal (Siberia) (0.010±0.002 ng kg <sup>-1</sup> , n=3)	[81]		
					Evaporation, resuspension in 0.002 M HNO <sub>3</sub> (10 mL)							Ln resin: P (NA): resuspended medium in 0.002 M HNO <sub>3</sub> (10 mL) W (NA): 0.002 M HNO <sub>3</sub> (10 mL) E (Ra): 0.1 M HNO <sub>3</sub> (2 mL)	Evaporation, resuspension in 0.3 M HNO <sub>3</sub> (0.5 mL)						

<sup>226</sup> Ra	2002	Volcanic rocks	0.05-0.6 g (1-10 mL)	TRU:	P (Ra, Ba): sample in 1.5 M HNO <sub>3</sub> (1-10 mL)	NA	NA	MC-ICP-MS (VG Elemental Plasma P54-30)	Aridus micro-concentric nebulizer with a membrane desolvator (60±10 µL min <sup>-1</sup> )	NA	Isotopic dilution (Ra-228)	NA	NA	NA	30-40 min	2 volcanic rocks standards : 167.2±0.6 and 3609±10.5 fg g <sup>-1</sup>	[82]			
				W (Ra, Ba): 1.5 M HNO <sub>3</sub> (6 mL)	AG50W-X8: P (NA): P+W fractions resuspended in 1.25 M HCl (6 mL)													W1 (NA): 2.5 M HCl (100 mL)	W2 (NA): 4 M HCl (50 mL)	W3 (NA): 6 M HCl (50 mL)
<sup>226</sup> Ra	2001	Saline thermal water	0.5 L	SPE (Radium Rad disk)	P (NA): sample in 2 M HNO <sub>3</sub> (50 mL/min)	NA	100	ICP-Q-MS (VG PlasmaQuad 2+ Elemental)	Ultrasonic nebulizer (0.7 mL min <sup>-1</sup> )	2.56 ms dwell time	1.5 ms settle time	30 s acquisition time	6 repeats	External calibration + internal standard added off-line: Bismuth (Bi-209)	IDL (HNO <sub>3</sub> 0.5 M): 2 fg g <sup>-1</sup>	IDL (0.5 M HNO <sub>3</sub> ): 2 (73°)	>30 min	NA	3 replicates of 1 thermal water sample collected from a creek near Châtel-Guyon (France): 55.6 (RSD: 1.6%) 56.6 (RSD: 1.4%) 55.9 (RSD: 1.7%)	[63]
				Acidic digestion of the disks, evaporation, acidic digestion, re-dissolution	W (NA): 2 M HNO <sub>3</sub> (20 mL)															
<sup>226</sup> Ra	1999	Mineral water	0,5 L	SPE (AG50W-X8, 2 mL)	AG50W-X8 P (NA) : sample acidified with HCl cc (ca. 0.5 L)	98-102 ± 4-16 (n=9, RM)	200	HR-ICP-MS (Element Finnigan) Low resolution R=300	V-slit pneumatic nebulizer or microconcentric nebulizer with a membrane desolvator (0.7 mL min <sup>-1</sup> ), HF-resistant PFA spray chamber	80 passes	0.1 s sample time	Standard addition method	IDL (HNO <sub>3</sub> 0.44 M): 1.9 µg L <sup>-1</sup> (V-slit nebulizer)	IDL (0.44 M HNO <sub>3</sub> ): 1.9 (69°) with V-slit nebulizer	> 7 h	NA	3 mineral waters commercially sold in Korea (0.032±0.005 - 0.068±0.004 µg L <sup>-1</sup> ), 3 underground waters from Taedok Science Town, Korea (0.080±0.008 - 0.181±0.009 µg L <sup>-1</sup> )	[53]		

<sup>226</sup> Ra	1999	Groundwater, soil	4 L 1 g (>21 mL)	SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, re-dissolution Microwave digestion Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution, filtration Co-precipitation (PbSO <sub>4</sub> ) SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, re-dissolution	Water sample acidified, yield tracer <sup>133</sup> Ba added AG50W-X12: P (in batch, NA): sample stirred for 3h Resin loaded in cartridge W1: 0.01 M EDTA (50 mL) W2 (Ca, Mg, Sr): 1.5 M ammonium acetate (50 mL) W3 (NA): 0.3 M HCl (50 mL) W4 (NA): 3 M HCl (15 mL) E1 (Ra, Ba): 6 M HCl (50 mL) E2 (Ra, Ba): 4 M HNO <sub>3</sub> (50 mL) Evaporation, resuspension in 1% HNO <sub>3</sub> (4.5 mL) Yield tracer added before microwave digestion Microwave digestion Evaporation, resuspension in a mixture HClO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> , evaporation, resuspension in 4 M HCl, filtration Precipitation with Pb Precipitate resuspended in 0.1 M EDTA (20 mL) and 5 M ammonium acetate (1 mL), pH 5 AG50W-X12: Same protocol as above Evaporation, resuspension	86-92, RSD <8% (NA, RM)	889 (water) 5 (soil)	HR-ICP-MS (Plasma Trace 2, Micromass)	Ultrasonic nebulizer (0.6 mL min <sup>-1</sup> )	250 ms dwell time 3 scans	External calibration + <sup>133</sup> Ba used as yield tracer	NA: 0.19 mBq L <sup>-1</sup> ; groundwater 0.75 Bq kg <sup>-1</sup> ; soil	NA: Groundwater : 0.0052 <sup>-2</sup> (0.19) Soil: 21 <sup>-1</sup> (750)	NA NA	3 min	11 groundwaters collected from Taejon (Korea) (3.78±0.262-22.5±4.14 mBq L <sup>-1</sup> ), 6 soil samples (localisation NA) (86±3-373±9 Bq kg <sup>-1</sup> )	[76]
<sup>226</sup> Ra	1994	Spiked tap water	1 L	SPE (AG50W-X8, 3.5 mL) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution	AG50W-X8: P (NA): sample (1 L, 1 mL/min) W (Mg, Ca, Sr, Ba): 1.7 M HCl (50 or 75 mL) E (Ra): 8 M HCl (40 mL) Evaporation, acid treatment with cc HNO <sub>3</sub> (3 mL), evaporation, acid treatment with cc HNO <sub>3</sub> (3 mL), evaporation, resuspension (4 mL water + ~1 mL HNO <sub>3</sub> 1%)	95 ± 5 (NA, RM)	200	ICP-Q-MS (Elan 5000, Perkin-Elmer/Sciex)	Meinhardt type nebulizer (1 mL min <sup>-1</sup> )	200 ms dwell time 50 scans 10 s measurement time	External calibration	IDL (HNO <sub>3</sub> 1%): 200 pg L <sup>-1</sup>	IDL (1% HNO <sub>3</sub> ): 200 (7,309 <sup>-1</sup> )	36 h for 8 samples	3 min	4 water samples from the USEPA intercomparison: 1.5±0.1 to 3.8±0.3 pg L <sup>-1</sup> Tap water spiked with 1.21 to 6.05 pg L <sup>-1</sup> Unspiked tap water: 0.08±0.08 pg L <sup>-1</sup>	[54]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2021	Solid wastes from nuclear decommissioning	0.05-0.3 g (NA) or NA	Drying and/or acid leaching digestion SPE (AMP-PAN, 1 mL cartridge + AGMP-1M, 2 mL cartridge + AG50W-X8, 10 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	AMP-PAN: P (NA): sample W1 (NA): 1 M HNO <sub>3</sub> (45 mL) W2 (NA): H <sub>2</sub> O (15 mL) E (Cs): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (5 mL) AGMP-1M: P (Cs): Elution medium from AMP-PAN resin E (Cs): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (5 mL) AG50W-X8: P (NA): P+E fractions from AGMP-1M W1 (NA): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (40 mL) W2 (NA): H <sub>2</sub> O (20 mL) W (NA): 1 M HNO <sub>3</sub> (70 mL) E (Cs): 1 M HNO <sub>3</sub> (70 mL)	>85 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS/MS with CRC (N <sub>2</sub> O, 0.7 mL min <sup>-1</sup> )	APEX-Q (NA)	NA	<sup>133</sup> Cs as yield monitor	MDL (0.2 g of stainless steel sample or spent resin): <sup>137</sup> Cs: 3.1E-14 g g <sup>-1</sup>	MDL (0.2 g of stainless steel sample or spent resin): <sup>137</sup> Cs: 31 (1.3 <sup>-1</sup> )	1 day (batch of 8 samples)	NA	Steel, zirconium alloy, reactor coolant, ion exchange filter paper and spent ion exchange resin. Soil CRM IAEA-375: <sup>137</sup> Cs/ <sup>135</sup> Cs ratio: 0.30 ± 0.02 (n=3)	[76]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2020	Soils	1-60 g (NA)	Acid leaching digestion or borate fusion (LIBO2) SPE (AMP-PAN, 1 mL) Evaporation, sublimation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, re-dissolution	AMP-PAN: P (NA): sample W1 (NA): 1 M HNO <sub>3</sub> (30 mL) W2 (NA): H <sub>2</sub> O (20 mL) E (Cs): 4 M NH <sub>4</sub> Cl (40 mL) Addition of 60 mg LiCl, evaporation to dryness, sublimation (350°C, 1-2 h), resuspension (10 mL of 1.5 M NH <sub>3</sub> ) AG50W-X8: P (NA): resuspension medium (~10 mL) W1 (Mo, Sn, Sb): 1.5 M NH <sub>3</sub> (50 mL) W2 (Mo, Sn, Sb): H <sub>2</sub> O (20 mL) W3 (Mo, Sn, Sb): 1 M HNO <sub>3</sub> (70 mL) E (Cs): 1 M HNO <sub>3</sub> (70 mL) Evaporation to dryness, dissolution in 0.3 HNO <sub>3</sub> (2 mL)	60-85 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS/MS with CRC (N <sub>2</sub> O, 0.7 mL min <sup>-1</sup> )	APEX-Q (NA)	NA	Isotopic dilution ( <sup>137</sup> Cs-137 present in the sample and measured by gamma-spectrometry before and after sample preparation)	MDL (0.3 M HNO <sub>3</sub> ): <sup>137</sup> Cs or <sup>135</sup> Cs: 1.8E-15 g mL <sup>-1</sup>	MDL (0.3 M HNO <sub>3</sub> ): <sup>137</sup> Cs or <sup>135</sup> Cs: 1.8 (5,800 <sup>-1</sup> for 137, 0.077 for 135)	3 days for a batch of 8 samples		CRM and soil samples collected from Denmark (135Cs/137Cs ratio: 2.08-2.68*), Sweden and Ukraine (135Cs/137Cs ratio: 0.65-0.71*)	[75]

ANNEXES

<sup>137</sup> Cs	2016	Soils, sediments	50 or 500 g (NA)	Acid leaching digestion SPE (AMP, 25 mg + AG50W-X8, 1.2 g)	NA	70-78 (NA, RM)	>750	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) MS (soil sample after digestion + purification) or MS/MS (soil samples after digestion step only) with CRC (He/Ne/O mixture, 0.65 mL min <sup>-1</sup> )	Aridus™-II sample introduction system that incorporate a low-flow fluoropolymer nebulizer (NA)	NA	External calibration + <sup>133</sup> Cs used as yield monitor	IDL (NA): 0.06 ppt (MS mode) 0.054 ppt (MS/MS mode)	IDL (NA): 60 (190,000 <sup>-1</sup> ) in MS, 54 (170,000 <sup>-1</sup> ) in MS/MS	NA	NA	2 soil CRM: NIST-435: 9.06±0.13 fg g <sup>-1</sup> (MS mode), 9.63±0.69 fg g <sup>-1</sup> (MS/MS mode) IAEA-375: 965±26 fg g <sup>-1</sup> (MS mode), 981±78 fg g <sup>-1</sup> (MS/MS mode) 9 proficiency test samples: 84.5±8.5 to 339±8 fg g <sup>-1</sup> (MS mode), 89.9±14.7 to 353±18 fg g <sup>-1</sup> (MS/MS mode) Soil samples from Qatar: 0.030 to 1.210 fg g <sup>-1</sup> (MS/MS mode)	[40]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2014	Sediment contaminated by aqueous discharges from a nuclear fuel reprocessing facility.	3 g (5 mL)	Acid leaching digestion SPE (homemade resin 0.02 M MacroLig 209R ligand impregnated onto Amberchrom CG-71 prefilter resin, 1.15 g)	P (Ba): sample in 3 M HNO <sub>3</sub> (5 mL) W (Ba): 3 M HNO <sub>3</sub> (5 mL) E (Cs): 0.05 M HNO <sub>3</sub> (7 mL) Regeneration of the resin for further reuse: 0.5 M HNO <sub>3</sub> (20 mL)	90 ± 6 (1st run, RM) 90 ± 7 (2nd run, RM)	<1	SF-ICP-MS (Thermo Element 2XR) Jet interface + X-skimmer cone	Ariidus II desolvating sample introduction system + self-aspirating C-flow nebulizer (100 µL min <sup>-1</sup> )	NA	NA	IDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 1 pg L <sup>-1</sup>	IDL (NA): <sup>135</sup> Cs: 1	<1 h resin preparation but separation time NA	NA	Sediment sample collected from the Ravenglass saltmarsh (Cumbria, UK) which has been contaminated with fissionogenic nuclides of Cs (135Cs and 137Cs) arising from authorized aqueous discharges from the Sellafield reprocessing site: 137Cs recoveries mentioned but activities unspecified	[80]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs, <sup>134</sup> Cs	2008	UOx fuel sample	25 g (NA) Injection volume: NA	Acid dissolution and filtration SPE (AG1X4, NA) Evaporation, re-dissolution	AG1X4: P (NA): NA E (Cs, Ba): 8 M HNO <sub>3</sub> (NA) Evaporation, resuspension in 0.5 M HNO <sub>3</sub> (NA)	NA	NA	MC-ICP-MS (Isoprobe, GV Instruments) CRC (N <sub>2</sub> O, 1.1 mL min <sup>-1</sup> ), Pt guard electrode between the torch and the load coil	PFA micro-concentric nebulizer (0.1 mL min <sup>-1</sup> ), quartz cyclonic spray chamber	NA	NA	NA	NA	NA	NA	UOx sample: 133Cs/135Cs ratio: 3.082±0.017 (n=20) 137Cs/135Cs ratio: 3.263±0.017 (n=20)	[90]
<sup>137</sup> Cs	2004	Fresh water, seawater	0.01-1 L	SPE (AMP, 25 mg + AG50W-X8, 1.2 g)	AMP: AMP cartridge connected to AG50W-X8 resin AMP + AG50W-X8 : P (Mo, P): NH <sub>4</sub> OH 0.54% (v/v) (10 mL) W (Mo, P): Milli-Q water (10 mL) E (Cs, Ba): 5 M HNO <sub>3</sub> (4 mL)	NA	2.5-250	ICP-Q-MS (Elan 5000, PerkinElmer Sciex)	NA (2.5 mL min <sup>-1</sup> )	NA	NA	IDL: <sup>137</sup> Cs: 50 ng L <sup>-1</sup> (standard in milli-Q water) or 1500 ng L <sup>-1</sup> (synthetic seawater)	IDL: <sup>135</sup> Cs: 50,000 (ultra-pure water) or 1,500,000 (synthetic seawater)	1 h for 8 samples (for 100 mL sample volume)	NA	Seawater and fresh water samples spiked at different concentrations (0.1 to 10000 ng L <sup>-1</sup> ) and 7 waters from freshwater systems from Canada and Russia: 5.50±0.14 to 97.5±2.7 ng L <sup>-1</sup>	[74]



Table S2. Extended form of Table 4.

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract)	Sample preparation method (nature and amount of sorbent)	Sample prep. Conditions (eluted elements indicated in brackets)	Recovery (%) ± uncertainty (number of repetition of sample preparation and/or analysis, pure, real or synthetic medium)	EF (V <sub>i</sub> /V <sub>f</sub> )	Analytical method (Model)	Analytical conditions	ICP-sample introduction system (sample uptake rate)	Acquisition parameters	Quantification method	Detection limit type (medium) Data from article	Detection limit type (medium) pg L <sup>-1</sup> or pg kg <sup>-2</sup> (mBq L <sup>-1</sup> or mBq kg <sup>-1</sup> ) Formatted data	Sample prep. Time	Counting time	Application * : <sup>137</sup> Cs measured by gamma spectrometry	Ref
<i>dsPE or SPE associated with SPE</i>																		
<sup>226</sup> Ra	2008	Seawater	300 mL	dSPE (self-prepared MnO <sub>2</sub> impregnated resin, 400 mg) SPE (AG50W-X8, NA) Evaporation, re-dissolution	MnO <sub>2</sub> : P (Pb, Bi, Ba, Sr): sample at pH 8, 60min sitring Collection of the resin with a syringe plugged with a filter, Syringe attached on AG50W-X8 column AG50W-X8: P (Bi): 1.5 M HCl/0.01 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3x1 mL) W (Mn, Pb, Bi, Sr): 4 M HCl (20 mL) E (Ra, Ba): 4 M HNO <sub>3</sub> (15 mL) Evaporation to almost dryness, resuspension in 2% HNO <sub>3</sub> (3x300 µL)	72-94 (NA, NA)	300	SF-ICP-MS (Element 2, Thermo)	Medium resolution R=4000	Low flow microconcentric nebulizer (self-aspirating mode, 100 µL min <sup>-1</sup> ), introduction system and spray chamber (SIS, Elemental scientific)	1.5 s sampling time 3 passes 3 runs	External calibration + internal standard : Rhodium (Rh) => for method optimization Isotopic dilution (Ra-228) => for real samples	MDL (NA): 0.084 fg/g (3.1 mBq kg <sup>-1</sup> )	MDL (NA): 0.084 (3.1 mBq)	1 day	2 h	2 water sample from Caspian Sea (coastal Azerbaijan): <63 fg kg <sup>-1</sup>	[59]
<sup>137</sup> Cs, <sup>138</sup> Cs	2021	Seawater	40-50 L	Acidification dSPE (AMP, 10 g) Evaporation, re-dissolution SPE (AMP-PAN, 2 mL cartridge + AG50W-X8, 10 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	AMP: P (NA): sample bubbled for 1 h, and left overnight W1 (NA): water (NA) Filtration through a filter W2 (NA): 0.01 M HNO <sub>3</sub> (20 mL) W3 (NA): water (20 mL) E (Cs): AMP mixed with 50 mL of water containing 8.8 g of Sr(OH) <sub>2</sub> Filtration of the extracted solution, evaporation, resuspension si 1 M HNO <sub>3</sub> (NA) AMP-PAN: P (NA): resuspension medium (NA) W1 (NA): 1 M HNO <sub>3</sub> (40 mL) W2 (NA): water (20 mL) W3 (NA): 0.1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (200 mL) E (Cs): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (10 mL) AG50W-X8: P (NA): Elution medium fro AMP-PAN W1 (NA): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (50 mL) W2 (NA): water (30 mL) W3 (NA): 0.48 M HNO <sub>3</sub> (200 mL) E (Cs): 0.48 M HNO <sub>3</sub> (100 mL) Evaporation, resuspension in 0.3 M HNO <sub>3</sub> (2 mL)	>60 (NA, RM)	25,000	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS mode with CRC (N <sub>2</sub> O, 0.75 mL min <sup>-1</sup> )	APEX-Q (0.1 mL min <sup>-1</sup> )	NA	<sup>133</sup> Cs or <sup>134</sup> Cs as yield monitor + internal standard: Indium (In-115) <sup>135</sup> Cs: 1.5E-16 g L <sup>-1</sup> (6.3 µBq m <sup>-3</sup> ) <sup>137</sup> Cs: 1.5E-16 g L <sup>-1</sup> (0.5 Bq m <sup>-3</sup> )	MDL (procedure blank): <sup>135</sup> Cs: 1.5E-4 (6.3E-6) <sup>137</sup> Cs: 1.5E-4 (0.5)	2 days (batch of 6 samples)		<sup>135</sup> Cs and <sup>137</sup> Cs/ <sup>137</sup> Cs of CRM IAEA-443, and in seawater samples from Roskilde Fjord, Danish straits, and Baltic Sea	[103]	
<sup>137</sup> Cs, <sup>138</sup> Cs	2021	Fish, mosses, mineral, human lung tissue, grass and spinach	0.03-17 g (50 mL)	(Acid leaching digestion) dSPE (AMP, 35 mg) SPE (Dowex 1-X8, 2 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 2 mL) Evaporation, re-dissolution	AMP: P (NA): sample in 1.6 M HNO <sub>3</sub> stirred for 1 h (50 mL) Filtration through a syringe filter E (Cs): 1.5 M NH <sub>3</sub> (10 mL) Dowex 1-X8: P (Cs): elution medium from syringe filter E (Cs): 1.5 M NH <sub>3</sub> (2x5 mL) P+E combined, evaporated to dryness,	8-99 (NA, RM)	25	ICP-QQQ-MS (Agilent 8900)	MS mode for elemental analysis MS/MS mode with CRC (He/N <sub>2</sub> O, 1/0.6 mL min <sup>-1</sup> ) for isotope ratios measurement	NA	See supporting information of the article for details in both modes	Mass bias correction with Eu	NA	NA	NA	NA	<sup>135</sup> Cs/ <sup>137</sup> Cs ratio in fish from Chernobyl exclusion zone, mosses from Fukushima, Trinitite from Trinity test site, human lung tissue from Vienna marked by nuclear	[104]

ANNEXES

						resuspension in 0.15 M NH <sub>3</sub> (10 mL)																weapon testings, CRM (grass and spinach)		
						AG50W-X8: P (NA): resuspension medium W1 (NA) : 0.15 M NH <sub>3</sub> (2x5 mL) W2 (NA): H <sub>2</sub> O (2x5 mL) E (Cs): 1.5 M HCl (6x5 mL)																		
						Evaporation to dryness, resuspension 2% HNO <sub>3</sub> (2 mL)																		
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2020	Liquid waste	0.03-0.3 mL	dSPE (Cs resin, 10-30 mg)	P (NA): sample without adjustment W (NA): 0.01 M HNO <sub>3</sub> (5 x 0.3 mL) Sorbent treated to perform laser ablation	78 (NA, RM)	/	LA-ICP-(CC)-Q-MS (Agilent 7700x)	Pre-ablation time: 30 s Laser duration: 60 s Washing time: 30 s Moving speed: 25 μm s <sup>-1</sup>	LA	0.1 s integration time 5 replicates	NA	NA: <sup>135</sup> Cs: 0.01 μg g <sup>-1</sup> (0.43 Bq g <sup>-1</sup> )	NA: <sup>137</sup> Cs: 10 <sup>7</sup> (430,000)	NA	NA							Radiocesium-containing liquid waste from the Japan Atomic Energy Agency: 135Cs/137Cs ratio (LA-ICP-MS): 0.41±0.02  135Cs/137Cs ratio (solution nebulization-ICP-MS): 0.41±0.03	
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2016	Soil, sediments from Fukushima	NA	Acid leaching digestion dSPE (AMP, 35 mg) SPE (AG50W-X8, 2 mL) Evaporation, re-dissolution	AMP: P (NA): sample diluted to 4 M HNO <sub>3</sub> stirred for 1 h Filtration through a syringe filter to retain the Cs-adsorbed AMP E (Cs): 4 M NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O (10 mL)  AG50W-X8: P (NA): elution medium from syringe filter W1 (Mo): 4 M NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O (40 mL) W2 (NA): H <sub>2</sub> O (10 mL) W3 (NA): 2 M HCl (2 mL) E (Cs and mostly traces of Mo, Ba, Sn and Sb): 2 M HCl (14 mL)  Evaporation to near dryness, dissolution in 4% HNO <sub>3</sub> (1.5 mL)	97 ± 4 (n=6, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS with CRC (N <sub>2</sub> O, 0.54 mL min <sup>-1</sup> )  MicroMist micro-uptake glass concentric nebulizer (0.8 mL min <sup>-1</sup> ), Scott-type double-pass spray chamber	NA	5 s integration time (m/z 135, 137)	NA	IDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 3.28 Bq kg <sup>-1</sup> <sup>135</sup> Cs: 2.59x10 <sup>-5</sup> Bq kg <sup>-1</sup>	IDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 1.02 <sup>2</sup> (3,280) <sup>135</sup> Cs: 0.608 <sup>2</sup> (0.0259)	NA	NA							4 soils and sediments CRM: 135Cs/137Cs ratio from 0.453* to 1.442*  7 soil samples collected near Fukushima accident: 135Cs/137Cs ratio from 0.341* to 0.351*	
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2016	Suspended particles from Fukushima a river, soils	1-2 g (>100 mL)	Acid leaching digestion dSPE (AMP, 40 mg) SPE (AGMP-1M, 2 mL cartridge + AG50W-X8, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	AMP: P (NA): sample in 2 M HNO <sub>3</sub> stirred for 1 h Filtration through a syringe filter E (Cs): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (6-10 mL)  AGMP-1M + AG50W-X8: 2 resins conditioned separately and then combined P (NA): elution medium from syringe filter (6-10 mL) AGMP-1M resin removed to pursue the procedure only on AG50W-X8 resin W1 (NA): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (10 mL) W2 (NA): H <sub>2</sub> O (10 mL) E (Cs): 1.5 M HCl (30 mL)  Evaporation to near dryness dissolution in 4% HNO <sub>3</sub> (2 mL)	>85 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS with CRC (N <sub>2</sub> O, 0.65 mL min <sup>-1</sup> )  Micromist nebulizer (NA)	NA	5 s integration time (m/z 135, 137)	<sup>133</sup> Cs as yield monitor	MDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 7 fg mL <sup>-1</sup> <sup>135</sup> Cs: 10 fg mL <sup>-1</sup>	MDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 7 (20,000) <sup>135</sup> Cs: 10 (0.4)	<4 h for extraction step	NA								Suspended particles of land water from Fukushima Prefecture: 135Cs/137Cs ratio from 0.329 to 0.391  137Cs: 23.4±0.7 to 152±1 Bq g <sup>-1</sup> 135Cs: 2.84±0.79 to 16.87±3.09 pBq g <sup>-1</sup>  Soil CRM IAEA-375 (Chernobyl): 135Cs/137Cs ratio from 0.480 to 0.571 135Cs: 0.52 to 0.61 pBq g <sup>-1</sup>

ANNEXES

<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs, <sup>138</sup> Cs	2016	Soils, sediments, plants	10-40 g (NA)	Drying, ashing, and acid leaching digestion dSPE (AMP, 40 mg) SPE (AGMP-1M, 2 mL cartridge + AG50W-X8, 10.5 mL cartridge + Sr-spec, 2 mL) Evaporation, re-dissolution	AMP: P (Na, Mg, K, Fe, Ca, Al, and Si): sample stirred for 1 h Filtration through a syringe filter E (Cs, Mo, Sn, Sb): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (6-10 mL) (decomposition of AMP)  AGMP-1M: P (Cs): Elution medium from AMP resin  AG50W-X8: P (NA): NH <sub>4</sub> OH solution passed through AGMP-1M resin W1 (NA): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (20 mL) W2 (NA): water (20 mL) W3 (NA): 1 M HNO <sub>3</sub> (75 mL) AG50W-X8 resin connected in series with Sr-spec resin E (Cs): 1 M HNO <sub>3</sub> (30 mL)  Evaporation, resuspension in 4% HNO <sub>3</sub> (2 mL)	92±3 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS mode with CRC (N <sub>2</sub> O, 0.5 mL min <sup>-1</sup> )	APEX-Q-ACM and Micromist nebulizer (0.3 mL min <sup>-1</sup> )	5 s integration time (m/z 135, 137)	<sup>137</sup> Cs used as yield monitor	MDL (operational blank): <sup>137</sup> Cs: 0.36 pg mL <sup>-1</sup> <sup>135</sup> Cs: 0.002 pg mL <sup>-1</sup> <sup>137</sup> Cs: 0.002 pg mL <sup>-1</sup> (0.006 Bq mL <sup>-1</sup> )	MDL (operational blank): <sup>137</sup> Cs: 360 <sup>135</sup> Cs: 2 (0.09) <sup>137</sup> Cs: 2 (6400')	NA	NA	7 CRM including soils, sediments, soybean, mushroom, spinach, and clover	[102]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2014	Soil, litter and lichen from Fukushima forests	2-10 g (>20 mL)	Acid leaching digestion dSPE (AMP, 35 mg) SPE (AGMP-1M, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	AMP: P (NA): sample diluted to 1.6 M HNO <sub>3</sub> stirred for 1 h Filtration through a syringe filter E (Cs): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (5 mL) (decomposition of AMP)  AGMP-1M: P (Mo, Sb, Sn): elution medium from AMP resin E (Cs, Ba): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (3 mL) Evaporation, resuspension in 0.15 M NH <sub>4</sub> OH (5 mL)  AG50W-X8: P (NA): resuspension medium W1 (NA): 0.15 M NH <sub>4</sub> OH (10 mL) W2 (NA): H <sub>2</sub> O (10 mL) E (Cs): 1.5 M HCl (30 mL)  Evaporation, resuspension in 4% HNO <sub>3</sub> (4 mL)	>95 (NA, RM)	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS with CRC (He (1 mL min <sup>-1</sup> ) / 20% N <sub>2</sub> O (3 mL min <sup>-1</sup> ))	Conical concentric nebulizer (0.3 mL min <sup>-1</sup> )	5 s integration time (m/z 135, 137)	<sup>137</sup> Cs used as yield monitor	MDL (operational blank): <sup>137</sup> Cs: 0.006 pg mL <sup>-1</sup> (40 mBq g <sup>-1</sup> )  <sup>137</sup> Cs: 0.01 pg mL <sup>-1</sup> (9E-4 mBq g <sup>-1</sup> )  /!\ error converting concentration in activity (factor 2)	MDL (operational blank): <sup>137</sup> Cs: 6 (20,000) <sup>135</sup> Cs: 10 (0.4)	<1 day	NA	Litter, lichen and soil samples from Fukushima accident: 135Cs/137Cs ratio from 0.355±0.020* to 0.375±0.024* (soils) and from 0.333±0.007* to 0.343±0.009* (litters and lichens) 135Cs: 1.25±0.07 to 1.33±0.10 pg g <sup>-1</sup> (soils), 1.01±0.07 to 488±3 pg g <sup>-1</sup> (litters and lichens)  Soil CRM (IAEA 375): 135Cs/137Cs ratio : from 0.50±0.05* to 0.589±0.056* 135Cs: 0.54±0.04 to 0.58±0.05 pg g <sup>-1</sup>	[37]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2014	Soil, litter and lichen from Fukushima	2-4 g (>20 mL)	Acid leaching digestion dSPE (AMP, 35 mg) SPE (AGMP-1M, NA) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	AMP: P (NA): sample diluted to 1.6 M HNO <sub>3</sub> sired for 1 h Filtration through a syringe filter E (Cs): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (5 mL) (decomposition of AMP)  AGMP-1M: P (NA): elution medium from AMP resin E (Cs): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (3 mL) Evaporation, resuspension in 0.15 M NH <sub>4</sub> OH (5 mL)  AG50W-X8: P (NA): resuspension medium W1 (NA): 0.15 M NH <sub>4</sub> OH (10 mL) W2 (NA): H <sub>2</sub> O (10 mL) E (Cs): 1.5 M HCl (30 mL)  Evaporation, resuspension in 4% HNO <sub>3</sub> (4 mL)	NA	NA	ICP-QQQ-MS (Agilent 8800)	MS/MS with CRC (He (1 mL min <sup>-1</sup> ) / N <sub>2</sub> O (0.6 mL min <sup>-1</sup> ))	NA	NA	<sup>137</sup> Cs used as yield monitor	NA	NA	NA	NA	Litter, lichen and soil samples from Fukushima accident: 135Cs/137Cs ratio from 0.333±0.0070* to 0.343±0.009* (litters and lichens) and 0.375±0.024* (soil)  Soil CRM (IAEA-375): 135Cs/137Cs ratio: 0.517±0.045*	[36]

<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2014	Sediments	5 g (NA)	Borate fusion dSPE (AMP loaded onto silica gel, NA) SPE (AG50W-X8, NA + Sr-spec, NA)	AMP: P (NA): sample 1-4 M HNO <sub>3</sub> stirred for 1 h Filtration through a syringe filter E (Cs): 4 M NH <sub>4</sub> OH (NA) AG50W-X8: P (NA): Elution media from syringe filter W1 (NA): H <sub>2</sub> O (30 mL) E (Ba, Cs): 1 M HNO <sub>3</sub> (NA) Sr-spec: NA	>85 with only AMP + AG50W-X8 resins (NA, RM)	NA	SF-ICP-MS (Thermo Element 2XR)	NA	C-flow nebulizer (100 µL/min), Aridus II desolvating sample introduction system + Jet interface	NA	NA	IDL (radioactive standard solution): <sup>137</sup> Cs: 0.05 ng L <sup>-1</sup> (160 mBq kg <sup>-1</sup> ) <sup>135</sup> Cs: 0.05 ng L <sup>-1</sup> (2.1E-3 mBq L <sup>-1</sup> ) /I, error converting concentration in activity (factor 1000)	IDL (radioactive standard solution): <sup>137</sup> Cs: 50 (160,000') <sup>135</sup> Cs: 50 (2')	NA	NA	<sup>137</sup> Cs standard solution (AEA Technology QSA) with a Ba concentration of ~ 5 mg L <sup>-1</sup> ; <sup>135</sup> Cs/ <sup>137</sup> Cs ratio: 0.97±0.05 (n = 8)	[101]	
<b>Precipitation/co-precipitation associated with SPE</b>																			
<sup>226</sup> Ra	2021	Seawater	1 L	Co-precipitation (MnO <sub>2</sub> ) Precipitate dissolution, evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 10 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 0.5 mL) Evaporation, re-dissolution	AG50W-X8: P(Mn): 3 M HCl resuspension medium following co-precipitation (20 mL) W(Mn, Ca, Sr): 3 M HCl (60 mL) E(Ba, Ra): 3 M HNO <sub>3</sub> (30 mL) Evaporation, resuspension in 0.5 mL of 3 M HNO <sub>3</sub> Sr-spec: P(NA) : resuspension medium (0.5 mL) E(Ra): 3 M HNO <sub>3</sub> (2.5 mL) Evaporation, resuspension in 1 mL of 1 M HNO <sub>3</sub>	90-100 (n=3, RM)	1	SF-ICP-MS (Element2, Thermo Fisher Scientific)	"Intermediate resolution" R=2000	APEX-IR (NA)	Depend on the operational analysis mode: full peak scan or peak hopping ratio	Isotopic dilution (Ra-228)	IDL (seawater free of <sup>226</sup> Ra or MilliQ water treated as sample): 0.033 fg g <sup>-1</sup>	IDL (seawater free of <sup>226</sup> Ra or MilliQ water): 33 (1,200')	~ 3 days	NA	20 min	Natural seawater samples from different locations (North Sea and central Arctic) that have been measured with other techniques	[95]
<sup>226</sup> Ra	2011	Seawater	120-500 mL	Co-precipitation (NaCO <sub>3</sub> ) SPE (AG1-X8, 2 mL + AG50W-X8 x2, 2 mL + Sr-spec, 150 µL) Evaporation, re-dissolution	NA	NA	NA	MC-ICP-MS (Nu Instruments)	NA	DSN-100 desolvation nebulizer system (60 µL min <sup>-1</sup> )	80 integrations of 800 s	Isotopic dilution (Ra-228)	MDL (NA): 0.2 fg	MDL (NA): 0.2 fg	NA	20 min	Several seawater samples from Southampton Dock seawater at the National Oceanography Centre: 37±2-63±3 fg L <sup>-1</sup>	[106]	
<sup>226</sup> Ra	2011	Urine	500 mL	Co-precipitation (MnO <sub>2</sub> ) re-dissolution SPE (AG50W-X8, 3 mL)	Resuspension of the precipitate in 9 M HCl AG50W-X8 P (NA): sample in 9 M HCl W1 (NA): 0.01 M EDTA (20 mL) W2 (NA): 1 M HCl (30 mL) E1 (Ra): 6 M HCl (16 mL) E2 (Ra): 4 M HNO <sub>3</sub> (14 mL)	76 ± 5 (n=6, RM)	17	ICP-Q-MS (Thermo Elemental X Series)	NA	Burgener Miramist nebulizer (100 µL min <sup>-1</sup> ), Quartz impact bead spray chamber	NA	External calibration	IDL (6 urine samples of unexposed people): 17.5 mBq L <sup>-1</sup> MDL (6 urine samples of unexposed people): 6.3 mBq L <sup>-1</sup>	IDL (6 urine samples of unexposed people): 0.479' (17.5) MDL (6 urine samples of unexposed people): 0.17' (6.3)	≈ 2 days for a 4 samples batch	NA	6 urine samples collected from unexposed workers of ENEA Research Casaccia site (Switzerland) and spiked with (8.6±0.09) pg: mean value measured (6.5±0.81) pg	[107]	
<sup>226</sup> Ra	2011	Seawater	110-250 mL	Co-precipitation (MnO <sub>2</sub> ) Resuspension, evaporation, resuspension SPE (AG50W-X8 x2, 2 mL cartridge + Sr-spec, 150 µL cartridge + AG1-X8, 2 mL)	NA	91 ± 0.1 (n=3, PM)	NA	MC-ICP-MS (Thermo Finnigan Neptune)	NA	Cetac Aridus II™ desolvating system, low flow Teflon PFA microconcentric nebulizer (50-60 µL min <sup>-1</sup> )	4 s integration time 25 cycles	Isotopic dilution (Ra-228)	IDL (blank): 0.091 fg g <sup>-1</sup>	IDL (blank): 0.091 (3.3')	NA	NA	8 seawater samples collected at different depth in the North-West Pacific ocean: 70.6-180.3 fg kg <sup>-1</sup>	[108]	

ANNEXES

<sup>226</sup> Ra	2010	Geothermal water, Sediments	5 L 0.5 g (20 mL)	SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution Microwave digestion Co-precipitation (PbSO <sub>4</sub> ) SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, addition of concentrated acids, evaporation, re-dissolution	P (in batch) (NA): Sample at pH 1-2 Resin loaded in cartridge W1 (NA): 0.01 M EDTA (50 mL) W2 (Mg, Ca, Fe): 1.5 M ammonium acetate (50 mL) W3 (NA): 0.3 M HCl (50 mL) W4 (NA): 3 M HCl (15 mL) E1 (Ra, Ba): 6 M HCl (50 mL) E2 (Ra, Ba): 4 M HNO <sub>3</sub> (50 mL)  Evaporation, acid treatment (HNO <sub>3</sub> and HClO <sub>4</sub> ) to destroy remaining organic matter, evaporation, resuspension (5 mL 2% HNO <sub>3</sub> )  P (in batch): sample in 0.1 M EDTA at pH 4.5-5 Same as above	61-86 (NA, RM)	1,000 4	ICP-Q-MS (Xseries II, Thermo)	/	Meinhard pneumatic concentric nebulizer (1 mL min <sup>-1</sup> ), quartz single-pass conical impact bead spray chamber, ion extraction system (interface Xs)	300 ms dwell time 10 sweeps 3 runs 30 s acquisition time	External calibration + yield tracer Ba-133	IDL (2% HNO <sub>3</sub> containing dissolved residues from the cation exchange procedure): 20.6 mBq L <sup>-1</sup> (0.558 pg L <sup>-1</sup> )	IDL (2% HNO <sub>3</sub> containing dissolved residues from the cation exchange procedure): 0.558 (20.6)	NA	NA	2 sediments CRM (12.23±1.36 and 29.07±2.67 mBq g <sup>-1</sup> ), 11 geothermal water (6.17±0.52-55.05±2.17 mBq L <sup>-1</sup> ) and 4 sediments samples (226.1±14.5-382.2±18.8 mBq L <sup>-1</sup> ) from Beitou Hot Spring Area (Taiwan)	[88]
<sup>226</sup> Ra, <sup>228</sup> Ra	2010	Natural water Saline water	60 L 2-4 L	Co-precipitation (MnO <sub>2</sub> ) SPE (AG50W-X8, 2.5 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (AG50W-X8, 1 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1.5 mL) Evaporation, re-dissolution SPE (Sr-spec, 1.5 mL) Evaporation, re-dissolution	1 <sup>st</sup> AG50W-X8: P (NA): 3 M HCl (5-10 mL) W (NA): 3 M HCl (10 mL) E (NA): 5 M HNO <sub>3</sub> (8 mL)  2 <sup>nd</sup> AG50W-X8: P (NA): 3 M HCl (2 mL) W (NA): 3 M HCl (7 mL) E (NA): 6 M HCl (7 mL)  Sr-spec (columns 3 and 4): P (NA): 3 M HNO <sub>3</sub> (1 mL) W (NA): 3 M HNO <sub>3</sub> (1 mL) E (NA): 3 M HNO <sub>3</sub> (2.5 mL)	90 (NA, SM)	20,000 1,300	MC-ICP-MS (Nu Instrument)	Low resolution R=300	DSN-100 desolvation nebulizer system with PFA nebulizer (50 µL min <sup>-1</sup> )	10 cycles of 10 s	External calibration	IDL (standards and natural water): 0.05 pg L <sup>-1</sup>	IDL (standards and natural water): 0.05 (1.8)	NA	NA	226Ra Water from Kinneret lake in Israel (160±20 fg L <sup>-1</sup> , n=9), saline springs water (3200±200 fg L <sup>-1</sup> , n=4)  228Ra Water from Kinneret lake in Israel (0.10±0.01 fg L <sup>-1</sup> , n=9), saline springs water (1.8±0.1 fg L <sup>-1</sup> , n=4)	[109]
<sup>226</sup> Ra	2005	Mineral water, groundwater	200 mL	Co-precipitation (self-prepared MnO <sub>2</sub> filter) SPE (Sr-spec, NA)	Sr-spec: P (NA): sample in 3 M HNO <sub>3</sub> (15 mL) E (Cs): 3 M HNO <sub>3</sub> (3 mL)  Dilution	69 ± 8-72 ± 6 (n=9, RM)	10	SF-ICP-MS (Thermo Element)	Low resolution R=300	PFA-100 microflow nebulizer (0.18 mL min <sup>-1</sup> )	100 passes 7 runs	External calibration	IDL (Ra-226 standard in MilliQ water): 220 fg L <sup>-1</sup>	IDL ( <sup>226</sup> Ra standard in MilliQ water): 0.220 (8.04)	NA	NA	9 mineral waters (<0.02-14.2±0.9 fg mL <sup>-1</sup> ), 4 gound waters (0.9±0.3-4.8±0.8 fg mL <sup>-1</sup> ), 1 tap water (<0.02 fg mL <sup>-1</sup> )	[110]
<sup>226</sup> Ra	1999	Groundwater, soil	4 L 1 g (> 21 mL)	SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, re-dissolution Microwave digestion Evaporation, acid treatment, evaporation, re-dissolution, filtration Co-precipitation (PbSO <sub>4</sub> ) SPE (AG50W-X12, 10 g) Evaporation, re-dissolution	Water sample acidified, yield tracer <sup>138</sup> Ba added AG50W-X12: P (in batch) (NA): sample stirred for 3h Resin loaded in column W1: 0.01 M EDTA (50 mL) W2 (Ca, Mg, Sr): 1.5 M ammonium acetate (50 mL) W3 (NA): 0.3 M HCl (50 mL) W4 (NA): 3 M HCl (15 mL) E1 (Ra, Ba): 6 M HCl (50 mL) E2 (Ra, Ba): 4 M HNO <sub>3</sub> (50 mL)  Evaporation, resuspension in 1% HNO <sub>3</sub> (4.5 mL)  Yield tracer added before microwave digestion Microwave digestion Evaporation, resuspension in a mixture HClO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> , evaporation, resuspension in 4 M HCl, filtration Precipitation with Pb Precipitate resuspended in 0.1 M EDTA (20 mL) and 5 M ammonium acetate (1 mL), pH 5 AG50W-X12: Same protocol as above Evaporation, resuspension	86-92, RSD <8% (NA, RM)	889: water 5: soil	HR-ICP-MS (Plasma Trace 2, Micromass)	NA	Ultrasonic nebulizer U-5000 (0.6 mL min <sup>-1</sup> )	250 ms dwell time 3 scans	External calibration + <sup>138</sup> Ba used as yield tracer	NA: 0.19 mBq L <sup>-1</sup> : groundwater 0.75 Bq kg <sup>-1</sup> : soil	NA: Groundwater: 0.0052 (0.19) Soil: 21 (750)	NA	NA	3 min  11 groundwaters collected from Taeduk science complex in Taejon (Korea) (3.78±0.262-22.5±4.14 mBq L <sup>-1</sup> ), 6 soil samples (localisation NA) (86±3-373±9 Bq kg <sup>-1</sup> )	[89]

ANNEXES

<sup>226</sup> Ra	2004	Seawater	120 mL	<p>Co-precipitation (NaCO<sub>3</sub>) SPE (AG1-X8, 2 mL + AG50W-X8 x2, 2 mL + Sr-spec, 150 µL) Evaporation, re-dissolution</p>	<p>Co-precipitation: 1 M NaCO<sub>3</sub>, pH 12 to precipitate Ra and Ba with CaCO<sub>3</sub></p> <p>AG1-X8: P (NA): sample in 7 M HNO<sub>3</sub> (3 mL) E (NA): 7 M HNO<sub>3</sub> (2 mL) + other elution steps to recover Th and U</p> <p>AG50W-X8: P (NA): 3 M HCl (2 mL) W1 (NA): 3 M HCl (3x1 mL) W2 (NA): 3 M HCl (7 mL) E (NA): 4 M HNO<sub>3</sub> (2x6 mL)</p> <p>AG50W-X8: P (NA): 3 M HCl (0.5 mL) W1 (NA): 3 M HCl (4x 0.5mL) W2 (NA): 3 M HCl (12 mL) E (NA): 7.5 M HNO<sub>3</sub> (10 mL)</p> <p>Sr-spec: P (NA): 3 M HNO<sub>3</sub> (50 µL) W1 (NA): 3 M HNO<sub>3</sub> (2x50 µL) W2 (NA): 3 M HNO<sub>3</sub> (125 µL) E1 (NA): 3 M HNO<sub>3</sub> (500 µL) E2 (NA): 0.5 M HNO<sub>3</sub> (1200 µL)</p>	90 only for co-precipitation step (NA, RM)	400	MC-ICP-MS (Nu Instruments)	Low resolution R=400	Cetac Aridus MicroConcentric nebulizer (MCN, 60 µL min <sup>-1</sup> )	NA	Isotopic dilution (Ra-228)	IDL (NA): 1 pg L <sup>-1</sup>	IDL (NA): 1 (37')	NA	5 min	<p>Seawater samples from 3 water column profiles collected from the Ross sea region (Antarctica): 0.36±0.02-0.42±0.02 fmol kg<sup>-1</sup></p>	[111]
<sup>137</sup> Cs, <sup>139</sup> Cs, <sup>138</sup> Cs	1998	Waste tank supernates, sludges	NA	<p>Microwave digestion or acid leaching digestion Ba(OH)<sub>2</sub> precipitation (NH<sub>4</sub>OH)</p>	<p>Ba(OH)<sub>2</sub> precipitated by adding concentrated ammonium hydroxide to the digested samples and removal of the precipitate by centrifugation</p>	NA	NA	ICP-Q-MS (VG Elemental Plasma Quad II Plus Turbo)	/	Meinhard concentric nebulizer (1 mL min <sup>-1</sup> )	60 min sample acquisition time	NA	<p>IDL (NA): <sup>135</sup>Cs: 0.67 Bq L<sup>-1</sup> <sup>137</sup>Cs: 0.02 µg L<sup>-1</sup></p>	<p>IDL (NA): <sup>135</sup>Cs: 16,000' (670) <sup>137</sup>Cs: 20,000</p>	NA	NA	<p>2 sludge samples and waste tank supernate sample 135Cs: &lt;0.02-0.172 137Cs: 0.171-0.264 Total Cs: 0.777-1.41</p>	[112]

(units unspecified)

Table S3. Extended form of Table 5.

Radionuclide and/or natural isotope	Date	Sample	Crude sample amount (volume of extract) and/or volume injected in LC or CE	Sample preparation method (nature and amount of sorbent)	Sample prep. Conditions (eluted elements indicated in brackets)	Separation method and conditions	Separation - ICP-MS hyphenation	ICP-MS: model, sample introduction system, and analytical conditions	Acquisition parameters	Quantification method	Detection limit type (medium) Data from article	Detection limit type (medium) pg L <sup>-1</sup> or pg kg <sup>-1</sup> (mBq L <sup>-1</sup> or mBq kg <sup>-1</sup> ) Formatted data	Sample prep. Time	Counting time	Application	Ref
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2014	Spent nuclear fuel storage	1 mL injection volume	/	/	LC (CS5A, 4 x 250 mm, mobile phase: 0.1 M oxalic acid, pH 4.8)	On-line	ICP-Q-MS (Agilent 7500), MicroMist concentric nebulizer (flow-rate NA), Scott type spray chamber	Acquisition points per mass: 3 Integration time per acquisition point: 0.1 s	External calibration	MDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 0.058 ppb <sup>135</sup> Cs: 0.043 ppb	MDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 58,000 (190,000,000) <sup>135</sup> Cs: 43,000 (1,800)	/	15 min	Sample from spent nuclear fuel storage: 135Cs: 1.45±0.031 ppb (n=3) 137Cs: 5.52±0.12 ppb (n=3)	[135]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs, <sup>134</sup> Cs	2009	Ground water spiked with <sup>137</sup> Cs	NA	/	/	LC (CG3 IonPac 4 x 50 mm, mobile phase: 0.2% HNO <sub>3</sub> )	On-line	ICP-Q-MS (PQ-Excell, VG Elemental), APEX-IR (0.4-0.5 mL min <sup>-1</sup> ) + S-option interface	1 point/mass Dwell time: 50 ms Total number of sweeps: 200	<sup>137</sup> Cs used as chromatographic marker and tracer for the radio-caesium isotopes	MDL (standard): <sup>137</sup> Cs: 0.9 fg mL <sup>-1</sup> (0.0027 Bq mL <sup>-1</sup> ) <sup>135</sup> Cs: 2 fg/mL (0.1 µBq mL <sup>-1</sup> ) <sup>134</sup> Cs: 7.1 fg mL <sup>-1</sup>	MDL (standard): <sup>137</sup> Cs: 0.9 (2,700) <sup>135</sup> Cs: 2 (0.1) <sup>134</sup> Cs: 7.1	/	< 30min	Ground water sample collected from Hanford site spiked with 8 fg of <sup>137</sup> Cs: 135/137Cs ratio: 0.76±0.17 (n=3 runs) 137Cs: 8.12±0.64 fg (n=3 runs) 135Cs: 6.12±0.93 fg (n=3 runs)	[136]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2009	Nuclear fuel: uranium oxide (UO <sub>2</sub> ) or mixed oxide of uranium and plutonium (MOX)	NA	SPE (AG1X4, NA) Evaporation, re-dissolution	AG1X4: NA Evaporation, re-dissolution in 0.01 M HNO <sub>3</sub>	LC-UV/LSC (SCX, 4.6 x 250 mm, mobile phase: HMB, pH 3.8, post column derivatization)	Off-line	MC-ICP-MS (Isoprobe, GV Instruments), PFA microconcentric nebulizer (0.1 mL min <sup>-1</sup> ), quartz cyclonic spray chamber  CRC (Ar, NA), Pt guard electrode between the torch and the load coil, resolution NA	NA	Double isotope dilution technique for the determination of <sup>135</sup> Cs/ <sup>238</sup> U in MOX sample ( <sup>133</sup> Cs/ <sup>235</sup> U spike solution)	NA	NA	NA	NA	MOX sample: 133Cs/135Cs ratio: 1.423±0.002 (n=10) 134Cs/135Cs ratio: 0.0304±0.0002 (n=10) 137Cs/135Cs ratio: 1.393±0.001 (n=10)  UOX sample: 133Cs/135Cs ratio: 2.347±0.005 (n=8) 134Cs/135Cs ratio: 0.0922±0.0008 (n=8) 137Cs/135Cs ratio: 2.563±0.003 (n=8)  IAEA-375 CRM: 137Cs: 4.9±0.5 Bq g <sup>-1</sup> (n=3) 135Cs/137Cs: 0.50±0.05 (n=3)  4 soil samples from Chernobyl exclusion zone collected in 1989: 137Cs: from 8.4 (n=1) to 56.8±5.0 (n=4) Bq g <sup>-1</sup> 135Cs/137Cs ratio: from 0.446±0.005 (n=4) to 0.484±0.007 (n=4)	[134]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs	2008	Soil and sediment	1 g (100 mL) Injection volume: NA	Borate fusion dSPE (AMP, 25 mg) SPE (AG-MP, 2 mL cartridge) Evaporation, re-dissolution	AMP: P (NA): sample in 1.6 M HNO <sub>3</sub> (~100 mL) stirred for 1 h Filtration through a syringe filter E (Cs, Mo, P): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (3 mL)  AG-MP: P (NA): elution medium from AMP resin E (Cs): 1.5 M NH <sub>4</sub> OH (2 mL)  Evaporation, re-dissolution in 0.15 M NH <sub>4</sub> OH (2 mL)	LC (CS12A, 3 x 150 mm, mobile phase: 30 mmol HNO <sub>3</sub> )	On-line	ICP-(CC)-Q-MS (Elan DRC II, Perkin Elmer Sciex), APEX-Q desolvating sample introduction system + PFA nebulizer (1 mL min <sup>-1</sup> )  CRC (CH <sub>2</sub> Cl, NA)	NA	<sup>137</sup> Cs used as yield monitor	IDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 0.09 ng L <sup>-1</sup>	IDL (NA): <sup>137</sup> Cs: 90 (300,000)	NA	NA	Sludge sample collected from a nuclear waste storage facility near Chalk river (Canada): 137Cs: 2.4±0.8 Bq g <sup>-1</sup> (n=4) 135Cs/137Cs ratio: 1.104±0.045 (n=4)  Sediments from different sites of the Ottawa river: 137Cs: 11.0 to 213 Bq g <sup>-1</sup> 135Cs/137Cs ratio: 0.41 to 1.77	[133]
<sup>137</sup> Cs, <sup>135</sup> Cs, <sup>134</sup> Cs, <sup>133</sup> Cs	2008	Nuclear sample from PUREX process, leachate from MOX fuels	NA	/	/	CE (Electrolyte: 15 mM phosphate, pH 2.5, 1% HNO <sub>3</sub> )	On-line	ICP-Q-MS (Elan 5000, PerkinElmer Sciex) or SF-ICP-MS (Element 2, Thermo Finnigan), interface CETAC CEI-100 between CE and ICP (self-aspiration, ~7 µL min <sup>-1</sup> )	NA	NA	MDL (NA): Cs: 6 ng mL <sup>-1</sup> (CE-ICP-Q-MS), 4 pg mL <sup>-1</sup> (CE-SF-ICP-MS)	MDL (NA): Cs: 6E6 (CE-ICP-Q-MS), 4E3 (CE-SF-ICP-MS)	/	6 min	Nuclear sample from PUREX process (CE-SF-ICP-MS, n=3): 133Cs: 87.5±2.7 µg mL <sup>-1</sup> 134Cs: 1.2±0.2 µg mL <sup>-1</sup> 135Cs: 11.2±1.0 µg mL <sup>-1</sup> 137Cs: 29.1±1.5 µg mL <sup>-1</sup> 134Cs/137Cs ratio: 0.041±0.009 135Cs/137Cs ratio: 0.385±0.057	[140]

## ANNEXES

$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{134}\text{Cs}$	2008	UOx fuel	25 g injection volume: NA	Acid dissolution and filtration SPE (AG1X4, NA) Evaporation, re- dissolution	AG1X4: P (NA): NA E (Cs, Ba): 8 M $\text{HNO}_3$ (NA)  Evaporation, re- dissolution in 0.5 M $\text{HNO}_3$ (NA)	LC-UV/LSC (SCX, 4.6 x 250 mm, mobile phase: 0.138 M HMB, pH 3.8 (A), 0.3 M HMB, pH 4.5 (B), gradient mode post column derivatization)	Off-line	MC-ICP-MS (Isoprobe, GV Instruments), PFA micro-concentric nebulizer (0.1 mL min <sup>-1</sup> ), quartz cyclonic spray chamber  CRC (N <sub>2</sub> O, 1.1 mL min <sup>-1</sup> ), Pt guard electrode between the torch and the load coil, resolution NA	NA	NA	NA	NA	NA	18 min retention time of Cs in LC	UOx sample: 133Cs/135Cs ratio: 3.079±0.009 (n=11) 137Cs/135Cs ratio: 3.255±0.010 (n=11)	[90]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{134}\text{Cs}$	1999	Irradiated spent fuel	30 g (NA) 200 µL injection volume	Acid dissolution and dilution	/	LC (CG5 and CS5, NA, mobile phase: 1 M $\text{HNO}_3$ (for CS5 column))	On-line	ICP-Q-MS (Elan 5000, PerkinElmer Sciex), NA	NA	Isotopic dilution with $^{138}\text{Cs}$	MDL (blank): Total Cs: 16 pg g <sup>-1</sup>	MDL (blank): Total Cs: 16,000	/	500 s for the separation	Spent fuel sample: 133Cs/137Cs ratio: 0.85841 (n=7, 0.15% RSD) 134Cs/137Cs ratio: 0.03522 (n=7, 1.27% RSD) 135Cs/137Cs ratio: 0.30482 (n=7, 0.65% RSD)	[138]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	1996	Spent nuclear fuel (UO <sub>2</sub> and MOX)	30 g (NA) injection volume: NA	Acid dissolution and dilution	/	LC (CG10 and CS10, NA, mobile phase: 1 M $\text{HNO}_3$ )	On-line	ICP-Q-MS (Elan 5000, Perkin-Elmer Sciex), Cross-flow nebulizer (NA), Scott-type double- pass spray chamber	1 point per u 0.1 s integration time per point 2.5 s per scan	Isotopic dilution with $^{138}\text{Cs}$ + internal standard: Terbium (Tb)	NA	NA	NA	NA	Uranium oxide spent fuel samples (atoms x 10 <sup>16</sup> g <sup>-1</sup> ): 133Cs: 5.56-6.08 134Cs: 0.34-0.36 135Cs: 2.07-2.17 137Cs: 6.48-6.77  Mixed oxide spent fuel samples (atoms x 10 <sup>16</sup> g <sup>-1</sup> ): 133Cs: 8.81-8.90 134Cs: 0.28-0.31 135Cs: 5.12-5.25 137Cs: 8.98-9.10	[137]
$^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}$ , $^{134}\text{Cs}$ , $^{133}\text{Cs}$	1995	Spent nuclear fuel	200 µL injection volume	/	/	LC (CG3 and CS3, NA, mobile phase: 1 M $\text{HNO}_3$ )	On-line	ICP-Q-MS (Elan 5000, PerkinElmer Sciex), Cross-flow nebulizer (NA), Scott-type double- pass spray chamber	NA	NA	NA	NA	/	NA	No	[139]



## **Annexe 2 : Protocole de synthèse et de préparation des premiers IIP synthétisés**

Certains des réactifs utilisés pour les synthèses ont nécessité une étape de purification par distillation afin d'éliminer l'inhibiteur présent dans le produit commercial. Les protocoles de purification sont décrits en Annexe 3. Suite au calcul des quantités requises pour chacun des réactifs, les synthèses ont été effectuées selon le protocole décrit ci-après :

### **Synthèse des couples IIP/NIP :**

Les NIP ont été synthétisés selon les mêmes conditions de synthèse mais sans introduire d'ions empreintes.

- Mélange de l'ion empreinte, du/des monomère(s) et du solvant.
- Le tube est fermé et laissé sous agitation magnétique entre 2 h et 24 h selon l'ion empreinte, jusqu'à solubilisation complète du sel.
- Ajout de l'agent réticulant. Dans le cas des Cs(I)-IIP, l'introduction de l'agent réticulant conduit à la formation d'un précipité. L'ajout d'un volume additionnel de solvant est alors nécessaire pour retrouver une solubilisation complète des réactifs.
- La solution est transvasée dans un autre tube contenant l'initiateur de polymérisation et dégazée sous flux d'azote pendant 10 min (N.B. En raison de la température de solidification du DMSO, le dégazage n'est pas effectué sur glace).
- Le tube est scellé et placé dans un bain thermostaté à 60°C pendant 24 h (polymérisation thermique).

### **Préparation des IIP pour leur caractérisation en SPE :**

Les NIP ont subi les mêmes étapes post-synthèse que leur IIP respectif, y compris l'étape d'élimination des ions empreintes.

- Les blocs de polymères obtenus sont broyés (broyeur MM 301, 30 Hz, Retsch®, Eragny sur Oise, France).
- Les particules sont lavées avec 20 mL d'HCl ou d'HNO<sub>3</sub> 3 M pendant 20 h pour éliminer les ions empreintes. Les solutions d'élimination sont récupérées par filtration avec une unité de filtration

en verre Millipore munie d'une membrane d'ester de cellulose MF-Millipore® (47 mm de diamètre, 1,2 µm de pores, Merck), puis diluées et dosées en ICP-MS afin de quantifier la quantité d'ions empreintes éliminée (**Tableau S4**).

- Neutralisation du pH avec de l'eau ultrapure.
- Séchage des particules de polymères à l'étuve (50°C).
- Tamisage (tamiseuse automatique AS 200 à 9 mm g<sup>-1</sup>, Retsch®, Eragny sur Oise, France; et/ou tamisage manuel) afin d'obtenir des particules de granulométrie comprise entre 25 et 36 µm.
- Sédimentation dans 20 mL d'un mélange MeOH/eau (80/20, v/v) (8 cycles d'une heure).
- Séchage à l'étuve (50°C)
- Introduction de 30 mg de polymères dans une cartouche en polypropylène de 1 mL (Merck), entre deux frittés en polyéthylène (porosité : 20 µm, Merck), pour une caractérisation en SPE.

**Tableau S4.** Résultats de l'élimination des ions empreintes pour les premiers Cs(I)-IIP et Ba(II)-IIP synthétisés.

Nom IIP		Cs-MED		Cs-MEAD		Cs-MHED		Cs-MHEAD		Ba-MED		Ba-MEAD		Ba-MHED		Ba-MHEAD	
Quantité de Ba(II) dans la solution d'élimination et son pourcentage par rapport à la quantité initiale de Ba(II) utilisée pour la synthèse du polymère		n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%
Nature de la solution d'élimination		HCl 3 M		HCl 3 M		HCl 3 M		HCl 3 M		HCl 3 M		HNO <sub>3</sub> 3 M		HCl 3 M		HNO <sub>3</sub> 3 M	
IIP	Cycle 1	0,413	83	0,417	83	0,426	85	0,398	80	0,427	85	0,458	92	0,418	84	0,457	91
	Cycle 2	0,109	22	0,167	33	0,086	17	0,103	21	0,106	21	0,061	12	0,081	16	0,083	17
	<b>TOTAL</b>	0,525	<b>105</b>	0,584	<b>117</b>	0,512	<b>102</b>	0,502	<b>100</b>	0,533	<b>107</b>	0,519	<b>104</b>	0,499	<b>100</b>	0,541	<b>108</b>
NIP	Cycle 1	0,003		0,002		0,002		0,000		0,001		0,000		0,001		0,000	
	Cycle 2	0,001		0,000		0,003		0,000		0,003		0,000		0,001		0,000	
	<b>TOTAL</b>	0,004		0,002		0,005		0,000		0,004		0,000		0,001		0,000	

## Annexe 3 : Purification des réactifs de synthèse des IIP

### Acide méthacrylique (MAA)

L'acide méthacrylique ( $T_{eb}(P_{atm})$ : 163°C) a été distillé sous vide afin d'éliminer l'inhibiteur présent dans le produit commercial (250 ppm de monométhyléther d'hydroquinone ( $T_{eb}(P_{atm})$ : 243°C)). La température de distillation ne doit pas dépasser 100-130°C pour éviter tout risque de polymérisation spontanée [273]. Le MAA distillé a été aliquoté dans un sac à gant, sous atmosphère inerte (azote  $N_2$ ).

### 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)

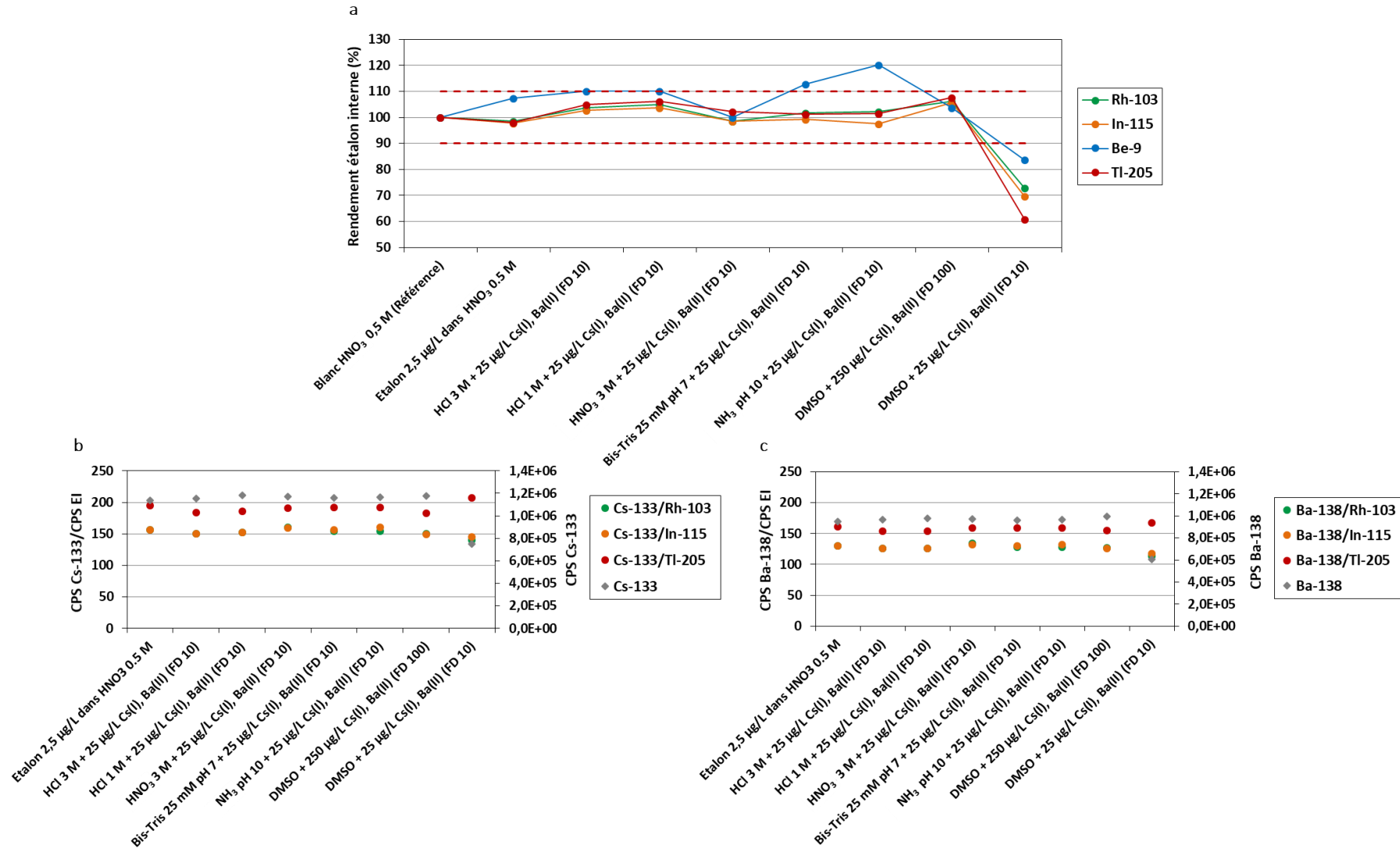
Le 2-hydroxyéthylméthacrylate ( $T_{eb}(P_{atm})$  : ~213°C, calculée à partir d'un nomographe pression-température, sachant que  $T_{eb}(P : 3,5 \text{ mmHg})$  est de 67°C) a été distillé sous vide afin d'éliminer l'inhibiteur présent dans le produit commercial (250 ppm de monométhyléther d'hydroquinone ( $T_{eb}(P_{atm})$ : 243°C)). L'HEMA distillé a été aliquoté dans un sac à gant, sous atmosphère inerte (azote  $N_2$ ).

### Diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA)

Une purification par extraction liquide-liquide, suivie d'une distillation sous vide, ont été effectuées dans le cas du diméthacrylate d'éthylène glycol ( $T_{eb}(P_{atm})$  : 260°C). Un volume d'EGDMA est lavé par deux volumes de NaOH à 10%, deux volumes d'eau et un volume de solution de NaCl saturé. La phase organique récupérée est ensuite séchée sur  $MgSO_4$  (ou  $Na_2SO_4$ ), puis filtrée. Le filtrat est distillé sous vide afin d'éliminer l'inhibiteur présent dans le produit commercial (90-110 ppm de monométhyléther d'hydroquinone ( $T_{eb}(P_{atm})$ : 243°C)). L'EGDMA distillé a été aliquoté dans un sac à gant, sous atmosphère inerte (azote  $N_2$ ).

## Annexe 4 : Contrôle des effets de matrice en ICP-MS

La présence d'effets de matrice en ICP-MS a été vérifiée pour différentes solutions utilisées soit lors de l'étape d'élimination des ions empreintes (HCl 3 M ou HNO<sub>3</sub> 3M), soit lors des caractérisations des polymères par SPE (HCl 1 M, Bis-Tris 25 mM à pH 7, NH<sub>3</sub> 0.56 mM à pH 10 et DMSO). Ces solutions ont été dopées à 25 ou 250 µg L<sup>-1</sup> en Cs(I) et Ba(II) et diluées d'un facteur 10 ou 100 avec HNO<sub>3</sub> 0,5 M avant d'être analysées sur l'ICP-MS Agilent 7700x. Une solution contenant quatre étalons internes (Be, Rh, In et Tl) a été injectée simultanément aux différentes solutions, *via* un système en T. La **Figure S1a** montre que lorsque la matrice DMSO est diluée d'un facteur 10, des effets de matrice sont observés : chute de 20 à 30% du signal des étalons internes <sup>103</sup>Rh, <sup>115</sup>In et <sup>205</sup>Tl. L'étalon interne <sup>9</sup>Be n'est pas pertinent car il subit également des variations importantes de signal dans d'autres matrices. Ce comportement peut s'expliquer par un potentiel d'ionisation et un nombre de masse très différent de ceux de <sup>133</sup>Cs et <sup>138</sup>Ba (**Tableau S5**). Sans étalon interne, le signal en <sup>133</sup>Cs dans la solution de DMSO diluée 10 fois serait sous-estimé de 35% (**Figure S1b**) et celui en <sup>138</sup>Ba de 37% (**Figure S1c**). Les rapports des signaux en <sup>133</sup>Cs et en <sup>138</sup>Ba sur les signaux des étalons internes sont constants pour l'ensemble des matrices avec les étalons <sup>103</sup>Rh, <sup>115</sup>In et <sup>205</sup>Tl, excepté pour l'échantillon « DMSO dilué 10 fois », pour lequel la valeur s'écarte davantage de la moyenne. Afin d'évaluer quel étalon permettrait de mieux corriger les effets de matrice dans ce dernier cas, nous avons regardé si les rapports mesurés dans cet échantillon étaient inclus ou non dans les intervalles de confiance à 3σ construits à partir des autres échantillons. Pour <sup>138</sup>Ba, seul le rapport impliquant <sup>205</sup>Tl est inclus dans l'intervalle de confiance à 3σ, tandis que pour <sup>133</sup>Cs, les rapports impliquant <sup>115</sup>In et <sup>205</sup>Tl sont tous les deux inclus dans leur intervalle respectif. Ainsi, si des procédures d'extraction avec du DMSO nécessitant un facteur de dilution faible avant analyse devaient être mises en œuvre au cours du projet, <sup>205</sup>Tl serait un choix d'étalon interne pertinent pour corriger les effets de matrice.



**Figure S1.** Signal de différents étalons internes (EI : Be, Rh, In et Tl) en fonction de la matrice analysée en ICP-MS (a) et correction du signal de  $^{133}\text{Cs}$  (b) et de  $^{138}\text{Ba}$  (c) en fonction de l'EI.

**Tableau S5.** Nombres de masse et premières énergies d'ionisation de Be, Rh, In, Tl, Cs et Ba.

Élément	Nombre de masse A (g mol <sup>-1</sup> )	Première énergie d'ionisation (eV)
Be	9	9,3
Rh	103	7,5
In	115	5,8
Cs	133	3,9
Ba	138	5,2
Tl	205	6,1

## Annexe 5 : Procédures SPE mises en œuvre sur les premiers Cs(I)-IIP et Ba(II)-IIP synthétisés

Les fractions collectées lors des SPE présentées dans le **Tableau S6** ont été analysées après dilution avec HNO<sub>3</sub> 0,5 M sur un ICP-(CC)-Q-MS (Agilent 7700x) constitué d'un nébuliseur concentrique, d'une chambre de nébulisation de type chambre de Scott et d'un analyseur quadripolaire. La solution initiale avant percolation a systématiquement été dosée afin de servir de référence pour le calcul des rendements d'extraction. Pour Cs(I) et Ba(II), les rendements ont été calculés de façon conventionnelle, à partir des concentrations, en injectant une droite d'étalonnage au début de la séquence d'analyse. Les limites de quantification instrumentales (équation **(S1)**) ont été estimées à 0,01 et 0,03 µg L<sup>-1</sup>, respectivement pour Cs(I) et Ba(II), en analysant 10 blancs HNO<sub>3</sub> 0,5 M dans 10 tubes différents non lavés (i.e. source de contamination). Ces valeurs ont également permis d'estimer les rendements minimum quantifiables pour chaque étape des procédures SPE testées. Pour les autres ions (Li(I), Sr(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II)), les rendements ont été calculés à partir des signaux mesurés en nombre de coups par seconde (cps). Après utilisation, les cartouches ont été stockées à pH neutre, dans de l'eau UP.

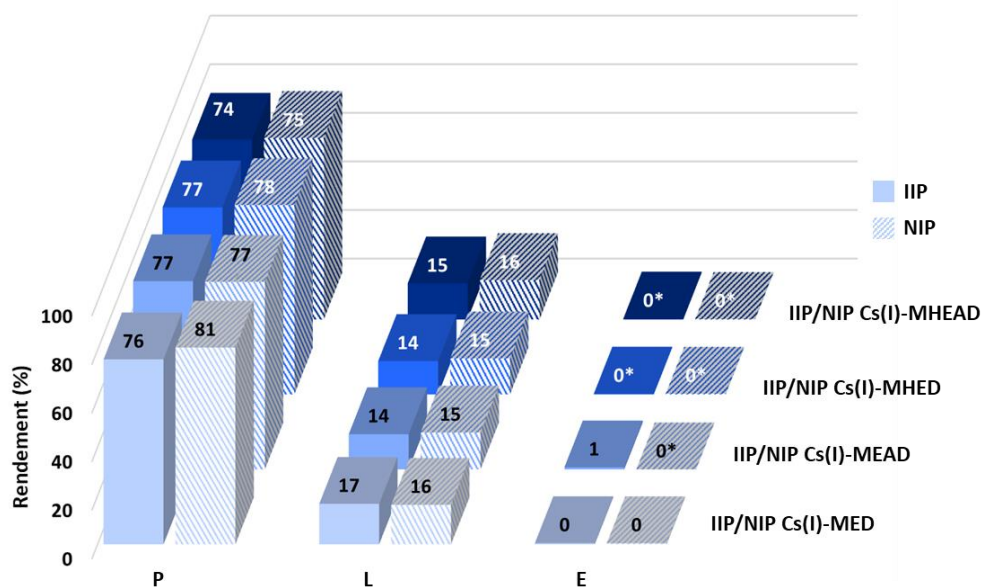
$$LOQ = \frac{\mu_{\text{blanc}} + 10\sigma_{\text{blanc}}}{a} \quad (\text{S1})$$

Où  $\mu_{\text{blanc}}$  et  $\sigma_{\text{blanc}}$  sont respectivement la moyenne et l'écart-type du nombre de coups pas seconde mesuré dans les différents blancs (cps), et  $a$  la sensibilité de l'instrument (cps/(µg L<sup>-1</sup>)).

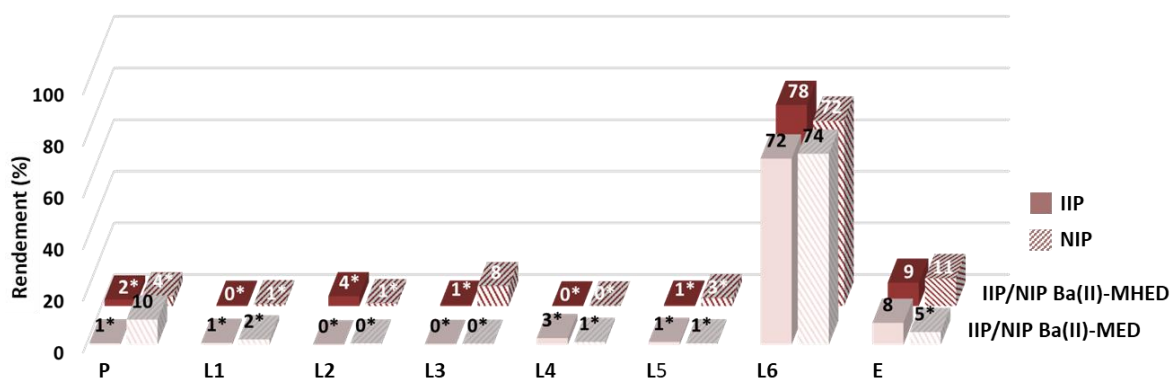


**Tableau S6.** Récapitulatif de l'ensemble des procédures SPE (débit : 0,5 mL min<sup>-1</sup>) réalisées sur les premiers Cs(I)-IIP et Ba(II)-IIP synthétisés.Mélange 1 : 25 µg L<sup>-1</sup> de Cs(I) et Ba(II).Mélange 2 : 15 µg L<sup>-1</sup> de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II).Mélange 3 : 15 µg L<sup>-1</sup> de Li(I), Cs(I), Sr(II) et Ba(II).

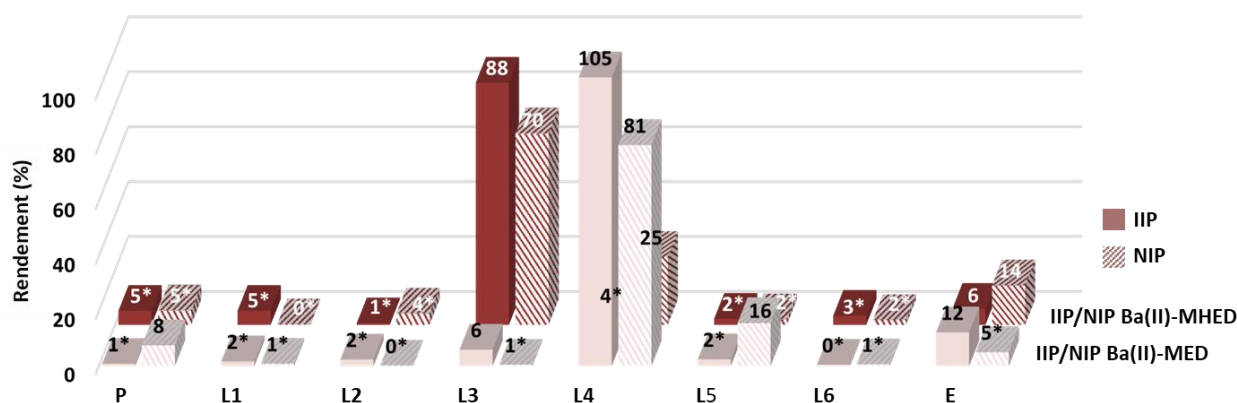
Objectif du test	Conditionnement	Percolation	Lavage	Elution
Recherche d'un milieu de percolation favorisant la rétention des ions empreintes	3 mL Bis-Tris 25 mM à pH 7	Mélange 1 dans 1 mL Bis-Tris 25 mM à pH 7	1 mL Bis-Tris 25 mM à pH 7	3 mL HCl 1 M
	3 mL ACN/DMSO (1/1, v/v)	Mélange 1 dans 1 mL ACN/DMSO (1/1, v/v)	1 mL eau UP/DMSO (1/1, v/v)	2 mL HNO <sub>3</sub> 0,5 M
	3 mL NH <sub>3</sub> pH 10 (~0,6 mM)	Mélange 1 dans 1 mL NH <sub>3</sub> pH 10	L1 : 1 mL NH <sub>3</sub> pH 10 L2 : 1 mL eau UP	2 mL HNO <sub>3</sub> 0,5 M
Optimisation de l'étape de lavage pour mettre en évidence la sélectivité	3 mL NH <sub>3</sub> pH 10 (~0,6 mM)	Mélange 1 dans 1 mL NH <sub>3</sub> pH 10	L1 : 1 mL HNO <sub>3</sub> pH 6 L2 : 1 mL HNO <sub>3</sub> pH 5 L3 : 0,5 mL HNO <sub>3</sub> pH 4 L4 : 0,5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3 L5 : 0,5 mL HNO <sub>3</sub> pH 2	2 mL HNO <sub>3</sub> 0,5 M
	3 mL Bis-Tris 25 mM à pH 7	Mélange 1 dans 1 mL Bis-Tris 25 mM à pH 7	L1 : 0,5 mL Bis-Tris 25 mM à pH 7 L2 : 0,5 mL HCl pH 6 L3 : 0,5 mL HCl pH 5 L4 : 0,5 mL HCl pH 4 L5 : 0,5 mL HCl pH 3 L6 : 0,5 mL HCl pH 2	3 mL HCl 1 M
	3 mL Bis-Tris 25 mM à pH 7	Mélange 1 dans 1 mL Bis-Tris 25 mM à pH 7	L1 : 0,5 mL HCl pH 3 L2 : 0,5 mL HCl pH 2,8 L3 : 0,5 mL HCl pH 2,6 L4 : 0,5 mL HCl pH 2,4 L5 : 0,5 mL HCl pH 2,2 L6 : 0,5 mL HCl pH 2	2 mL HCl 1 M
	3 mL imidazole 25 mM à pH 6,5	Mélange 2 dans 1 mL imidazole 25 mM à pH 6,5	L1 : 1 mL HNO <sub>3</sub> pH 5 L2 : 1 mL HNO <sub>3</sub> pH 4 L3 : 0,5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3 L4 : 0,5 mL HNO <sub>3</sub> pH 2	2 mL HNO <sub>3</sub> 0,5 M
Etude de la spécificité	3 mL NH <sub>3</sub> pH 10 (~0,6 mM)	Mélange 3 dans 1 mL NH <sub>3</sub> pH 10	L1 : 1 mL HNO <sub>3</sub> pH 5 L2 : 1 mL HNO <sub>3</sub> pH 4 L3 : 0,5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3 L4 : 0,5 mL HNO <sub>3</sub> pH 2	2 mL HNO <sub>3</sub> 0,5 M



**Figure S2.** Profils d'extraction de Cs(I) sur les couples IIP/NIP Cs(I)-MED, MEAD, MHED et MHEAD après percolation dans ACN/DMSO (1/1, v/v). P : percolation de 1 mL d'un mélange ACN/DMSO (1/1, v/v) dopés avec  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cs(I) et Ba(II), L : lavage avec 1 mL d'eau UP/DMSO (1/1, v/v), E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5 M. \* :  $R(\%) < R_{\text{LoQ}}(\%)$ .



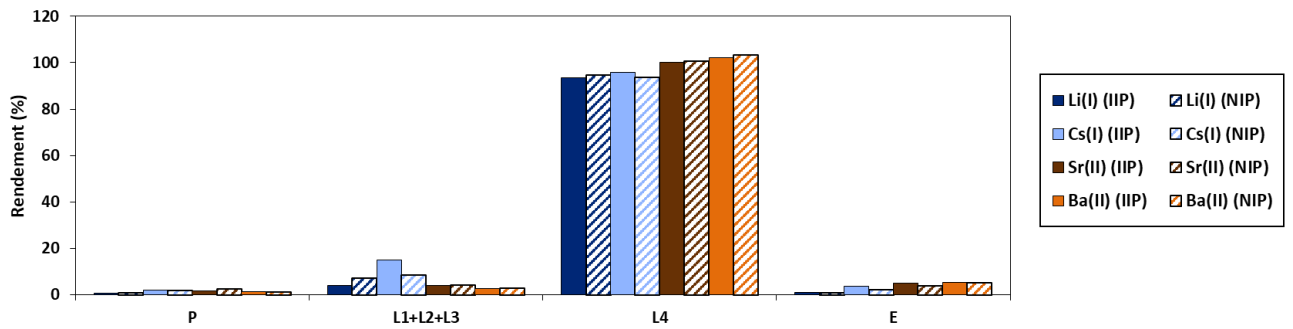
**Figure S3.** Profils d'extraction de Ba(II) sur les couples IIP/NIP Ba(II)-MED et MHED après percolation dans un tampon Bis-Tris 25 mM à pH 7 et optimisation du lavage. P : percolation de 1 mL de Bis-Tris 25 mM à pH 7 dopés avec  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cs(I) et Ba(II), L1 à L6 : lavage avec 0,5 mL de Bis-Tris 25 mM à pH 7, 0,5 mL HCl pH 6, 0,5 mL HCl pH 5, 0,5 mL HCl pH 4, 0,5 mL HCl pH 3 et 0,5 mL HCl pH 2, E : élution avec 3 mL d'HCl 1 M. \* :  $R(\%) < R_{\text{LoQ}}(\%)$ .



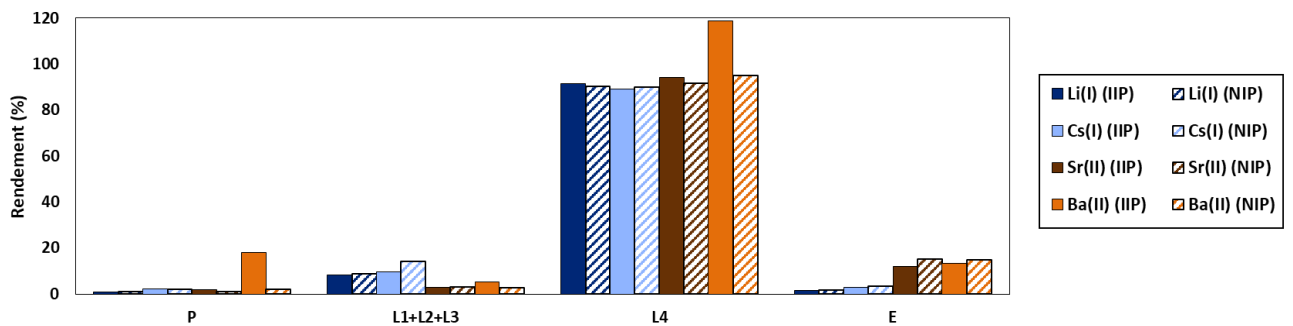
**Figure S4.** Profils d'extraction de Ba(II) sur les couples IIP/NIP Ba(II)-MED et MHED après percolation dans un tampon Bis-Tris 25 mM à pH 7 et optimisation du lavage avec un pas de 0,2 unités de pH. P : percolation de 1 mL de Bis-Tris 25 mM à pH 7 dopés avec  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cs(I) et Ba(II), L1 à L6 : lavage avec 0,5 mL HCl pH 3, 0,5 mL HCl pH 2,8, 0,5 mL HCl pH 2,6, 0,5 mL HCl pH 2,4, 0,5 mL HCl pH 2,2 et 0,5 mL HCl pH 2, E : élution avec 2 mL d'HCl 1 M. \* :  $R(\%) < R_{Loq}(\%)$ .

**Tableau S7.** pH de formation des hydroxydes pour  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI), Bi(III), Pb(II) et U(VI). <sup>a</sup> : valeur tirée de [227], <sup>b</sup> : valeur tirée de [224].

Ion	pKs	pH de formation de l'hydroxyde tabulé pour une concentration de $10^{-2}$ M	pH de formation de l'hydroxyde calculé pour une concentration de $15 \mu\text{g L}^{-1}$	Formation d'un précipité à pH 10 ?	Formation d'un précipité à pH 6,5 ?
Li(I), Cs(I)	/	>14 <sup>a</sup>	/	Non	Non
Sr(II)	Sr(OH) <sub>2</sub> : 3,5 <sup>a</sup>	13,3 <sup>a</sup>	15,7	Non	Non
Ba(II)	Ba(OH) <sub>2</sub> : 2,3 <sup>a</sup>	13,9 <sup>a</sup>	16	Non	Non
Nd(III)	La(OH) <sub>3</sub> : 8,3 <sup>b</sup> Lu(OH) <sub>3</sub> : 24 <sup>b</sup>	/	10,2 (La) 8,4 (Lu)	Incertain	Non
W(VI)	/	0 < pH < ~7 <sup>a</sup>	NA	Non	Non
Bi(III)	Bi(OH) <sub>3</sub> : 1,5 <sup>a</sup>	4,5 <sup>a</sup>	5,9	Oui	Oui
Pb(II)	Pb(OH) <sub>2</sub> : 4,9 à 16,8 <sup>a</sup>	7,5 < pH < 10 <sup>a</sup>	10,1 (pK <sub>s</sub> = 4,9) 9,2 (pK <sub>s</sub> = 16,8)	Incertain	Non
U(VI)	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> : 23,7 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5,78	Oui	Oui



**Figure S5.** Profils d'extraction de Li(I), Cs(I), Sr(II) et Ba(II) sur le couples IIP/NIP Cs(I)-MHEAD après percolation des ions dans  $\text{NH}_3$  à pH 10. P : percolation de 1 mL de  $\text{NH}_3$  à pH 10 dopés avec  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  de Li(I), Cs(I), Sr(II) et Ba(II), L1 à L4 : lavages avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 5, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3 et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5 M.



**Figure S6.** Profils d'extraction de Li(I), Cs(I), Sr(II) et Ba(II) sur le couple IIP/NIP Ba(II)-MHEAD après percolation des ions dans  $\text{NH}_3$  à pH 10. P : percolation de 1 mL de  $\text{NH}_3$  à pH 10 dopés avec  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  de Li(I), Cs(I), Sr(II) et Ba(II), L1 à L4 : lavages avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 5, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3 et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$  0,5 M.

## Annexe 6 : Supplementary information – Chapitre IV - Article 1

**Table S8.** ICP-MS acquisition parameters. TI was only used as internal standard (IS) for some experiments.

	Agilent 7700x	Agilent 8800
<b>Isotopes monitored</b>	<sup>133</sup> Cs, <sup>138</sup> Ba, (IS: <sup>205</sup> Tl)	<sup>7</sup> Li, <sup>85</sup> Rb, <sup>133</sup> Cs, <sup>88</sup> Sr, <sup>137</sup> Ba, <sup>226</sup> Ra, <sup>139</sup> La, <sup>51</sup> V, <sup>59</sup> Co, <sup>93</sup> Nb, <sup>95</sup> Mo, <sup>107</sup> Ag, <sup>182</sup> W, <sup>75</sup> As, <sup>121</sup> Sb, <sup>205</sup> Tl, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U
<b>Peak pattern</b>	1 point	1 point
<b>Integration time (s)</b>	0.3 for all <i>m/z</i>	2 for <i>m/z</i> 226, 0.05 for all other <i>m/z</i>
<b>Number of replicates</b>	5	4
<b>Number of sweeps</b>	100	100

**Table S9.** Species observed in ESI(+)-MS for a mixture of barium nitrate and DEGDE as ligand (L) with molar ratios 1/1 (*m/z*<sub>exp</sub> A) and 1/6 (*m/z*<sub>exp</sub> B) after a short complexation time, and with ratios 1/1 (*m/z*<sub>exp</sub> C) and 1/6 (*m/z*<sub>exp</sub> D) after a long complexation time. In parentheses is indicated in which case the specie was observed.

Average <i>m/z</i> <sub>exp</sub> ± 2σ	<i>m/z</i> <sub>theo</sub>	Molecular formula	Observed specie	Error (ppm)
<b>ESI(+)</b>				
159.1019 ± 0.0002 (A, B, C, D)	159.1021	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	[L+H] <sup>+</sup>	1.57
227.0465 ± 0.0003 (A, B, C, D)	227.0469	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> Ba	[Ba+2L] <sup>2+</sup>	1.76
306.0938 ± 0.0004 (A, B, C, D)	306.0941	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>9</sub> Ba	[Ba+3L] <sup>2+</sup>	0.98

**Table S10.** Species observed in ESI(+/-)-MS for a mixture of barium nitrate and MAA as ligand (L) with molar ratios 1/1 (*m/z*<sub>exp</sub> A) and 1/6 (*m/z*<sub>exp</sub> B) after a short complexation time, and with ratios 1/1 (*m/z*<sub>exp</sub> C) and 1/6 (*m/z*<sub>exp</sub> D) after a long complexation time. In parentheses is indicated in which case the specie was observed. \*: Signal was not continuous over the entire infusion period.

Average <i>m/z</i> <sub>exp</sub> ± 2σ	<i>m/z</i> <sub>theo</sub>	Molecular formula	Observed specie	Error (ppm)
<b>ESI(+)</b>				
87.0448 ± 0 (A, B, C, D)	87.0446	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	[L+H] <sup>+</sup>	2.3
222.9340 ± 0.0002 (A, B, C, D)	222.9342	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Ba	[Ba+L-H] <sup>+</sup>	0.9
308.9707 ± 0.0003 (A, B, C, D)	308.9710	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Ba	[Ba+2L-H] <sup>+</sup>	0.9
395.0079 ± 0.0004 (A, B, C, D)	395.0078	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> Ba	[Ba+3L-H] <sup>+</sup>	0.1
481.0447 ± 0.0004 (A*, B, D)	481.0445	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>8</sub> Ba	[Ba+4L-H] <sup>+</sup>	0.4
<b>ESI(-)</b>				
392.9924 ± 0.0004 (A, B, C, D)	392.9921	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> Ba	[Ba+3L-3H] <sup>-</sup>	0.8

**Table S11.** Species observed in ESI(+)-MS for a mixture of barium nitrate and 2-VP as ligand (L) with molar ratios 1/1 ( $m/z_{exp}$  A) and 1/6 ( $m/z_{exp}$  B) after a short complexation time, and with ratios 1/1 ( $m/z_{exp}$  C) and 1/6 ( $m/z_{exp}$  D) after a long complexation time. In parentheses is indicated in which case the specie was observed.

Average $m/z_{exp} \pm 2\sigma$	$m/z_{theo}$	Molecular formula	Observed specie	Error (ppm)
<b>ESI(+)</b>				
106.0659 $\pm$ 0.0001 (C, D)	106.0657	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N	[L+H] <sup>+</sup>	1.4
226.5385 (D)	226.5394	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> Ba	[Ba+3L] <sup>2+</sup>	4.0

**Table S12.** Species observed in ESI(+)-MS for a mixture of barium nitrate and VPA as ligand (L) with molar ratios 1/1 ( $m/z_{exp}$  A) and 1/6 ( $m/z_{exp}$  B) after a short complexation time, and with ratios 1/1 ( $m/z_{exp}$  C) and 1/6 ( $m/z_{exp}$  D) after a long complexation time. In parentheses is indicated in which case the specie was observed. \*: Signal was not continuous over the entire infusion period.

Average $m/z_{exp} \pm 2\sigma$	$m/z_{theo}$	Molecular formula	Observed specie	Error (ppm)
<b>ESI(+)</b>				
109.0056 $\pm$ 0.0001 (A, B, C, D)	109.0055	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P	[L+H] <sup>+</sup>	0.9
244.8948 $\pm$ 0.0008 (A, B, C, D)	244.8951	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> PBa	[Ba+L-H] <sup>+</sup>	1.2
352.8927 $\pm$ 0.0003 (A, B, C, D)	352.8927	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ba	[Ba+2L-H] <sup>+</sup>	0.1
460.8907 $\pm$ 0.0003 (A*, B, C*, D)	460.8903	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>9</sub> P <sub>3</sub> Ba	[Ba+3L-H] <sup>+</sup>	0.9
568.8886 $\pm$ 0.0005 (B*, D)	568.8879	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>12</sub> P <sub>4</sub> Ba	[Ba+4L-H] <sup>+</sup>	1.1
676.8867 $\pm$ 0.0005 (C*, D*)	676.8856	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> O <sub>15</sub> P <sub>5</sub> Ba	[Ba+5L-H] <sup>+</sup>	1.6
784.8843 (D*)	784.8832	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> O <sub>18</sub> P <sub>6</sub> Ba	[Ba+6L-H] <sup>+</sup>	1.4

**Table S13.** Species observed in ESI(+/-)-MS for a mixture of barium nitrate, DEGDE as first ligand (L1), and MAA as second ligand (L2) in proportions 1/4/3 (molar ratio) after a short complexation time ( $m/z_{exp}$  A), and after a long complexation time ( $m/z_{exp}$  B). In parentheses is indicated in which case the specie was observed. \*: Signal was not continuous over the entire infusion period.

Average $m/z_{exp} \pm 2\sigma$	$m/z_{theo}$	Molecular formula	Observed specie	Error (ppm)
<b>ESI(+)</b>				
87.0449 $\pm$ 0.0001 (A, B)	87.0446	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	[L2+H] <sup>+</sup>	2.9
147.9987 (B*)	147.9998	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> Ba	[Ba+L1] <sup>2+</sup>	7.1
159.1021 $\pm$ 0.0001 (A, B)	159.1021	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	[L1+H] <sup>+</sup>	0.3
191.0178 (A*)	191.0182	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Ba	[Ba+L1+L2] <sup>2+</sup>	1.8
222.9342 $\pm$ 0 (A, B)	222.9342	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Ba	[Ba+L2-H] <sup>+</sup>	0.0
227.0468 $\pm$ 0.0003 (A, B)	227.0469	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> Ba	[Ba+2L1] <sup>2+</sup>	0.7
270.0650 (A*)	270.0653	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub> Ba	[Ba+2L1+L2] <sup>2+</sup>	1.1
306.0939 $\pm$ 0.0001 (A, B)	306.0941	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>9</sub> Ba	[Ba+3L1] <sup>2+</sup>	0.7
308.9707 $\pm$ 0.0001 (A, B)	308.9710	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Ba	[Ba+2L2-H] <sup>+</sup>	1.1
313.0833 (A*)	313.0837	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>10</sub> Ba	[Ba+2L1+2L2] <sup>2+</sup>	1.3
349.1122 (A*)	349.1125	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>11</sub> Ba	[Ba+3L1+L2] <sup>2+</sup>	0.7
381.0285 $\pm$ 0.0003 (A, B)	381.0285	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> Ba	[Ba+L1+L2-H] <sup>+</sup>	0.1
395.0079 $\pm$ 0.0003 (A, B)	395.0078	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> Ba	[Ba+3L2-H] <sup>+</sup>	0.1
539.1232 $\pm$ 0.0003 (A, B)	539.1228	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>8</sub> Ba	[Ba+2L1+L2-H] <sup>+</sup>	1.0
553.1024 (A*)	553.1021	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>9</sub> Ba	[Ba+L1+3L2-H] <sup>+</sup>	0.5
625.1603 $\pm$ 0.0002 (A*, B*)	625.1596	C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> O <sub>10</sub> Ba	[Ba+2L1+2L2-H] <sup>+</sup>	1.1
<b>ESI(-)</b>				
392.9922 $\pm$ 0 (A, B)	392.9921	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> Ba	[Ba+3L2-3H] <sup>-</sup>	0.3

**Table S14.** Species observed in ESI(+)-MS for a mixture of barium nitrate, DEGDE as first ligand (L1), and 2-VP as second ligand (L2) in proportions 1/4/3 (molar ratio) after a short complexation time ( $m/z_{exp}$  A), and after a long complexation time ( $m/z_{exp}$  B). In parentheses is indicated in which case the specie was observed. \*: Signal was not continuous over the entire infusion period.

Average $m/z_{exp} \pm 2\sigma$	$m/z_{theo}$	Molecular formula	Observed specie	Error (ppm)
<b>ESI(+)</b>				
106.0660 $\pm$ 0.0002 (A, B)	106.0657	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N	[L2+H] <sup>+</sup>	2.4
159.1021 $\pm$ 0.0001 (A, B)	159.1021	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	[L1+H] <sup>+</sup>	0.3
227.0468 $\pm$ 0.0001 (A, B)	227.0469	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> Ba	[Ba+2L1] <sup>2+</sup>	0.7
253.0575 (A*)	253.0576	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Ba	[Ba+L1+2L2] <sup>2+</sup>	0.4
306.0941 $\pm$ 0.0002 (A, B)	306.0941	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>9</sub> Ba	[Ba+3L1] <sup>2+</sup>	0.2

**Table S15.** Species observed in ESI(+)-MS for a mixture of barium nitrate, DEGDE as first ligand (L1), and VPA as second ligand (L2) in proportions 1/4/3 (molar ratio) after a short complexation time ( $m/z_{exp}$  A), and after a long complexation time ( $m/z_{exp}$  B). In parentheses is indicated in which case the specie was observed. \*: Signal was not continuous over the entire infusion period.

Average $m/z_{exp} \pm 2\sigma$	$m/z_{theo}$	Molecular formula	Observed specie	Error (ppm)
<b>ESI(+)</b>				
109.0056 $\pm$ 0.0001 (A, B)	109.0055	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P	[L2+H] <sup>+</sup>	0.5
147.9990 (A*)	147.9998	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> Ba	[Ba+L1] <sup>2+</sup>	5.1
159.1020 $\pm$ 0.0001 (A, B)	159.1021	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	[L1+H] <sup>+</sup>	0.9
227.0466 $\pm$ 0.0004 (A, B)	227.0469	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> Ba	[Ba+2L1] <sup>2+</sup>	1.3
244.8946 $\pm$ 0.0005 (A, B)	244.8951	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> PBa	[Ba+L2-H] <sup>+</sup>	2.3
281.0457 (A*)	281.0458	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>9</sub> PBa	[Ba+2L1+L2] <sup>2+</sup>	0.2
306.0938 $\pm$ 0.0004 (A, B*)	306.0941	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>9</sub> Ba	[Ba+3L1] <sup>2+</sup>	0.8
352.8926 $\pm$ 0.0005 (A, B)	352.8927	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ba	[Ba+2L2-H] <sup>+</sup>	0.4
385.1416 (A*)	385.1412	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> O <sub>12</sub> Ba	[Ba+4L1] <sup>2+</sup>	1.0
402.9897 (A)	402.9893	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> PBa	[Ba+L1+L2-H] <sup>+</sup>	1.0
510.9877 (A*)	510.9870	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>9</sub> P <sub>2</sub> Ba	[Ba+L1+2L2-H] <sup>+</sup>	1.4
561.0841 $\pm$ 0.0010 (A*, B)	561.0836	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>9</sub> PBa	[Ba+2L1+L2-H] <sup>+</sup>	0.9



**Table S16.** Results of the removal of the template ions after polymer synthesis. Each cycle was based on stirring the particles in a 3 M HNO<sub>3</sub> solution for 20 h. The supernatant was next analyzed by ICP-MS.

Polymer name		D		V		M		DV		DM	
Amount of Ba(II) in the removal solution and its percentage compared with the initial amount of Ba(II) used for the polymer synthesis		n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%
IIP	Cycle 1	0.428	85.6	0.377	75.4	0.427	85.5	0.443	88.6	0.417	83.4
	Cycle 2	0.050	9.9	0.020	4.0	0.052	10.5	0.095	18.9	0.082	16.3
	Cycle 3	0.000	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.025	4.9	0.013	2.6
	<b>TOTAL</b>	<b>0.478</b>	<b>95.5</b>	<b>0.397</b>	<b>79.4</b>	<b>0.480</b>	<b>96.0</b>	<b>0.562</b>	<b>112.4</b>	<b>0.512</b>	<b>102.3</b>
NIP	Cycle 1	0.000		0.000		0.000		0.000		0.000	
	Cycle 2	0.000		0.000		0.000		0.000		0.000	
	Cycle 3	0.000		0.000		0.000		0.000		0.000	
	<b>TOTAL</b>	<b>0.000</b>		<b>0.000</b>		<b>0.000</b>		<b>0.000</b>		<b>0.000</b>	

**Table S17.** Uncertainty in relation with the absolute surface area in the sample holder according to the constructor.

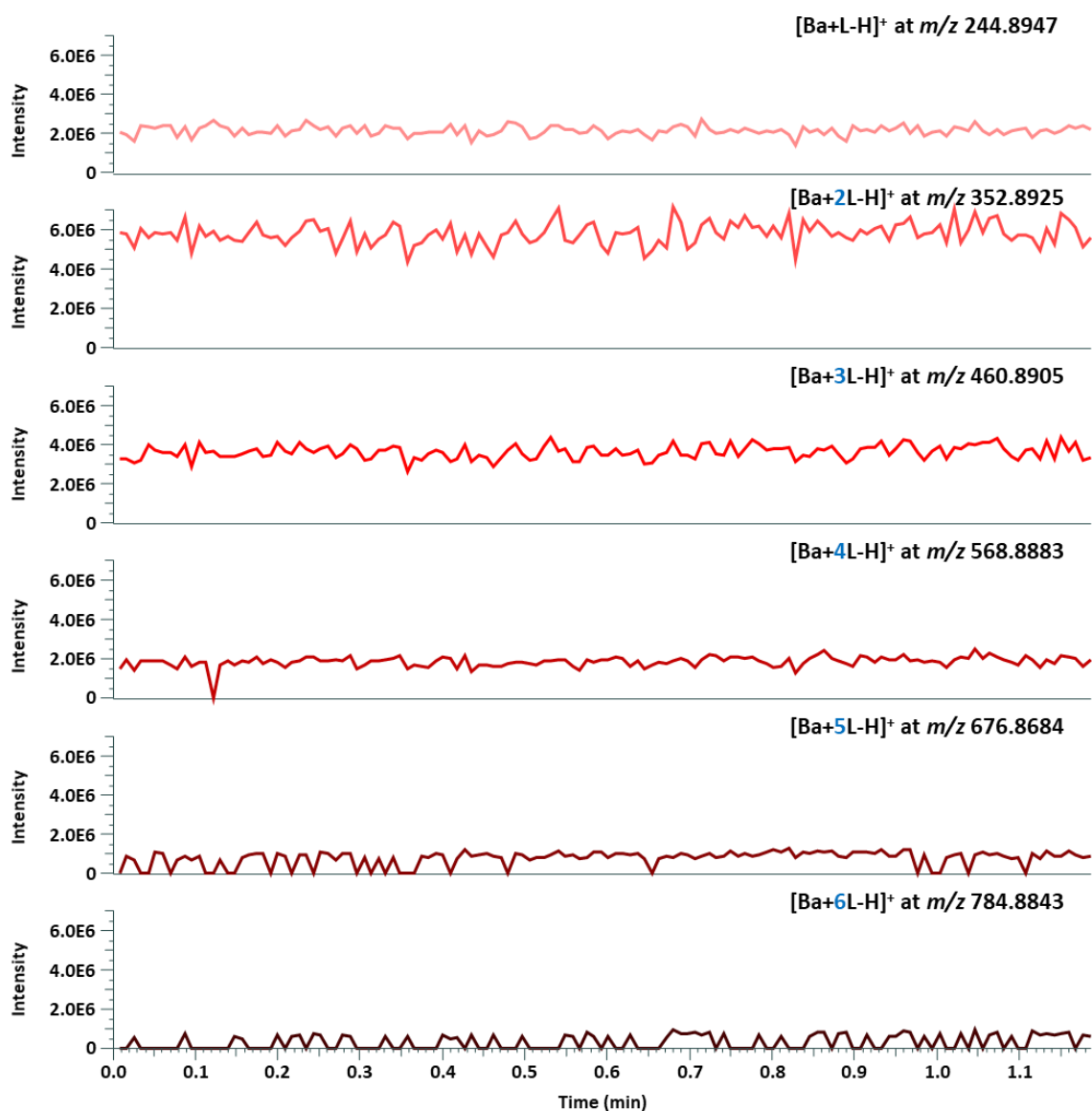
Instrument	Tube size diameter (mm)	Gas	0.5 m <sup>2</sup>	1 m <sup>2</sup>	5 m <sup>2</sup>	10 m <sup>2</sup>	50 m <sup>2</sup>	100 m <sup>2</sup>
3Flex 3	12	N <sub>2</sub>	76%	38%	7.6%	3.8%	0.76%	0.38%
ports	12	Kr	3.1%	1.5%	0.31%	0.2%	0.03%	0.02%

**Table S18.** Summary of SPE procedures implemented on IIP/NIP V to try to improve the specificity, and observations made.

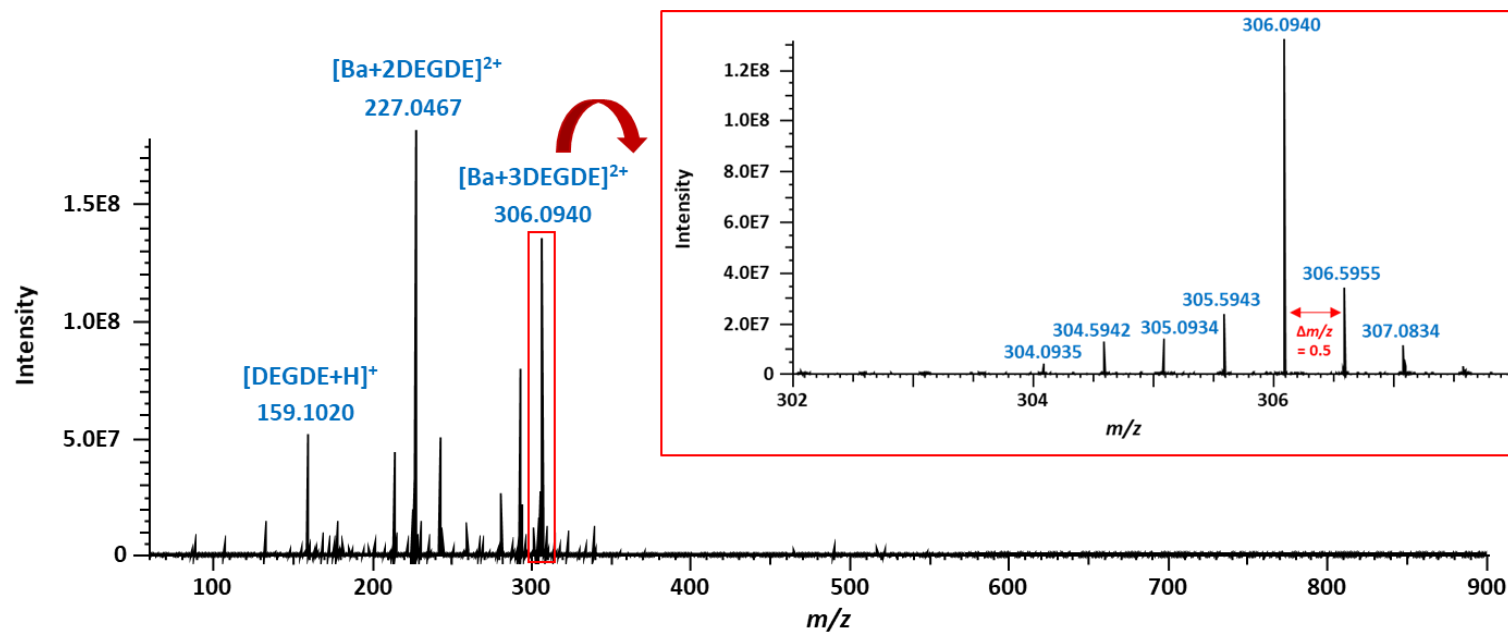
Mix 1: 15 µg L<sup>-1</sup> of Ba(II), Sr(II), and Pb(II), and 10 µg L<sup>-1</sup> of La(III), and Co(II).

Mix 2: 15 µg L<sup>-1</sup> of Ba(II), Sr(II), and 10 µg L<sup>-1</sup> of La(III), and Pb(II).

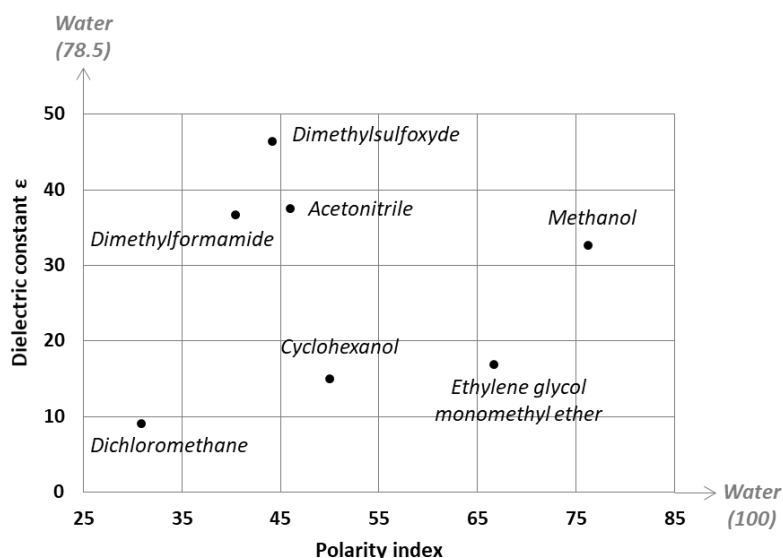
Aim of the trial	Conditioning step	Percolation step	Washing steps	Elution step	Results
<b>Influence of Bis-Tris buffer and its concentration in the first washing step</b>			W1: 0.5 mL of 25 mM (or 100 mM or 200 mM) Bis-Tris buffer at pH 7 W2: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 4	E1: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3 E2: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 2 E3: 3 mL HNO <sub>3</sub> 0.5 M	Elements (including Ba(II)) co-extracted: -For 25 mM: in fractions E1 (10%) and E2 (80% and more) → results comparable with those observed when W1 is 0.5 mL of UP water. -For 100 mM: in fractions E1 (40%) and E2 (60%). -For 200 mM: in fractions E1 (30%) and E2 (70%).
<b>Influence of pH</b>	3 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7	Mix 1 in 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7	W1: 0.5 mL of UP water W2: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3.5	E1: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3 E2: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 2.5 E3: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 2 E4: 3 mL HNO <sub>3</sub> 0.5 M	Elements (including Ba(II)) co-extracted in fractions E1 (60-70%) and E2 (20-30%).
			W: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3.3	E1: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3.1 E2: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 2.5 E3: 3 mL HNO <sub>3</sub> 0.5 M	Elements (including Ba(II)) co-extracted in fractions E1 (30-40%) and E2 (60%).
<b>Influence of percolation medium, and of pH</b>	3 mL of HNO <sub>3</sub> pH 4	Mix 2 in 1 mL HNO <sub>3</sub> pH 4	W: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 4	E1: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3.5 E2: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 3 E3: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 2.5 E4: 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 2 E5: 3 mL HNO <sub>3</sub> 0.5 M	No retention for Ba(II), Sr(II), and La(III) at pH 4 (70-80% in fraction P). Pb(II) is eluted in fraction E1 (90%).
<b>Influence of volume of washing solution</b>	3 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7	Mix 2 in 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7	W: 0.5 mL of UP water	E1 to E10: 10 x 1 mL HNO <sub>3</sub> pH 4 E11: 3 mL HNO <sub>3</sub> 0.5 M	Ba(II), Sr(II), and La(III) co-extracted in fraction E3 (70-80%). Pb(II) begins to be eluted in E3 (30%) and continues until E11 (first mL).
	3 mL of HNO <sub>3</sub> pH 6	Mix 2 in 1 mL HNO <sub>3</sub> pH 6	W: 0.5 mL of UP water	E1 to E10 : 10 x 0.5 mL HNO <sub>3</sub> pH 4 E11: 3 mL HNO <sub>3</sub> 0.5 M	Ba(II), and Sr(II) co-extracted in fraction E1 (20%) and in E2 (70%). La(III) begins to be eluted in E2 (40%) and continues until E11. Pb(II) begins to be eluted in fraction E6 but 70% falls into E11.



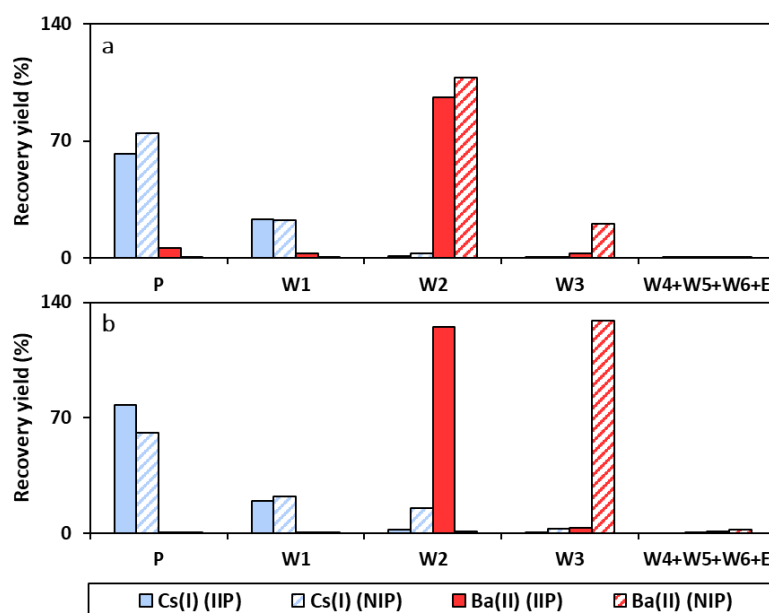
**Figure S7.** EICs of complexes in the form  $[\text{Ba}+n\text{L}-\text{H}]^+$ ,  $n \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ , after infusion of a mixture of barium nitrate and VPA as ligand (L) with a molar ratio of 1/6 ( $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ ) after 24 h of complexation.



**Figure S8.** Average mass spectrum ( $m/z$  60–900) for a mixture of barium nitrate and DEGDE with a molar ratio of 1/6 ( $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-4}$  M) after 24 h of complexation.

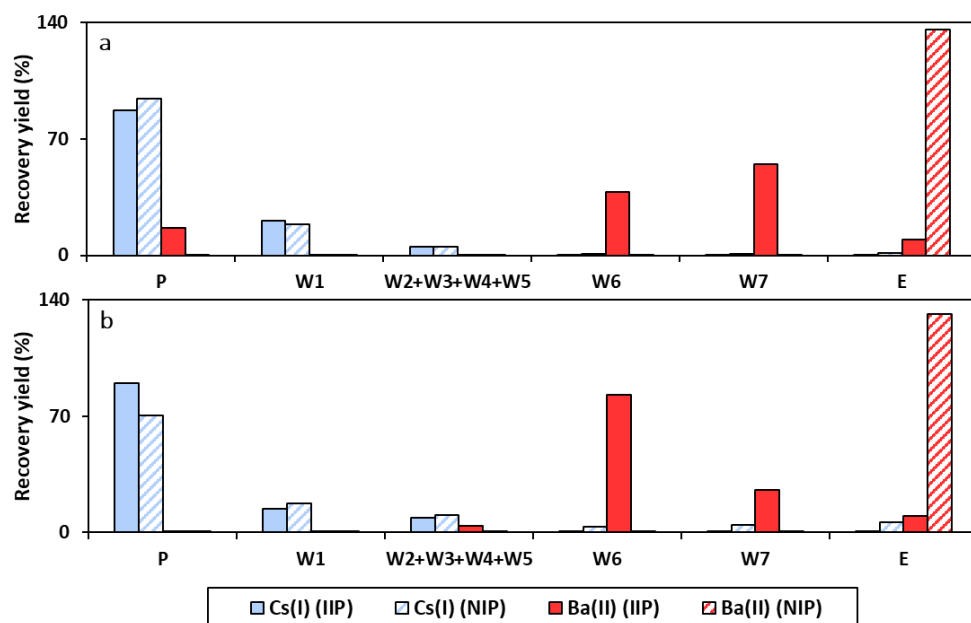


**Figure S9.** Mapping of solvents usually employed for MIP and IIP synthesis according to their polar and dissociative character. Data extracted from <sup>1</sup>.

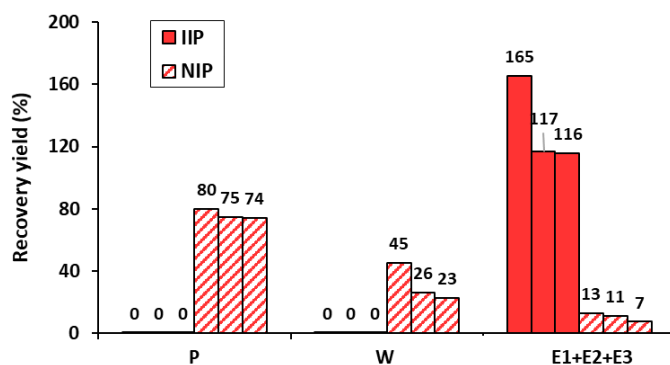


**Figure S10.** Influence of a fine decrease in the pH from 3 to 2 of the washing solutions on SPE profiles of Cs(I) and Ba(II) obtained on IIPs and NIPs DV (a) and DM (b). P: percolation of 1 mL of  $\text{NH}_3$  solution adjusted to pH 10 and spiked with  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  of Cs(I) and Ba(II). W1 to W6: washing with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2.8, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2.6, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2.4, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2.2, and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, respectively. E: Elution with 3 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M. All fractions were analyzed with an ICP-(CC)-Q-MS system (Agilent 7700x).

<sup>1</sup> I.M. Smallwood, Handbook of organic solvent properties, Arnold; Halsted Press, London: New York, 1996.



**Figure S11.** Effect of an ethanol gradient during the washing steps on SPE profiles of Cs(I) and Ba(II) obtained on IIPs and NIPs DV (a) and DM (b). P: percolation of 1 mL of  $\text{NH}_3$  solution adjusted to pH 10 and spiked with  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  of Cs(I) and Ba(II). W1 to W7: washing with 0.5 mL of UP water, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4/EtOH (95/5, v/v), 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4/EtOH (90/10, v/v), 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4/EtOH (80/20, v/v), 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4/EtOH (70/30, v/v), and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4/EtOH (60/40, v/v), respectively. E: Elution with 3 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M. All fractions were analyzed with an ICP-(CC)-Q-MS system (Agilent 7700x). Tl ( $m/z$  205 monitored) at  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  was used as internal standard to correct matrix effects in solutions containing EtOH.



**Figure S12.** Three repetitions of the extraction of Ba(II) on IIP and NIP V. P: percolation of 1 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 spiked with  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  of Ba(II). W: washing with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 3 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. All fractions were analyzed with an ICP-(CC)-Q-MS system (Agilent 7700x).

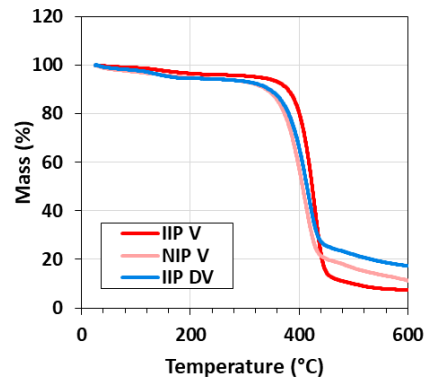


Figure S13. Thermogravimetric analyses of IIP V and its NIP, and IIP DV.

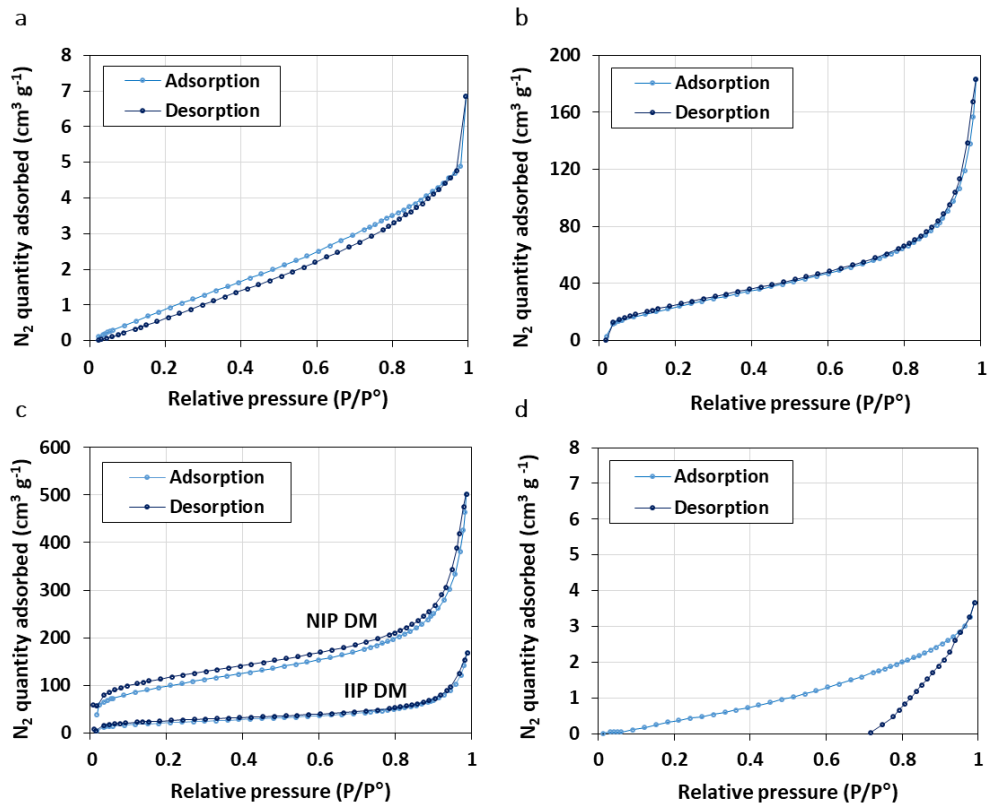
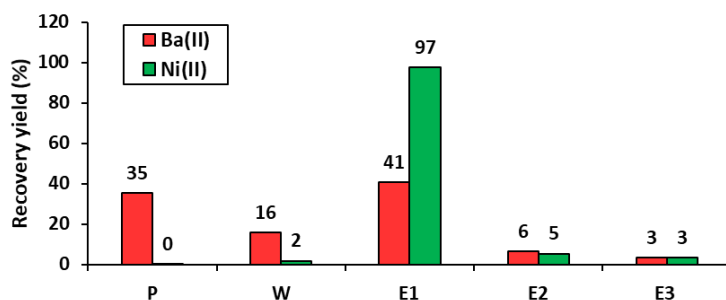
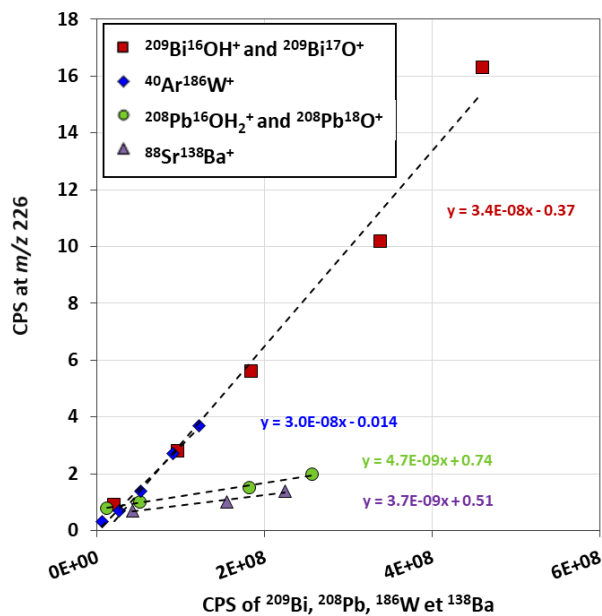


Figure S14.  $N_2$  adsorption/desorption isotherms of IIP V (a), NIP V (b), IIP/NIP DM (c), and IIP Ni (d).



**Figure S15.** SPE profiles of Ba(II) and Ni(II) obtained on IIP Ni. P: percolation of 1 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 spiked with  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  of Ba(II) and Ni(II). W: washing with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 3 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. All fractions were analyzed with an ICP-QQQ-MS (Agilent 8800) monitoring  $^{61}\text{Ni}$  and  $^{137}\text{Ba}$ .



**Figure S16.** Polyatomic interferences of Bi, Ar, Pb, and Ba/Sr (weight ratio 1/1) at  $m/z$  226. Solutions with concentrations ranging between 10 and  $230 \mu\text{g L}^{-1}$  were analyzed with a desolvating nebulizer (Apex Omega) as introduction system coupled to an ICP-QQQ-MS (Agilent 8800).



## Annexe 7 : Supplementary information – Chapitre V - Article 2

**Table S19.** ICP-MS acquisition parameters.

	Agilent 7700x	Agilent 8800
<b>Isotopes monitored</b>	<sup>133</sup> Cs, <sup>138</sup> Ba	<sup>7</sup> Li, <sup>85</sup> Rb, <sup>133</sup> Cs, <sup>88</sup> Sr, <sup>137</sup> Ba, <sup>226</sup> Ra, <sup>139</sup> La, <sup>51</sup> V, <sup>59</sup> Co, <sup>93</sup> Nb, <sup>95</sup> Mo, <sup>107</sup> Ag, <sup>182</sup> W, <sup>75</sup> As, <sup>121</sup> Sb, <sup>205</sup> Tl, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U
<b>Peak pattern</b>	1 point	1 point
<b>Integration time (s)</b>	0.3 for all <i>m/z</i>	2 for <i>m/z</i> 226, 0.05 for all other <i>m/z</i>
<b>Number of replicates</b>	5	4
<b>Number of sweeps</b>	100	100

**Table S20.** ICP-OES acquisition parameters. Each ray was followed in axial and radial modes.

	<b>Na</b>	588.995, 589.592
<b>Rays (nm)</b>	<b>K</b>	766.490, 769.896
	<b>Mg</b>	279.553, 280.270
	<b>Ca</b>	393.366, 396.847
<b>Exposure time (s)</b>		15 (UV-rays), 5 (visible-rays)
<b>Number of replicates</b>		3

## Instrument settings for isotope ratio measurements

Considering that the total number of counts  $N$  ( $N = nt$ ,  $n$  and  $t$  being the number of counts per second (cps) and the integration time (s), respectively) follows the Poisson law, its associated uncertainty is thus given by  $\sqrt{N}$ . Integration times for  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  presented in **Table S21** were selected so as to minimize uncertainty on the isotope ratio measurement based on Eq. (S2) by optimizing the total analysis time.

$$\Delta\left(\frac{N_1}{N_2}\right) = \frac{N_1}{N_2} \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}} \quad (\text{S2})$$

where  $N_1$  and  $N_2$  are the total numbers of counts of the two isotopes of interest.

**Table S21.** ICP-MS acquisition parameters for experiments requiring isotope ratio measurements. Analyses were performed with an Apex Omega-ICP-QQQ-MS (Agilent 8800).

Experiment	$^{228}\text{Ra}$ tracer characterization	Application of IIP to the dosage of $^{226}\text{Ra}$ in Mont Roucoux® mineral water
Isotopes monitored	$^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{233}\text{U}$ , $^{236}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ , $^{88}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Ba}$ , $^{146}\text{Nd}$ , $^{182}\text{W}$ , $^{208}\text{Pb}$ , $^{209}\text{Bi}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{233}\text{U}$ , $^{236}\text{U}$
Peak pattern	1 point	1 point
Integration time (s)	10 for $m/z$ 226 and 228, 0.1 for 232, and 1 for 233 and 236	15 for $m/z$ 226 and 228, 1 for 233 and 236, 0.01 for 88, and 0.1 for all other $m/z$
Number of replicates	15	5
Number of sweeps	100	100
Number of analyses for the same sample	3	1

**Table S22.** Results of the removal of the template ions after polymer synthesis. Each cycle was based on stirring the particles in a 3 M HNO<sub>3</sub> solution for 20 h. The supernatant was next analyzed by ICP-MS.

Polymer name		1/4		1/6 S1		1/6 S2		1/6 S3		1/8	
Amount of Ba(II) in the removal solution and its percentage compared with the initial amount of Ba(II) used for the polymer synthesis		n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%	n (mmol)	%
IIP	Cycle 1	0.375	74.9	0.377	75.4	0.399	79.8	0.387	77.5	0.367	73.4
	Cycle 2	0.035	7.0	0.020	4.0	0.021	4.2	0.021	4.1	0.021	4.1
	Cycle 3	0.000	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0
	TOTAL	0.410	<b>81.9</b>	0.397	<b>79.4</b>	0.420	<b>84.0</b>	0.408	<b>81.6</b>	0.388	<b>77.5</b>
NIP	Cycle 1	/		0.000		/		/		/	
	Cycle 2			0.000							
	Cycle 3			0.000							
	TOTAL			0.000							

**Table S23.** Uncertainty in relation to the absolute surface area in the sample holder according to the constructor.

Instrument	Tube size diameter (mm)	Gas	0.5 m <sup>2</sup>	1 m <sup>2</sup>	5 m <sup>2</sup>	10 m <sup>2</sup>	50 m <sup>2</sup>	100 m <sup>2</sup>
3Flex 3	12	N <sub>2</sub>	76%	38%	7.6%	3.8%	0.76%	0.38%
ports	12	Kr	3.1%	1.5%	0.31%	0.2%	0.03%	0.02%

**Table S24.** Evaluation of matrix effects in Apex Omega-ICP-MS depending on nature and concentration of the buffer employed. Multi 36 refers to a multi-elemental solution of 36 elements (mix of M33 and mono-elemental standards of W, La, and Th. See section chemicals for more details) including U, In and Tl, each at  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Solutions were diluted with 0.5 M  $\text{HNO}_3$  before analysis and signal measured in counts per second (cps). In, Tl, and Rh were evaluated as internal standards.

Analyzed solution	Ra-226 (cps)	U-238 (cps)	Rh-103 (cps)	In-115 (cps)	Tl-205 (cps)	U-238/Rh-103	U-238/In-115	U-238/Tl-205	Ra-226/Rh-103	Ra-226/Tl-205	Ra-226/In-115
Multi 36 in 0.5 M $\text{HNO}_3$ (DF: 3)	0.3	1.10E+07	/	Not followed	Not followed	/	/	/	/	/	/
Multi 36 in 25 mM BT pH 7 (DF: 3)	1.3	2.10E+06	/	Not followed	Not followed	/	/	/	/	/	/
Multi 36 in 1 mM MOPS pH 7 (DF: 3)	0.5	1.20E+07	/	Not followed	Not followed	/	/	/	/	/	/
Multi 36 in 25 mM MOPS pH 7 (DF: 3)	1.2	7.40E+06	/	Not followed	Not followed	/	/	/	/	/	/
3 mL Multi 36 and 0.01 Bq $\text{mL}^{-1}$ of $^{226}\text{Ra}$ in 0.5 M $\text{HNO}_3$ (DF: 3) spiked with 10 pg of Rh	286	1.51E+07	6752	1.05E+07	9.46E+06	2.23E+03	1.43E+00	1.59E+00	4.24E-02	3.02E-05	2.72E-05
3 mL Multi 36 and 0.01 Bq $\text{mL}^{-1}$ of $^{226}\text{Ra}$ in 25 mM BT pH 7 (DF: 3) spiked with 10 pg of Rh	155	6.69E+06	6112	2.50E+06	2.98E+06	1.09E+03	2.68E+00	2.24E+00	2.54E-02	5.20E-05	6.20E-05
3 mL Multi 36 and 0.01 Bq $\text{mL}^{-1}$ of $^{226}\text{Ra}$ in 25 mM MOPS pH 7 (DF: 3) spiked with 10 pg of Rh	249	1.03E+07	6330	7.34E+06	4.80E+06	1.63E+03	1.41E+00	2.15E+00	3.93E-02	5.19E-05	3.39E-05

DF: dilution factor; /: not present.

**Table S25.** Comparison of the retention of various alkali metals, alkaline earth metals, lanthanides, transition metals, metalloids, and post-transition metals on IIP and NIP 1/6 S1 depending on the percolation medium: 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 (BT) or 1 mM MOPS buffer at pH 7. Elements in bold refer to a different behavior in the two studied media and underlined elements indicate they were partially eliminated ( $\geq 60\%$ ).

		Retained elements		Non-retained elements	
		IIP	NIP	IIP	NIP
Alkali metals	BT	/		Li(I), Rb(I), Cs(I)	
	MOPS	/		Li(I), Rb(I), Cs(I)	
Alkaline earth metals	BT	Sr(II), Ba(II), Ra(II)	/	/	Sr(II), Ba(II), Ra(II)
	MOPS	Sr(II), Ba(II), Ra(II)	/	/	Sr(II), Ba(II), Ra(II)
Lanthanides	BT	La(III)		/	
	MOPS	La(III)		/	
Transition metals	BT	Co(II), Ag(I)	/	V(V), Nb(V), Mo(VI), W(VI)	V(V), Co(II), Nb(V), Mo(VI), Ag(I), W(VI)
	MOPS	Co(II), Ag(I), <b>Nb(V)</b>	<b>Nb(V)</b>	<u>V(V)</u> , Mo(VI), <u>W(VI)</u>	<u>V(V)</u> , Co(II), Mo(VI), Ag(I), <u>W(VI)</u>
Metalloids	BT	/		As(V), Sb(V)	
	MOPS	/		<u>As(V)</u> , Sb(V)	
Post-transition metals	BT	Tl(I), Pb(II), Bi(III)	/	/	Tl(I), Pb(II), Bi(III)
	MOPS	Tl(I), Pb(II), Bi(III)	<b>Pb(II), Bi(III)</b>	/	Tl(I)

## Preparation and characterization of the $^{228}\text{Ra}$ tracer

The  $^{228}\text{Ra}$  tracer was prepared from a commercial  $1,000 \text{ mg L}^{-1}$  Th standard by purification on circa 2 mL of wet UTEVA resin to separate Th from Ra which is not retained on that resin. 2 mL of standard (1 g of  $^{232}\text{Th}$ ) were purified. After packing, the UTEVA resin was rinsed with 0.1 M HCl (6 mL) and UP water (8 mL) before conditioning to wash the resin and column. The column was then conditioned with 3 M  $\text{HNO}_3$  (8 mL) and the sample was acidified to reach this molarity before being loaded on the cartridge. Ra was eluted in 5 mL of 3 M  $\text{HNO}_3$ . Fractions containing Ra (4-5 in **Figure S17**) were collected in a Savillex PFA Teflon vial, evaporated to dryness using an EvapoClean system (Analab) ( $90^\circ\text{C}$  overnight), and re-dissolved in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  (2 mL) by heating the vials with closed lids at  $90^\circ\text{C}$  for 15 min. 1.8 mL of the purified Ra fraction were kept for the application presented in section V.4.6.2 of the article and two aliquots of 0.1 mL were used to determine the isotope ratio  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  ( $^{226}\text{Ra}$  impurities mainly due to  $^{230}\text{Th}$  decay) and the  $^{228}\text{Ra}$  concentration by isotope dilution, respectively. The applied methodology is summarized in **Figure S17**.

For isotope dilution, the aliquot was spiked with a well characterized  $^{226}\text{Ra}$  solution (prepared from an in-house  $^{226}\text{Ra}$  source at  $11.92 \text{ Bq g}^{-1}$ ) in order to make a final mixture with an atomic ratio close to 1. After spiking and adjusting the molarity of the sample to 0.5 M  $\text{HNO}_3$ , isotopic equilibration was waited. An isotopic reference material (IRMM-3636 certified for  $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$  isotope ratio) was added to each aliquot (spiked and unspiked) before analysis in Apex Omega-ICP-MS in order to correct for the instrumental mass bias by using the exponential mass fractionation law (EMFL) (Eq. **(18)** in section V.4.6.2). The ICP-MS acquisition parameters are described in **Table S21**. The  $^{228}\text{Ra}$  concentration was calculated using the isotope dilution equation (Eq. **(S3)**). As in our case there was no  $^{228}\text{Ra}$  brought by the  $^{226}\text{Ra}$  spike, Eq. **(S3)** is a simplified form of the general isotope dilution equation. The associated uncertainty was estimated using a Monte-Carlo simulation approach. To do this, uncertainty for each parameter of Eq. **(S3)** was assessed, taking into account analytical uncertainties related to the solutions preparation (e.g. in-house  $^{226}\text{Ra}$  source and weighing) or to the analysis when applicable (e.g. uncertainties for isotope ratios were calculated according to Eq. **(S4)**).

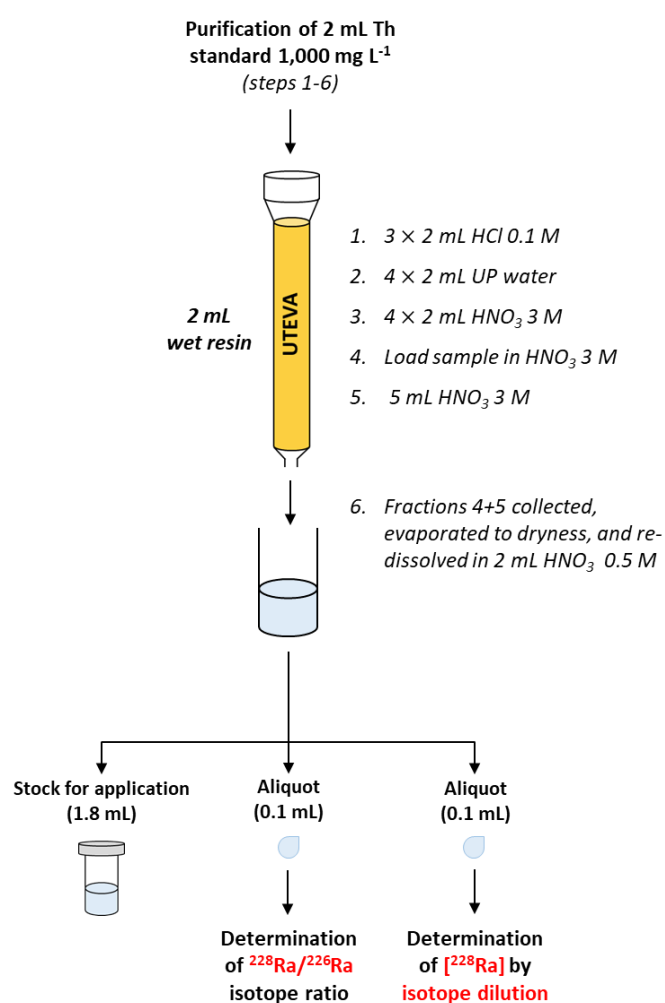
$$[^{228}\text{Ra}]_s = \frac{[^{226}\text{Ra}]_{sp} \frac{M_{sp}}{M_s}}{\frac{226}{228}(R_m - R_s)} \quad (\text{S3})$$

where  $[^{228}\text{Ra}]_s$  and  $[^{226}\text{Ra}]_{sp}$  are the  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  concentrations of the sample (aliquot unspiked) and of the spike solution ( $\text{pg g}^{-1}$ ), respectively,  $M_s$  and  $M_{sp}$  are the mass of sample and spike solutions

mixed together (g), 226 and 228 are the atomic mass of the corresponding isotopes ( $\text{g mol}^{-1}$ ), and  $R_s$  and  $R_m$  are the  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  measured isotope ratios in the unspiked sample (*i.e.* unspiked aliquot) and in the mixture (*i.e.* spiked aliquot).

$$\text{uncertainty} = \frac{STD}{\sqrt{n}} \quad (S4)$$

where  $STD$  is the standard deviation of the isotope ratio measured for  $n$  replicates. For this experiment, the number of replicates in ICP-MS settings was 15 and three analyses of the same sample were performed.



**Figure S17.** Workflow for spike preparation and characterization (Th standard containing  $^{228}\text{Ra}$ ).

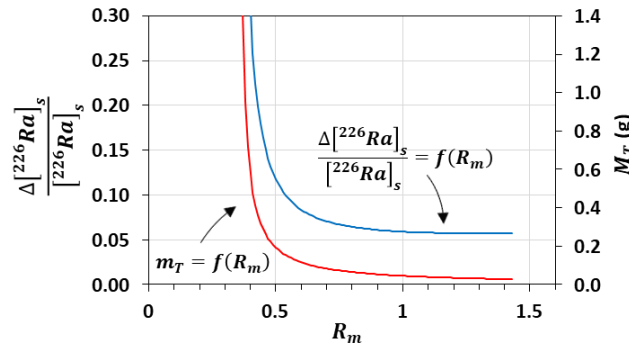
### Uncertainty related to the measurement of $^{226}\text{Ra}$ by isotope dilution

The relative uncertainty for the  $^{226}\text{Ra}$  concentration in the sample  $\frac{\Delta[^{226}\text{Ra}]_s}{[^{226}\text{Ra}]_s}$  (Eq. (S5)) and the mass of tracer solution  $M_T$  (Eq. (S6)) plotted in **Figure S18** were calculated as follows, based on Eq. (17) presented in the article:

$$\frac{\Delta[^{226}\text{Ra}]_s}{[^{226}\text{Ra}]_s} = \sqrt{\left(\frac{\Delta[^{228}\text{Ra}]_T}{[^{228}\text{Ra}]_T}\right)^2 + \frac{\Delta R_m^2 + \Delta R_T^2}{(R_m - R_T)^2} + \left(\frac{\Delta M_T}{M_T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M_S}{M_S}\right)^2} \quad (\text{S5})$$

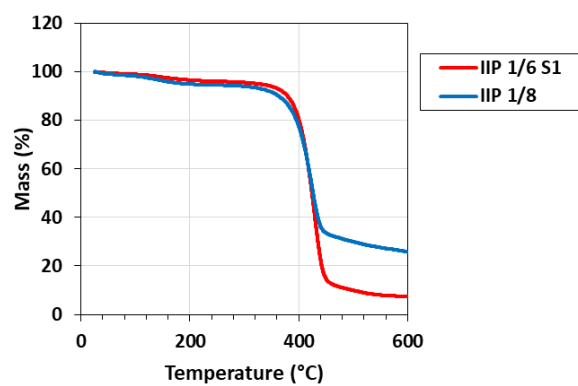
$$M_T = \frac{[^{226}\text{Ra}]_s M_S}{[^{228}\text{Ra}]_T (R_m - R_T)} \times \frac{228}{226} \quad (\text{S6})$$

where  $[^{228}\text{Ra}]_T$  is the  $^{228}\text{Ra}$  concentration in the tracer solution ( $\text{pg g}^{-1}$ ),  $R_m$  is the atomic ratio 226/228 in the mixture,  $R_T$  is the same atomic ratio but in the tracer solution, and  $M_T$  and  $M_S$  are the mass of tracer and sample solutions added to the mixture (g), respectively.  $\Delta[^{228}\text{Ra}]_T$ ,  $\Delta R_m$ ,  $\Delta R_T$ ,  $\Delta M_T$ , and  $\Delta M_S$  are the uncertainties associated to parameters aforementioned.

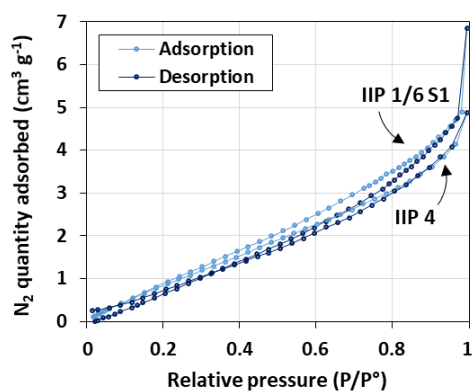


**Figure S18.** Relative uncertainty induced by isotopic dilution and mass of  $^{226}\text{Ra}$  tracer solution required to reach the corresponding  $R_m$  in the mixture.  $R_m$  refers to the atomic ratio 226/228 of the mixture (sample + tracer). Curves were plotted using Eq. (S5), Eq. (S6), and the following data:  $[^{226}\text{Ra}]_s = 0.08 \text{ mBq L}^{-1}$ ,  $M_S = 5 \pm 0.005 \text{ g}$ ,  $[^{228}\text{Ra}]_T = 0.38 \pm 0.02$ ,  $R_T = 0.35 \pm 0.01$ ,  $\Delta M_T = M_T/1000$ , and  $\Delta R_m = 2R_m/100$ .

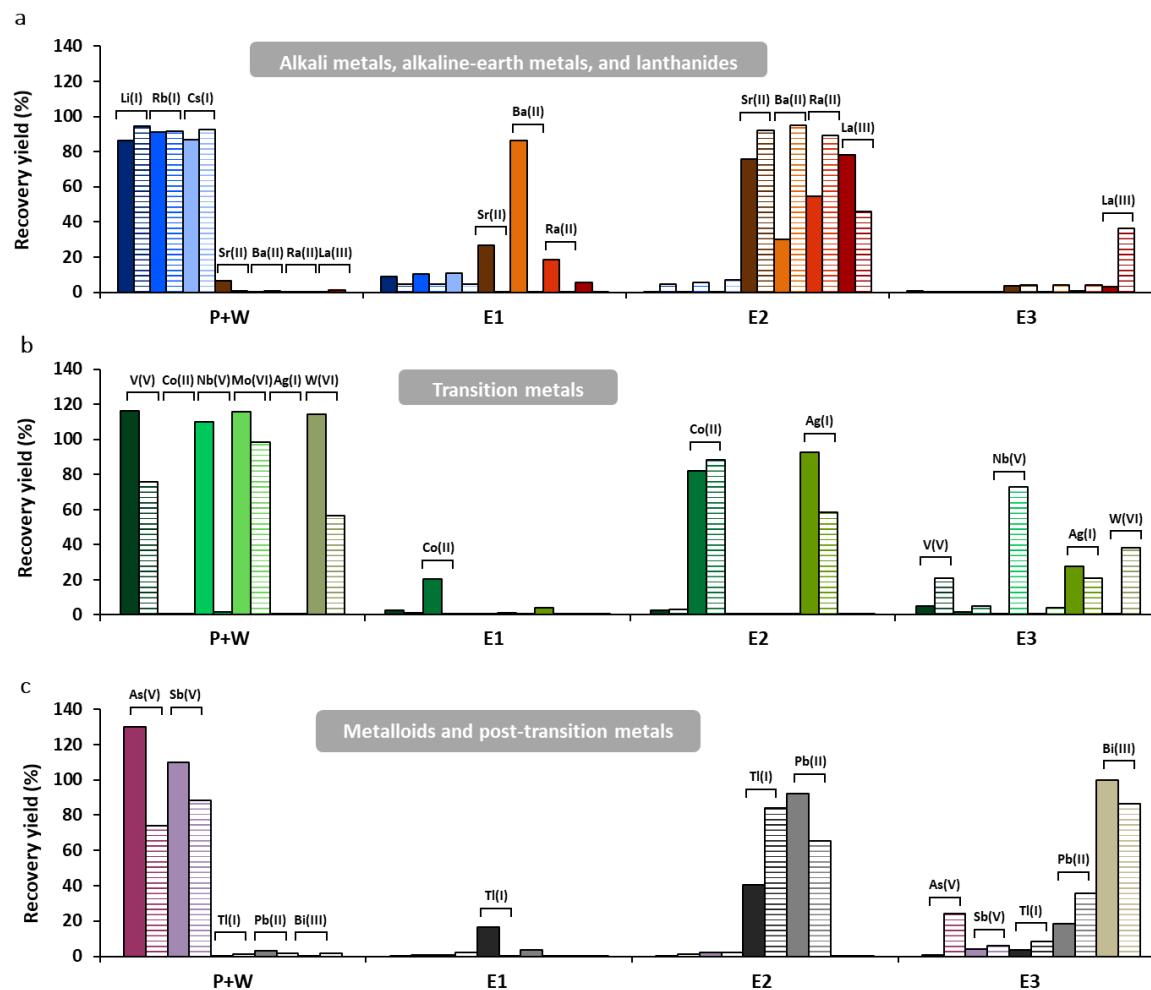




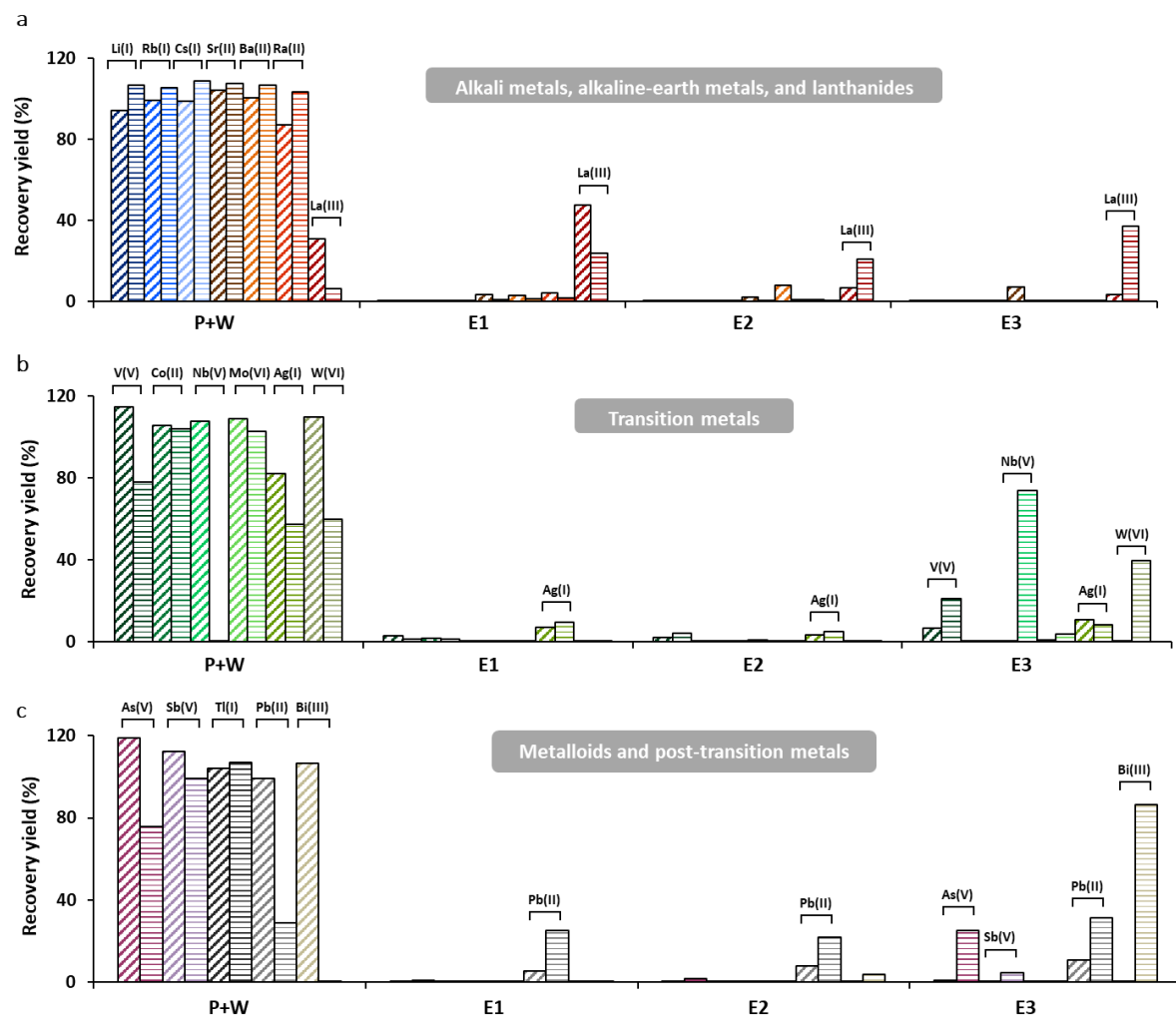
**Figure S19.** Thermogravimetric analysis of IIPs 1/6 S1, and 1/8.



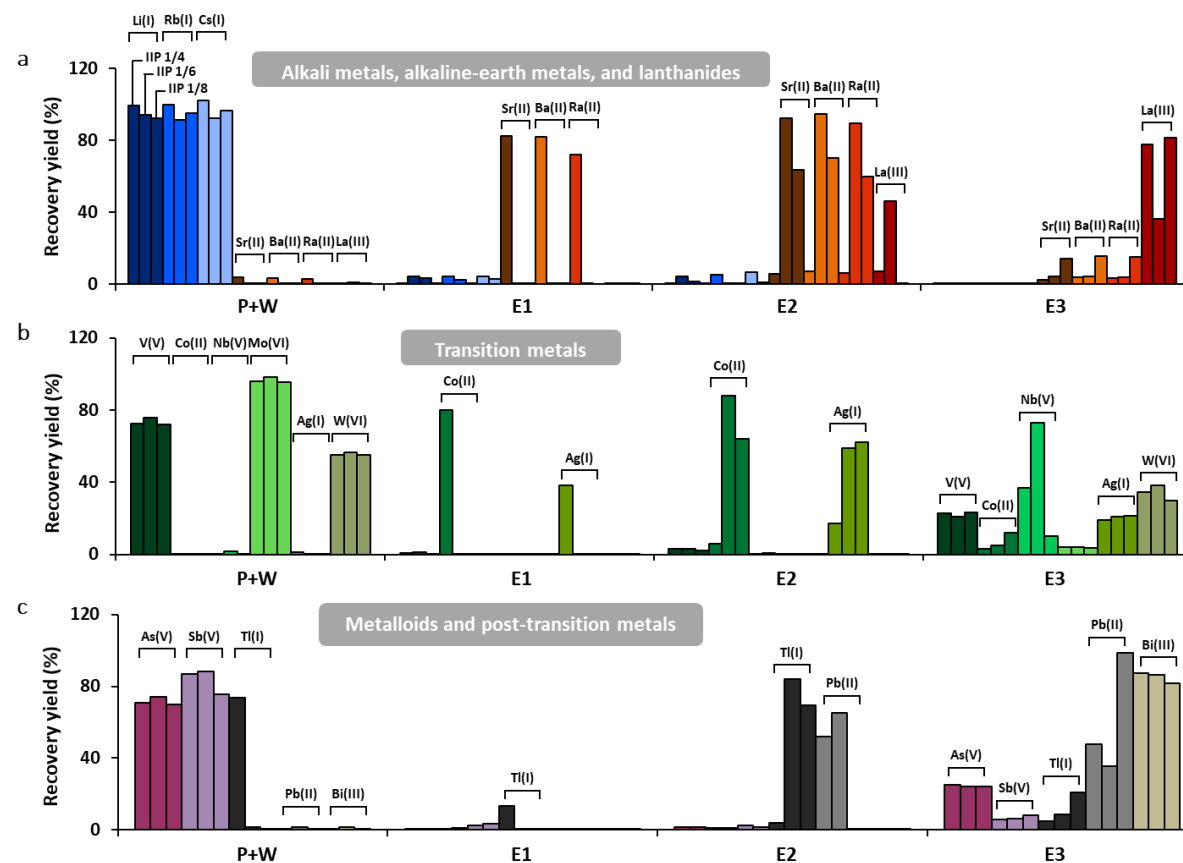
**Figure S20.** N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of the IIPs 1/4 and 1/6 S1.



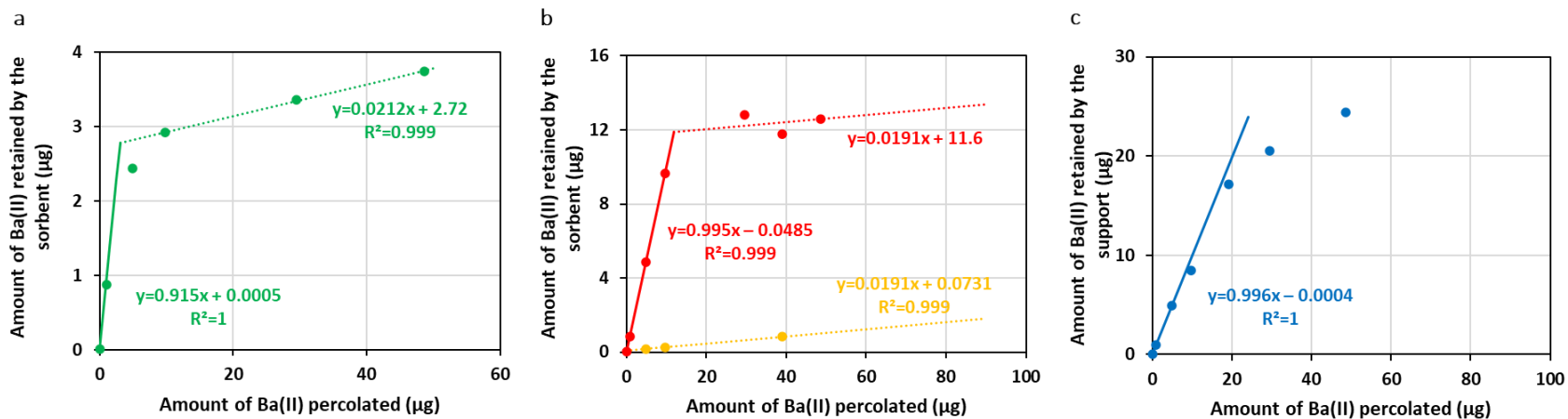
**Figure S21.** Extraction profiles of various alkali metals, alkaline earth metals, and lanthanides (a), of transition metals (b), and of metalloids and post-transition metals (c) on IIP synthesized with a template/monomer proportion of 1/6 S1 depending on the percolation medium. P: percolation of 1 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 (solid color) or 1 mM MOPS buffer at pH 7 (horizontal stripes), spiked with  $0.01 \text{ Bq mL}^{-1}$  of  $^{226}\text{Ra}$  and  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  of other elements. W: washing steps with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 1.5 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. Fractions were analyzed by ICP-MS. In brackets: oxidation degrees assumed to be predominant between pH 1 and 7.



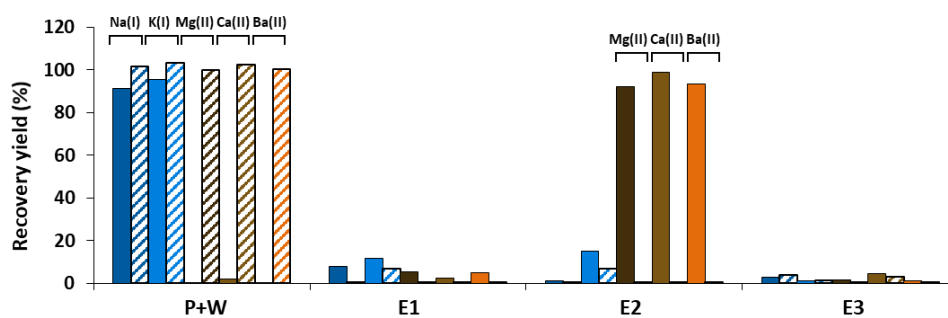
**Figure S22.** Extraction profiles of various alkali metals, alkaline earth metals, and lanthanides (a), of transition metals (b), and of metalloids and post-transition metals (c) on NIP 1/6 S1 (control polymer of IIP 1/6 S1) depending on the percolation medium. P: percolation of 1 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 (hatched) or 1 mM MOPS buffer at pH 7 (horizontal stripes), spiked with  $0.01 \text{ Bq mL}^{-1}$  of  $^{226}\text{Ra}$  and  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  of other elements. W: washing steps with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 1.5 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. Fractions were analyzed by ICP-MS. In brackets: oxidation degrees assumed to be predominant between pH 1 and 7.



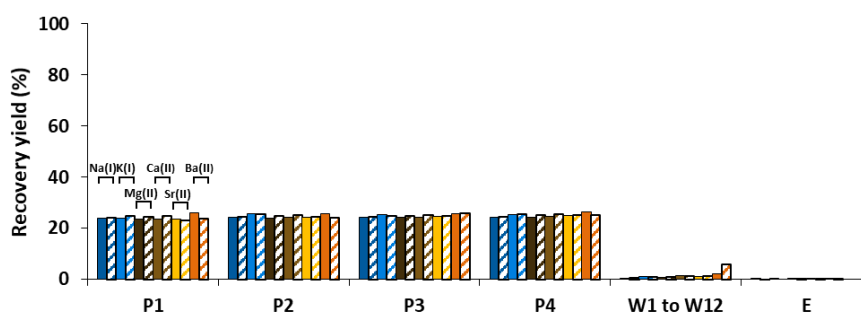
**Figure S23.** Extraction profiles of various alkali metals, alkaline earth metals, and lanthanides (a), of transition metals (b), and of metalloids and post-transition metals (c) on IIPs synthesized with a template/monomer proportion of 1/4, 1/6 S1, and 1/8. P: percolation of 1 mL of 1 mM MOPS buffer at pH 7 spiked with  $0.01 \text{ Bq mL}^{-1}$  of  $^{226}\text{Ra}$  and  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  of other elements. W: washing steps with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 1.5 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. Fractions were analyzed by ICP-MS. In brackets: oxidation degrees assumed to be predominant between pH 1 and 7.



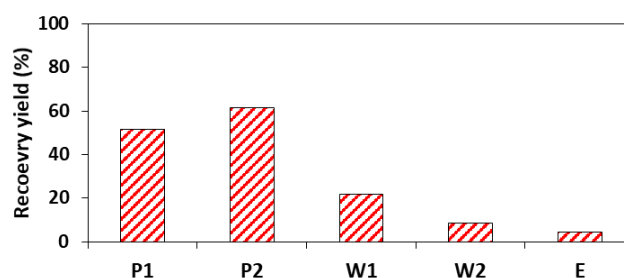
**Figure S24.** Amount of Ba(II) retained on 60 mg of IIP 1/4 (a), 30 mg of IIP 1/6 and its NIP (b), and 60 mg of IIP 1/8 (c) as a function of the amount of Ba(II) percolated. The optimized extraction procedure described in section V.4.4.2 was applied.



**Figure S25.** SPE profiles of major alkali and alkaline earth metals on IIP and NIP 1/6 S1. P: percolation of 1 mL of 1 mM MOPS at pH 7 spiked with  $6.0 \text{ mg L}^{-1}$  of Ca(II) and  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$  of Na(I), K(I), Mg(II), and Ba(II). W: washing steps with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 1.5 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. Fractions were analyzed by ICP-OES.



**Figure S26.** SPE profile of major alkali and alkaline earth metals on IIP and NIP 1/6 S1 after percolation of 20 mL of Volvic®. P: percolation of 20 mL of Volvic® buffered with 1 mM MOPS at pH 7 and spiked with  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  of Ba(II). W1 to W12: washing steps with 0.5 mL of UP water, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3.8, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3.6, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3.4, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3.2, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2.8, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2.6, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2.4, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2.2, and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, respectively. E: Elution with 1.5 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M. Na(I), K(I), Mg(II), and Ca(II) were analyzed by ICP-OES and Ba(II) by ICP-MS.



**Figure S27.** SPE profile of  $^{226}\text{Ra}$  obtained for the NIP 1/6 S1. P: percolation of 5 mL of Mont Roucoux® water buffered with 1 mM MOPS at pH 7 and spiked with  $^{226}\text{Ra}$  ( $80 \text{ mBq L}^{-1}$ ) and  $^{228}\text{Ra}$ . P1 and P2 are collected fractions with volumes of 2.5 mL. W1 and W2: washing steps with 2.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E: Elution with 2 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M.

## Annexe 8 : Spécificité de la résine TK-Ra utilisée en SPE

**Tableau S26.** Comparaison de la rétention de divers métaux alcalins, alcalino-terreux et lanthanides (a), métaux de transition (b), métalloïdes et métaux pauvres testés sur la résine TK-Ra utilisée en SPE en fonction du milieu de percolation : 25 mM Bis-Tris à pH 7, 1 mM MOPS à pH 7 ou 25 mM MOPS à pH 7. Les éléments en gras présentent un comportement différent en fonction du milieu de percolation et ceux soulignés sont partiellement éliminés lors de la purification (≥60%).

		Éléments retenus	Éléments non retenus
<b>Alcalins</b>	25 mM Bis-Tris	/	Li(I), Rb(I), Cs(I)
	1 mM MOPS	/	Li(I), Rb(I), Cs(I)
	25 mM MOPS	/	Li(I), Rb(I), Cs(I)
<b>Alcalino-terreux</b>	25 mM Bis-Tris	<b>Sr(II)</b> , Ra(II)	/
	1 mM MOPS	Ra(II)	<b><u>Sr(II)</u></b>
	25 mM MOPS	Ra(II)	<b><u>Sr(II)</u></b>
<b>Lanthanides</b>	25 mM Bis-Tris	<b>La(III)</b>	/
	1 mM MOPS	<b>La(III)</b>	/
	25 mM MOPS	/	<b><u>La(III)</u></b>
<b>Métaux de transition</b>	25 mM Bis-Tris	<b>Co(II)</b> , Ag(I)	<b>V(V)</b> , <b>Nb(V)</b> , Mo(VI), W(VI)
	1 mM MOPS	<b>Nb(V)</b> , Ag(I)	<b><u>V(V)</u></b> , <b><u>Co(II)</u></b> , Mo(VI), W(VI)
	25 mM MOPS	Ag(I)	<b><u>V(V)</u></b> , <b><u>Co(II)</u></b> , <b><u>Nb(V)</u></b> , Mo(VI), W(VI)
<b>Métalloïdes</b>	25 mM Bis-Tris	/	As(V), <b><u>Sb(V)</u></b>
	1 mM MOPS	/	<b><u>As(V)</u></b> , <b><u>Sb(V)</u></b>
	25 mM MOPS	/	As(V), <b><u>Sb(V)</u></b>
<b>Métaux pauvres</b>	25 mM Bis-Tris	Tl(I), <b>Pb(II)</b>	<b><u>Bi(III)</u></b>
	1 mM MOPS	Tl(I), <b>Pb(II)</b> , <b>Bi(III)</b>	/
	25 mM MOPS	Tl(I)	<b><u>Pb(II)</u></b> , <b><u>Bi(III)</u></b>

## Annexe 9 : Principe général de fonctionnement d'une sonde DET

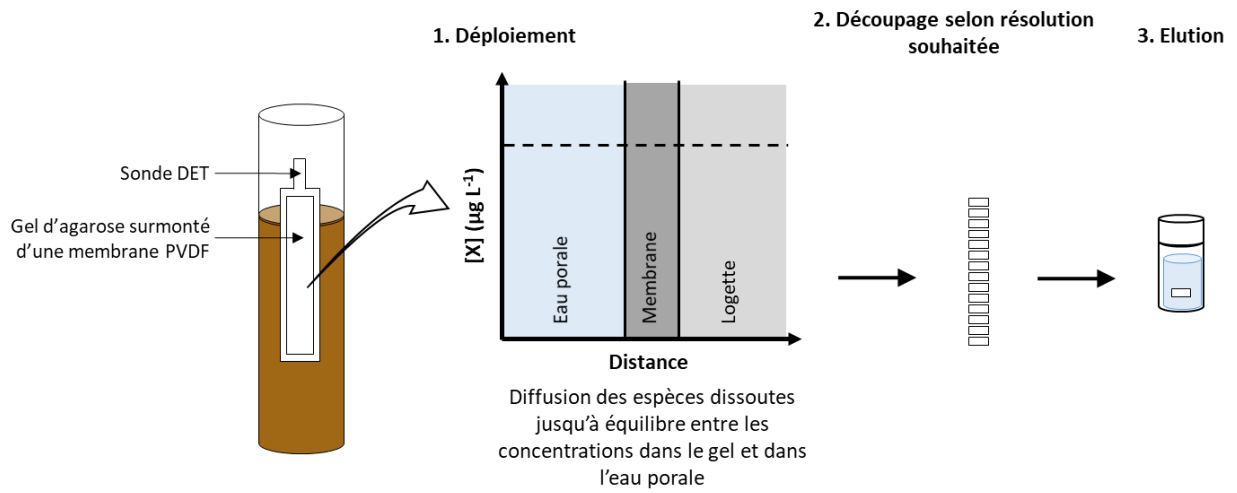
La technique de diffusion à l'équilibre en couche mince (DET, Diffusive Equilibration in Thin-films) a été mise au point pour étudier les profils verticaux de concentration à l'interface eau/sédiment à une échelle millimétrique. La sonde DET qui est commercialisée par DGT® Research Ltd. se compose de 75 logettes d'agarose espacées de 1 mm permettant l'échantillonnage d'espèces dissoutes sur une longueur de 15 cm. Une membrane en difluorure de polyvinylidène est placée sur les gels afin de maintenir les logettes en place et assurer une protection contre l'abrasion des gels lors du déploiement du capteur DET dans les sédiments. L'équilibration entre le gel et le milieu de déploiement se fait par un phénomène de diffusion. Le temps d'atteinte de l'équilibre avec le milieu extérieur est en général de 15 à 78 heures lors du déploiement du capteur DET dans les sédiments [274]. Des capteurs sans logettes mais simplement avec une grande bande de gel qui est ensuite découpée, tels que ceux déployés par Subatech, peuvent également mis en place (**Figure S28**).



**Figure S28.** Dispositif DET après déploiement par Subatech sur le site de Rophin (Crédit photo Subatech).

Après déploiement, chaque bande de gel est placée dans une solution d'élution. La composition de celle-ci varie selon les espèces chimiques étudiées. De l'acide dilué est généralement utilisé pour les éléments métalliques et les métalloïdes [275]. Le volume d'élution est conditionné par la consommation en échantillon liquide des outils analytiques (2 à 10 mL pour des analyses élémentaires classiques). Rassembler plusieurs bandes de gel dans la même solution d'élution peut être un moyen de garantir un niveau de concentration suffisant en espèces dissoutes d'intérêts pour les analyses. Cependant, la résolution est de ce fait plus grande. Le principe de fonctionnement des DET est illustré en **Figure S29**.

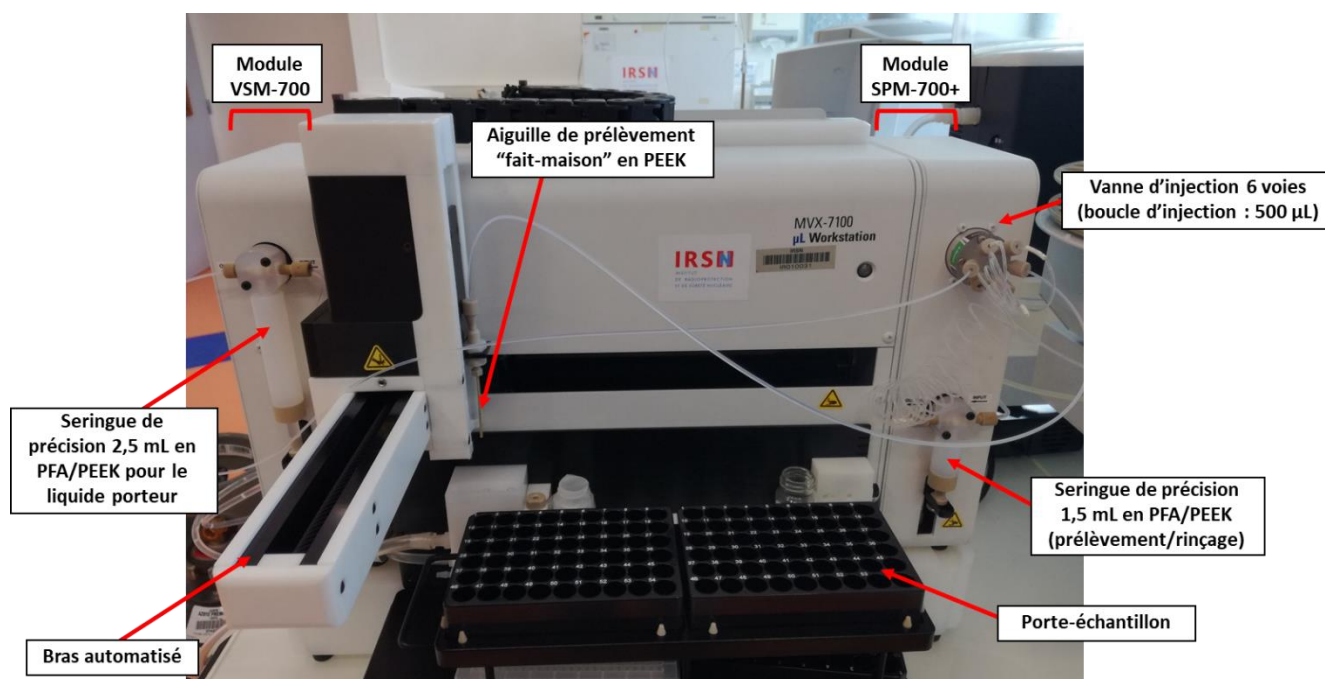




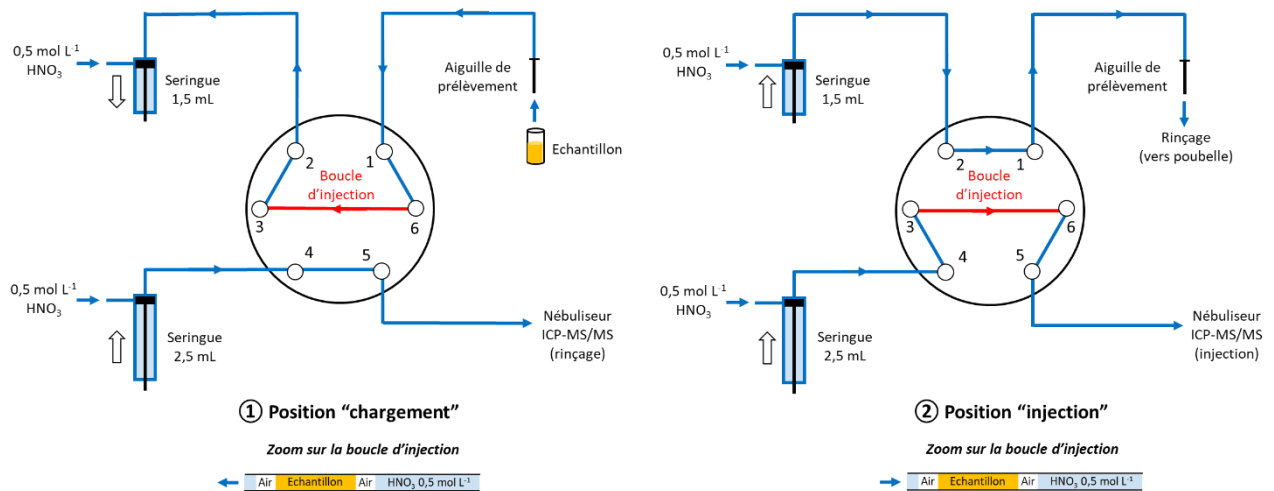
**Figure S29.** Principe de fonctionnement d'une sonde DET.

## Annexe 10 : Fonctionnement du micropasseur MVX-7100

Les éléments constitutifs du micropasseur MVX-7100 sont présentés en **Figure S30** et son principe d'utilisation en **Figure S31**. En position « chargement » (①), ce système utilise des pompes seringues, de 1,5 et de 2,5 mL pour respectivement charger l'échantillon dans une boucle d'injection de 500  $\mu\text{L}$  et rincer le reste du système avec de l'acide dilué. Le chargement est effectué entre deux bulles d'air (dont le volume est réglable) pour éviter le contact avec l'acide de rinçage ( $\text{HNO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) et ainsi éviter toute dilution de l'échantillon. Lors du déclenchement de l'analyse, la vanne 6 voies est commutée et passe en position « injection » (②). Le micro-volume d'échantillon est alors entraîné par de l'acide vers le système d'introduction de l'ICP-MS. La vitesse d'introduction de l'échantillon est contrôlée par une seringue de précision de 2,5 mL. Les parties du circuit ne voyant pas l'échantillon sont en parallèle rincées avec de l'acide *via* la seringue de 1,5 mL pour rendre le système opérationnel pour la prochaine analyse.



**Figure S30.** Éléments constitutifs du micropasseur Teledyne-Cetac Technologies MVX-7100.



**Figure S31.** Fonctionnement de la vanne 6 voies du micropasseur MVX-7100 en positions « chargement » et « injection ».

**Tableau S27.** Paramètres d'acquisition en ICP-MS pour la mesure du <sup>226</sup>Ra dans les eaux porales. \* : HNO<sub>3</sub> utilisé pour transporter l'échantillon vers le système d'introduction de l'ICP-MS, ici un désolvateur (Apex Omega).

Micropasseur MVX-7100	
Volume d'échantillon injecté (μL) / Débit de remplissage de la boucle d'injection (μL min <sup>-1</sup> )	150 / 300
Volume d'HNO <sub>3</sub> * (μL) / Débit d'injection (μL min <sup>-1</sup> )	1200 / 125
ICP-MS/MS Agilent 8800	
Temps de stabilisation (s)	95
Isotopes suivis	<sup>226</sup> Ra, <sup>228</sup> Ra, <sup>88</sup> Sr, <sup>137</sup> Ba, <sup>146</sup> Nd, <sup>182</sup> W, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi, <sup>232</sup> Th, <sup>233</sup> U, <sup>236</sup> U
Peak pattern	1 point
Temps d'intégration (s)	2 pour m/z 226 et 228 et 0,1 pour tous les autres m/z
Nombre de répliqués	20
Nombre de balayage	100

## LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

### Liste des figures

<b>Figure 1.</b> Efficiency of the extraction protocol exemplified by the plot of the decontamination factors as a function of the ionic radius after extraction on a calixarene-based sorbent [80].	40
<b>Figure 2.</b> $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$ isotope ratios of an UOx sample measured by MC-ICP-MS with $\text{N}_2\text{O}$ in the cell after purification by only SPE (identified as FP Cs fraction) or SPE combined to a LC separation (identified as HPLC pure Cs fraction). Error bars represent external reproducibility evaluated from the relative standard deviations (coverage factor $k=2$ ) [90].	69
<b>Figure 3.</b> Impact of the $\text{N}_2\text{O}$ flow rate in the collision reaction cell on signals intensity of $^{133}\text{Cs}^+$ , $^{138}\text{Ba}^+$ , $^{138}\text{BaO}^+$ , and $^{138}\text{BaOH}^+$ for a solution containing $100 \mu\text{g L}^{-1}$ [90].	74
<b>Figure 4.</b> Comparison of signals intensity of $^{135}\text{Cs}$ and $^{137}\text{Cs}$ in presence of variable concentrations of $^{133}\text{Cs}$ in ICP-MS/MS without (a) and with APEX-Q as introduction system (b). ( $n=5$ with uncertainties corresponding to 1 SD for each point) [103].	75
<b>Figure 5.</b> Interlaboratory comparison of $^{226}\text{Ra}$ content in 5 sediments using two ICP-MS configurations (STD mode and KED mode) and radiometric techniques (alpha and gamma spectrometry) [30].	81
<b>Figure 6.</b> Principe de la synthèse d'un IIP.	92
<b>Figure 7.</b> Méthodes de polymérisation. M : monomer, I : initiator, D : dispersing phase, S : surfactant, IN : insoluble nanoseeds [171].	94
<b>Figure 8.</b> Synthèse d'un IIP selon différentes approches.	95
<b>Figure 9.</b> Principe de l'extraction sur phase solide (SPE) sur polymères à empreintes.	100
<b>Figure 10.</b> Profil d'extraction idéal obtenu après optimisation de la procédure d'extraction sur un couple IIP/NIP.	101
<b>Figure 11.</b> Spectre FTIR du ligand B12C4 (a), du Rb(I)-IIP avant élimination des ions empreintes, et Rb(I)-IIP après élimination des ions empreintes (c) [202].	103
<b>Figure 12.</b> Effet du pH sur la capacité d'adsorption d'un Li(I)-IIP et son NIP déterminé par mesures en batch [193].	116
<b>Figure 13.</b> Pourcentage d'ions désorbés (i.e. quantité d'ions désorbés dans le milieu d'élution considéré/quantité d'ions adsorbés sur le support) des ions $\text{Sr}^{2+}$ sur un Sr(II)-IIP en fonction de différentes concentrations en $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4$ [221].	118
<b>Figure 14.</b> Isothermes d'adsorption de $\text{Cs}^+$ sur un Cs(I)-IIP (A) et son NIP (B) à différentes températures [129].	119
<b>Figure 15.</b> Courbes de fin de fixation expérimentales et prédites par les modèles de Thomas (courbes continues) et Adams-Bohart (courbes en pointillés), obtenues à partir d'expériences en colonne par adsorption de $\text{Cs}^+$ sur un Cs(I)-IIP à différentes températures (a) et différents débits (b). $C_0$ et $C_t$ sont	

respectivement la concentration initiale en ions et la concentration en ions en sortie de colonne à l'instant $t$ [129].	119
<b>Figure 16.</b> Capacité d'adsorption ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) pour différents ions interférents ( $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$ ) sur un Li(I)-IIP et son NIP [194].	121
<b>Figure 17.</b> Arbre décisionnel employé pour les tests de solubilités.	132
<b>Figure 18.</b> Photos de l'IIP Cs(I)-MED et son NIP (a), et de l'IIP Ba(II)-MED et son NIP (b).	134
<b>Figure 19.</b> Profils d'extraction de Cs(I) sur les couples IIP/NIP Cs(I)-MED, MEAD, MHED et MHEAD (30 mg) (a) et de Ba(II) sur les couples IIP/NIP Ba(II)-MED et MHED (30 mg) (b) après percolation dans un tampon Bis-Tris 25 mM à pH 7. P : percolation de 1 mL de Bis-Tris 25 mM à pH 7 dopés avec $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cs(I) et Ba(II), L : lavage avec 1 mL de Bis-Tris 25 mM à pH 7, E : élution avec 3 mL d'HCl 1 M. * : $R(\%) < R_{\text{LoQ}}(\%)$ .	136
<b>Figure 20.</b> Profils d'extraction de Cs(I) sur les couples IIP/NIP Cs(I)-MED, MEAD, MHED et MHEAD (30 mg) (a) et de Ba(II) sur les couples IIP/NIP Ba(II)-MED, MEAD, MHED et MHEAD (30 mg) (b) après percolation dans $\text{NH}_3$ à pH 10. P : percolation de 1 mL de $\text{NH}_3$ à pH 10 dopés avec $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cs(I) et Ba(II), L1 à L2 : lavages avec 1 mL de $\text{NH}_3$ à pH 10 et 1 mL d'eau UP, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$ 0,5 M. * : $R(\%) < R_{\text{LoQ}}(\%)$ .	137
<b>Figure 21.</b> Profils d'extraction de Cs(I) sur les couples IIP/NIP Cs(I)-MED, MEAD, MHED et MHEAD (a) et de Ba(II) sur les couples IIP/NIP Ba(II)-MED et MHED (b) après percolation des ions dans $\text{NH}_3$ à pH 10 et optimisation du lavage. P : percolation de 1 mL de $\text{NH}_3$ à pH 10 dopés avec $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cs(I) et Ba(II), L1 à L5 : lavages avec 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 6, 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 5, 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 4, 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 3 et 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 2, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$ 0,5 M. * : $R(\%) < R_{\text{LoQ}}(\%)$ .	138
<b>Figure 22.</b> Profils d'extraction de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II) sur le couple IIP/NIP Cs(I)-MHEAD après percolation dans un tampon imidazole 25 mM à pH 6,5. P : percolation de 1 mL d'un tampon imidazole 25 mM à pH 6,5 dopés avec $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II), L1 à L4 : lavages avec 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 5, 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 4, 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 3 et 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 2, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$ 0,5 M. Les degrés d'oxydation présentés sont supposés prédominants entre pH 1 et pH 7.	140
<b>Figure 23.</b> Profils d'extraction de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II) sur le couple IIP/NIP Ba(II)-MHEAD après percolation dans un tampon imidazole 25 mM à pH 6,5. P : percolation de 1 mL d'un tampon imidazole 25 mM à pH 6,5 dopés avec $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de Li(I), Cs(I), Sr(II), Ba(II), Nd(III), W(VI) et Pb(II), L1 à L4 : lavages avec 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 5, 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 4, 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 3 et 0,5 mL $\text{HNO}_3$ pH 2, E : élution avec 2 mL d' $\text{HNO}_3$ 0,5 M. Les degrés d'oxydation présentés sont supposés prédominants entre pH 1 et pH 7.	140
<b>Figure 24.</b> Complexation kinetics of $\text{Ba}^{2+}$ by the ligand DEGDE (a), MAA (b), and VPA (c) in ACN/DMSO (1/1, v/v), and by DEGDE in MeOH/water (1/1, v/v) (d). $t_c$ : complexation time. The red curve represents a 5 points moving average. At a given time $T_i$ , the moving average was calculated considering the $N$ following conductivity values at times $T_i, T_i + 1 = T_i + 5 \text{ min}, \dots, T_i + N - 1 = T_i + N - 1 \times 5 \text{ min}$ .	163
<b>Figure 25.</b> SPE profiles of Cs(I) and Ba(II) obtained on IIPs and NIPs D, V, DV, and DM by varying the percolation medium (a1, b1, c1, and d1: ACN/DMSO (1/1, v/v); a2, b2, c2, and d2: $\text{NH}_3$ solution adjusted to pH 10; a3, b3, c3, and d3: 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7). P: percolation of 1 mL of test medium spiked with $25 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cs(I) and Ba(II). W: washing with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of $\text{HNO}_3$ pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of $\text{HNO}_3$ pH 3, 0.5 mL of $\text{HNO}_3$ pH 2, and 3 mL of $\text{HNO}_3$ 0.5 M, respectively. Two consecutive bars are plotted when the procedure was repeated twice. All fractions were analyzed	

with an ICP-(CC)-Q-MS system (Agilent 7700x). Tl ( $m/z$  205 monitored) at  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  was used as internal standard to correct matrix effects in solutions containing ACN/DMSO. .... 166

**Figure 26.** SPE profiles of various alkali metals, alkaline-earth metals, and lanthanides (a), of transition metals (b), and of metalloids and post-transition metals (c) on IIP (solid) and NIP (hatched) V. P: percolation of 1 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 spiked with  $0.01 \text{ Bq mL}^{-1}$  of  $^{226}\text{Ra(II)}$  and  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  of other elements. W: washing with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 1.5 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. All fractions were analyzed with an ICP-QQQ-MS (Agilent 8800). Oxidation degrees assumed to be predominant between pH 1 and 7. .... 171

**Figure 27.** Best SPE profile after optimization trials on IIP and NIP V playing on volume of elution solution. P: percolation of 1 mL of  $\text{HNO}_3$  at pH 6 spiked with  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  of Ba(II), and Sr(II), and with  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  of La(III), and Pb(II). W: washing with 0.5 mL of UP water. E1 to E10: Elution with  $10 \times 0.5$  mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E11: Elution with 3 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M. All fractions were analyzed with an ICP-(CC)-Q-MS system (Agilent 7700x)..... 173

**Figure 28.** Differences in SPE profiles of IIPs 1/4 (a), 1/6 S1 (b), and 1/8 (c) towards some cations. P: percolation of 1 mL of 1 mM MOPS buffer at pH 7 spiked with  $0.01 \text{ Bq mL}^{-1}$  of  $^{226}\text{Ra}$  and  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  of Sr(II), Ba(II), La(III), Co(II), Nb(V), Ag(I), Tl(I), and Pb(II). W: washing steps with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 1.5 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. In brackets: oxidation degrees assumed to be predominant between pH 1 and 7. .... 196

**Figure 29.** Capacity curves of the IIPs 1/4 (green), 1/6 S1 (red), and 1/8 (blue), and of the NIP 1/6 S1 (yellow) obtained by loading increasing amounts of Ba(II) and applying the optimized extraction procedure described in section V.4.4.2. .... 197

**Figure 30.** Comparison of four adsorption isotherm models with experimental data obtained for the IIPs 1/4 (60 mg of sorbent) (a), 1/6 S1 (30 mg) (b), and 1/8 (60 mg) (c) after extraction of a solution of 1 mM MOPS buffer at pH 7 (1 mL) containing  $0.01\text{-}50 \mu\text{g Ba(II)}$ . .... 200

**Figure 31.** Extraction recovery of Ba(II) (100 ng) percolated on IIPs 1/6 S1 and 1/8 (100 mg of sorbent) as a function of the volume of the percolation solution (1 mM MOPS buffer at pH 7). .... 201

**Figure 32.** SPE profiles of three independent syntheses of IIP 1/6 (S1: 30 mg of sorbent, S2 and S3: 60 mg of sorbent). Recoveries of Cs(I) and Ba(II) are represented in blue and red, respectively. Average recoveries ( $1\sigma$ ,  $n = 3$ ) indicated on IIP 1/6 S2. P: percolation of 1 mL of 25 mM Bis-Tris buffer at pH 7 spiked with  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  of Cs(I) and Ba(II). W: washing steps with 0.5 mL of UP water and 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0.5 mL of  $\text{HNO}_3$  pH 2, and 3 mL of  $\text{HNO}_3$  0.5 M, respectively. .... 202

**Figure 33.** LOD and LOQ estimated from the analysis of three different blanks with an Apex Omega introduction system coupled to an ICP-MS (Agilent 8800):  $\text{HNO}_3$  0.5 M solution, elution fraction resulting from the purification of 5 mL of unspiked Mont Roucoux® mineral water buffered with 1 mM MOPS at pH 7 (chemical blank), and non-purified buffered Mont Roucoux® water..... 206

**Figure 34.** Profils SPE de divers alcalins, alcalino-terreux et lanthanides (a), métaux de transition (b), métalloïdes et métaux pauvres (c) sur la résine TK-Ra (30 mg). P : percolation de 1 mL de Bis-Tris 25 mM à pH 7 (ou MOPS 1 mM à pH 7 ou MOPS 25 mM à pH 7) dopés avec  $0,01 \text{ Bq mL}^{-1}$  de  $^{226}\text{Ra}$  et  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  des autres éléments. L : lavages avec 0,5 mL eau UP et 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 4. E1 à E3 : élution avec 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 3, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  pH 2 et 1,5 mL  $\text{HNO}_3$  0,5 M. Fractions analysées en ICP-MS. Les degrés d'oxydation présentés sont supposés prédominants entre pH 1 et pH 7. .... 214

- Figure 35.** Profils SPE des alcalins et alcalino-terreux majeurs sur la résine TK-Ra. P : percolation de 1 mL de MOPS 1 mM à pH 7 dopés avec 6.0 mg L<sup>-1</sup> de Ca(II) et 1.5 mg L<sup>-1</sup> de Na(I), K(I), Mg(II) et Ba(II) ou 0,01 Bq mL<sup>-1</sup> de <sup>226</sup>Ra (ces résultats proviennent de la **Figure 34**). L : lavages avec 0,5 mL eau UP et 0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 4. E1 à E3 : élution avec 0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 3, 0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 2 et 1,5 mL HNO<sub>3</sub> 0,5 M. Fractions analysées en ICP-OES. .... 215
- Figure 36.** Courbe de capacité de la résine TK-Ra obtenue par extraction SPE sur la cartouche C1 (a) et comparaison des données expérimentales à quatre modèles d'isothermes d'adsorption (b). q<sub>e</sub> : quantité de Ba(II) adsorbée par unité de masse de support, C<sub>e</sub> : concentration en Ba(II) dans les fractions combinées de percolation et lavage, i.e. le Ba(II) non retenu sur la résine. .... 216
- Figure 37.** Rendement d'extraction de Ba(II) en fonction du volume de solution percolé (MOPS 1 mM à pH 7 dopé avec 100 ng de Ba(II)) sur la résine TK-Ra (30 mg, cartouche C1). .... 217
- Figure 38.** Profils SPE des métaux alcalins et alcalino-terreux majeurs obtenus après extraction de 10 mL de Volvic® sur deux cartouches contenant 30 mg de résine TK-Ra (C2 et C3 correspondant respectivement à la première et deuxième barre). P : percolation de 10 mL de Volvic® tamponnés avec 1 mM de MOPS à pH 7 et dopés avec 10 µg L<sup>-1</sup> de Ba(II). L : lavages avec 0,5 mL eau UP et 0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 4. E1 à E3 : élution avec 0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 3, 0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 2 et 1,5 mL HNO<sub>3</sub> 0,5 M. Na(I), K(I), Mg(II) et Ca(II) analysés en ICP-OES et Ba(II) en ICP-MS. .... 218
- Figure 39.** Rendements en <sup>226</sup>Ra obtenus après extraction de 10 mL de Volvic® sur la résine TK-Ra (30 mg, cartouche C2). P1 et P2 : percolation de 2x5 mL de Volvic® tamponnés avec 1 mM de MOPS à pH 7 et dopés avec 0,01 Bq mL<sup>-1</sup> de <sup>226</sup>Ra. L : lavages avec 0,5 mL eau UP et 0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 4. E1 à E3 : élution avec 0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 3, 0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 2 et 1,5 mL HNO<sub>3</sub> 0,5 M. .... 218
- Figure 40.** Rendements des ions co-extraits avec le Ra(II) dans les fractions d'élution E1 (0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 3) et E2 (0,5 mL HNO<sub>3</sub> pH 2) lors de l'extraction SPE d'une solution multiélémentaire dopée à 0,01 Bq mL<sup>-1</sup> de <sup>226</sup>Ra et 10 µg L<sup>-1</sup> des autres éléments sur 30 mg d'IIP 1/6 (barres pleines, milieu de percolation : 25 mM de Bis-Tris à pH 7) et 30 mg de résine TK-Ra (barres avec rayures, milieu de percolation : 25 mM de MOPS à pH 7). .... 222
- Figure 41.** Profils d'élution de différents éléments sur la résine AnaLig® Ra-01 en fonction du milieu et du volume d'élution. NTA : acide nitriloacétique. Figure extraite de la référence [66]. .... 222
- Figure 42.** Carte replaçant les activités minières passées sur le site de Rophin, la zone de stockage et la zone humide traversée par le cours d'eau Le Gourgeat. Le point INSPECT correspond à la position de déploiement des dispositifs DET en septembre 2020 (Source : ZATU, projet INSPECT)..... 225
- Figure 43.** Signaux du <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra et rapport <sup>226</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra bruts (a) et signaux du <sup>233</sup>U, <sup>236</sup>U et rapport <sup>233</sup>U/<sup>236</sup>U lors de la mesure par ICP-MS de l'éluat après purification sur la résine AnaLig® Ra-01 (b) de l'extrait de l'échantillon DET2-1B. .... 228
- Figure 44.** Dépôts de NTA en sortie du désolvateur (a) et dans le tube de transfert vers la torche à plasma (b) (c) après passage des 8 échantillons..... 228
- Figure 45.** Profil moyenné du <sup>226</sup>Ra dans les échantillons d'eaux porales prélevées sur le site de Rophin par Subatech au moyen de la technique DET. Résultats affichés sous la forme A<sub>DET</sub>±1σ. .... 230

## Liste des tableaux

<b>Table 1.</b> Potential interferences that can impact $^{137}\text{Cs}$ and $^{226}\text{Ra}$ ICP-MS detection.....	33
<b>Table 2.</b> Properties of various sorbents encountered in SPE procedures of radium and cesium.....	37
<b>Table 3.</b> SPE procedures for extraction of radium and cesium from aqueous samples or solid extracts coupled off-line or on-line to ICP-MS analysis.....	46
<b>Table 4.</b> Compilation of alternative approaches to SPE for extraction and/or purification of radium and cesium before their ICP-MS analysis. ....	59
<b>Table 5.</b> Separation techniques associated or not to sample preparation methods before detection of cesium isotopes by ICP-MS.....	71
<b>Table 6.</b> Data of $^{226}\text{Ra}$ and $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ measured by ICP-MS in various CRM certified or not in $^{226}\text{Ra}$ . ....	82
<b>Table 7.</b> Data of $^{135}\text{Cs}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{135}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$ , and $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ measured by ICP-MS in various CRM certified in $^{137}\text{Cs}$ .....	83
<b>Tableau 8.</b> Conditions de synthèse des IIP répertoriés dans la littérature pour les ions alcalins et alcalino-terreux. Classement par famille chimique, proximité avec les ions ciblés et ordre chronologique de publication. ....	106
<b>Tableau 9.</b> Caractérisation des IIP répertoriés dans la littérature pour les ions alcalins et alcalino-terreux destinés à une application SPE. Les grandeurs $K_d$ , $k$ , $k'$ et capacité présentées dans ce tableau ont été définies dans la section II.1.3.1. Classement par famille chimique, proximité avec les ions ciblés et ordre chronologique de publication.....	110
<b>Tableau 10.</b> Résultats des tests de solubilité des sels de nitrate de césium et baryum en présence de MAA et d'EGDMA en proportion 1 (0,25 mmol)/4/20 dans différents solvants (classement par ordre de polarité croissant pour les solvants purs). Composition finale du solvant précisée lorsque le mélange résultant était soluble. NT : Non traité.....	132
<b>Tableau 11.</b> Compositions des IIP synthétisés à partir des ions empreintes Cs(I) et Ba(II) (0,5 mmol). Temps de complexation : 2 h pour les Cs(I)-IIP et 24 h pour les Ba(II)-IIP. Initiateur : AIBN. Initiation thermique (60°C, 24 h).....	133
<b>Tableau 12.</b> Tests comparatifs de la solubilité des mélanges de polymérisation contenant un sel de nitrate ou de chlorure de césium ou baryum avec MAA et EGDMA en proportion 1(0,25 mmol)/4/20 dans différents solvants (classement par ordre de polarité croissant pour les solvants purs). Composition finale du solvant précisée lorsque le mélange résultant était soluble. NT : Non traité.....	147
<b>Table 13.</b> Compositions of the six IIPs synthesized in ACN/DMSO (1/1, v/v) as porogen. The corresponding NIPs were synthesized in the same conditions without introducing the template. ....	156
<b>Table 14.</b> Barium complexes identified in ESI(+/-)-MS depending on the ligand(s) (L).....	159
<b>Table 15.</b> BET surface areas determined by nitrogen adsorption/desorption experiments of some polymers. Uncertainties estimated from specifications provided by the constructor and summarized in <b>Table S17</b> . ...	169
<b>Tableau 16.</b> Complexes du césium identifiés en ESI(+/-)-MS en fonction du(des) ligand(s) (L). ....	175



<b>Tableau 17.</b> Comparaison de l'intensité des signaux lors de deux infusions de solutions de CsCl seul et DEGDE seul à $10^{-4}$ M en mode ESI(+) sur l'Orbitrap Q Exactive Plus.....	176
<b>Tableau 18.</b> Tests de solubilité des mélanges de polymérisation retenus pour les nouvelles synthèses de Cs(I)-IIP. Composition finale du solvant précisée lorsque le mélange résultant était soluble. NT : Non traité. ....	177
<b>Tableau 19.</b> Compositions des trois nouveaux Cs(I)-IIP synthétisés à partir de 0,25 mmol d'ions empreintes. Temps de complexation : 24 h. Initiateur : AIBN. Initiation thermique (60°C, 24 h).....	178
<b>Table 20.</b> Concentrations of major alkali and alkaline earth metals ( $\text{mg L}^{-1}$ ) in Volvic® and Mont Roucouc® mineral waters according to the bottle label or quantified by us (*). ....	191
<b>Table 21.</b> BET surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) of the IIPs as a function of the monomer proportion. Estimated uncertainties are of 76% from specifications provided by the constructor and summarized in <b>Table S23</b> . ....	194
<b>Table 22.</b> Values of $RSS$ and constants for each nonlinear adsorption isotherm model evaluated. Parameters were defined in section V.4.4.3.....	199
<b>Tableau 23.</b> Ba(II) recovery depending on the nature (Volvic® and Mont Roucouc®) and volume of mineral water percolated on IIP 1/6 S2 (100 mg of sorbent). W1 and W2: washing steps with 0.5 mL of ultrapure water and 0.5 mL of $\text{HNO}_3$ pH 4. E1 to E3: Elution with 0.5 mL of $\text{HNO}_3$ pH 3, 0.5 mL of $\text{HNO}_3$ pH 2, and 1.5 mL of $\text{HNO}_3$ 0.5 M, respectively. ....	204
<b>Tableau 24.</b> Valeurs des sommes des carrés des résidus ( $RSS$ ) et des constantes pour chaque modèle d'isotherme d'adsorption évalué sous sa forme non linéaire. Paramètres définis dans la section V.4.4.3. ...	216
<b>Tableau 25.</b> Comparaison de l'IIP développé et de la résine TK-Ra à la résine AnaLig® Ra-01 pour l'extraction du Ra. ....	221
<b>Tableau 26.</b> Echantillons DET issus de la campagne de prélèvement de 2020 dans la zone humide de Rophin. Dénomination des horizons selon la classification du projet INSPECT.....	225
<b>Tableau 27.</b> Estimation de la résolution minimum des DET pouvant être déployés en vue d'une seconde campagne.....	231

## RÉFÉRENCES

- [1] Le nucléaire en chiffres, EDF France. (2015). <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres> (accessed January 10, 2022).
- [2] International Atomic Energy Agency, The environmental behaviour of radium, 2014.
- [3] D. Gupta, Impact of cesium on plants and the environment, Springer Science+Business Media, New York, NY, 2016.
- [4] A. Burger, I. Lichtscheidl, Stable and radioactive cesium: A review about distribution in the environment, uptake and translocation in plants, plant reactions and plants' potential for bioremediation, Science of The Total Environment. 618 (2018) 1459–1485. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.298>.
- [5] P. Thakur, A.L. Ward, A.M. González-Delgado, Optimal methods for preparation, separation, and determination of radium isotopes in environmental and biological samples, Journal of Environmental Radioactivity. 228 (2021) 106522. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106522>.
- [6] M. Boudias, A. Gourgiotis, G. Montavon, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, 226Ra and 137Cs determination by inductively coupled plasma mass spectrometry: state of the art and perspectives including sample pretreatment and separation steps, Journal of Environmental Radioactivity. 244–245 (2022) 106812. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106812>.
- [7] W. Wang, R.D. Evans, K. Newman, A. Toms, Automated separation and measurement of 226Ra and trace metals in freshwater, seawater and fracking water by online ion exchange chromatography coupled with ICP-MS, Microchemical Journal. 167 (2021) 106321. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106321>.
- [8] T. Zhang, D. Bain, R. Hammack, R.D. Vidic, Analysis of Radium-226 in High Salinity Wastewater from Unconventional Gas Extraction by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol. 49 (2015) 2969–2976. <https://doi.org/10.1021/es504656q>.
- [9] F. Lagacé, D. Foucher, C. Surette, O. Clarisse, Quantification of 226Ra at environmental relevant levels in natural waters by ICP-MS: Optimization, validation and limitations of an extraction and preconcentration approach, Talanta. 167 (2017) 658–665. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.031>.
- [10] R.D. Evans, A. Izmer, K. Benkhedda, A. Toms, A. Fernando, W. Wang, Continuous online determination of <sup>226</sup>Ra in liquid effluents using automated column chromatography-ICP-MS, Can. J. Chem. 93 (2015) 1226–1231. <https://doi.org/10.1139/cjc-2015-0247>.
- [11] L. Copia, S. Nisi, W. Plastino, M. Ciarletti, P.P. Povinec, Low-level 226Ra determination in groundwater by SF-ICP-MS: optimization of separation and pre-concentration methods, Journal of Analytical Science and Technology. 6 (2015) 22. <https://doi.org/10.1186/s40543-015-0062-5>.
- [12] D. Larivière, D.K. Brownell, V.N. Epov, R.J. Cornett, R.D. Evans, Determination of 226Ra in sediments by ICP-MS: A comparative study of three sample preparation approaches, J Radioanal Nucl Chem. 273 (2007) 337–344. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-6870-3>.

- [13] D. Larivière, V.N. Epov, K.M. Reiber, R.J. Cornett, R.D. Evans, Micro-extraction procedures for the determination of Ra-226 in well waters by SF-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta*. 528 (2005) 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.09.076>.
- [14] Y. El Ouardi, A. Giove, M. Laatikainen, C. Branger, K. Laatikainen, Benefit of ion imprinting technique in solid-phase extraction of heavy metals, special focus on the last decade, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9 (2021) 106548. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106548>.
- [15] F. Shakerian, K.-H. Kim, E. Kwon, J.E. Szulejko, P. Kumar, S. Dadfarnia, A.M. Haji Shabani, Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 83 (2016) 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.08.001>.
- [16] V.V. Kusumkar, M. Galamboš, E. Viglašová, M. Daňo, J. Šmelková, Ion-Imprinted Polymers: Synthesis, Characterization, and Adsorption of Radionuclides, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 1083. <https://doi.org/10.3390/ma14051083>.
- [17] G. Jia, J. Jia, Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology, *Journal of Environmental Radioactivity*. 106 (2012) 98–119. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.12.003>.
- [18] B.C. Russell, I.W. Croudace, P.E. Warwick, Determination of <sup>135</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs in environmental samples: A review, *Analytica Chimica Acta*. 890 (2015) 7–20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.06.037>.
- [19] L. Song, Y. Yang, M. Luo, Y. Ma, X. Dai, Rapid determination of radium-224/226 in seawater sample by alpha spectrometry, *Journal of Environmental Radioactivity*. 171 (2017) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.01.024>.
- [20] M. Straub, P.-A. Pittet, G. Amzalag, F. Bochud, S. Baechler, P. Froidevaux, Determination of <sup>226</sup>Ra at low levels in environmental, urine, and human bone samples and <sup>223</sup>Ra in bone biopsy using alpha-spectrometry and metrological traceability to <sup>229</sup>Th/<sup>225</sup>Ra or <sup>226</sup>Ra, *Analytica Chimica Acta*. 1031 (2018) 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.007>.
- [21] P. van Beek, M. Souhaut, J.-L. Reyss, Measuring the radium quartet (<sup>228</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra, <sup>224</sup>Ra, <sup>223</sup>Ra) in seawater samples using gamma spectrometry, *Journal of Environmental Radioactivity*. 101 (2010) 521–529. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.12.002>.
- [22] A. Molina Porras, M. Condomines, J.L. Seidel, Determination of low-level Radium isotope activities in fresh waters by gamma spectrometry, *Applied Radiation and Isotopes*. 120 (2017) 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.12.010>.
- [23] F. Perrier, J. Aupiais, F. Girault, T.A. Przylibski, H. Bouquerel, Optimized measurement of radium-226 concentration in liquid samples with radon-222 emanation, *Journal of Environmental Radioactivity*. 157 (2016) 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.03.006>.
- [24] J.M. Godoy, L.M. Vianna, M.L.D.P. Godoy, A.C. Almeida, Determination of <sup>226</sup>Ra in produced water by liquid scintillation counting, *Journal of Environmental Radioactivity*. 160 (2016) 25–27. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.02.018>.
- [25] R. Idoeta, S. Rozas, C. Olondo, A. Párraga, M. Herranz, <sup>226</sup>Ra determination in complex samples using liquid scintillation counting, *J Radioanal Nucl Chem*. 318 (2018) 1773–1784. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6260-z>.
- [26] W.A. Haller, R.W. Perkins, J.M. Nielsen, Cesium-137 Determination in Fission Products by Direct Beta-Gamma Coincidence Counting, *Nuclear Applications*. 3 (1967) 436–443. <https://doi.org/10.13182/NT67-A27842>.

- [27] J. Zheng, K. Tagami, S. Homma-Takeda, W. Bu, The key role of atomic spectrometry in radiation protection, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 1676. <https://doi.org/10.1039/c3ja50217a>.
- [28] D. Lariviere, V.F. Taylor, R.D. Evans, R.J. Cornett, Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 61 (2006) 877–904. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.07.004>.
- [29] A. Abbasi, A review of the analytical methodology to determine Radium-226 and Radium-228 in drinking waters, *Radiochimica Acta*. 106 (2018) 819–829. <https://doi.org/10.1515/ract-2018-2967>.
- [30] X. Hou, P. Roos, Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples, *Analytica Chimica Acta*. 608 (2008) 105–139. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.012>.
- [31] International Atomic Energy Agency, *Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples*, Internat. Atomic Energy Agency, Vienna, 2010.
- [32] J. Lehto, X. Hou, *Chemistry and Analysis of Radionuclides*, 1st edition, Wiley-VCH, 2011.
- [33] W. Bu, J. Zheng, X. Liu, K. Long, S. Hu, S. Uchida, Mass spectrometry for the determination of fission products  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$ : A review of methodology and applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 119 (2016) 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.03.008>.
- [34] I.W. Croudace, B.C. Russell, P.W. Warwick, Plasma source mass spectrometry for radioactive waste characterisation in support of nuclear decommissioning: a review, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 494–526. <https://doi.org/10.1039/C6JA00334F>.
- [35] G. Yang, H. Tazoe, M. Yamada, Rapid determination of  $^{135}\text{Cs}$  and precise  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratio in environmental samples by single-column chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*. 908 (2016) 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.041>.
- [36] J. Zheng, K. Tagami, W. Bu, S. Uchida, Y. Watanabe, Y. Kubota, S. Fuma, S. Ihara,  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Isotopic Ratio as a New Tracer of Radiocesium Released from the Fukushima Nuclear Accident, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 5433–5438. <https://doi.org/10.1021/es500403h>.
- [37] J. Zheng, W. Bu, K. Tagami, Y. Shikamori, K. Nakano, S. Uchida, N. Ishii, Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Atomic Ratio in Environmental Samples by Combining Ammonium Molybdophosphate (AMP)-Selective Cs Adsorption and Ion-Exchange Chromatographic Separation to Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 86 (2014) 7103–7110. <https://doi.org/10.1021/ac501712m>.
- [38] T. Ohno, Y. Muramatsu, Determination of radioactive cesium isotope ratios by triple quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 347. <https://doi.org/10.1039/c3ja50291k>.
- [39] L. Cao, J. Zheng, H. Tsukada, S. Pan, Z. Wang, K. Tagami, S. Uchida, Simultaneous determination of radiocesium ( $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) and plutonium ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ) isotopes in river suspended particles by ICP-MS/MS and SF-ICP-MS, *Talanta*. 159 (2016) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.008>.
- [40] M.A. Amr, A.-F.I. Helal, A.T. Al-Kinani, P. Balakrishnan, Ultra-trace determination of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , and  $^{240}\text{Pu}$  by triple quadruple collision/reaction cell-ICP-MS/MS: Establishing a baseline for global fallout in Qatar soil and sediments, *Journal of Environmental Radioactivity*. 153 (2016) 73–87. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.12.008>.

- [41] F.M. Wærsted, K.A. Jensen, E. Reinoso-Maset, L. Skipperud, High Throughput, Direct Determination of <sup>226</sup>Ra in Water and Digested Geological Samples, *Anal. Chem.* 90 (2018) 12246–12252. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03494>.
- [42] H. Ben Yaala, R. Fniter, D. Foucher, O. Clarisse, Direct analysis of radium-226 in sediment by ICP-MS: an analytical challenge?, *J. Anal. At. Spectrom.* 34 (2019) 1597–1605. <https://doi.org/10.1039/C9JA00156E>.
- [43] G. Xiao, Y. Liu, R.L. Jones, Determination of <sup>226</sup>Ra in urine using triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry, *Radiation Protection Dosimetry.* 191 (2020) 391–399. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncaa180>.
- [44] V.N. Epov, D. Lariviere, R.D. Evans, C. Li, R.J. Cornett, Direct determination of <sup>226</sup>Ra in environmental matrices using collision cell inductively coupled plasma mass-spectrometry, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 256 (2003) 53–60. <https://doi.org/10.1023/A:1023343824444>.
- [45] M.K. Beklemishev, Sadik. Elshani, C.M. Wai, Solvent Extraction of Radium with Crown Ether Carboxylic Acids, *Anal. Chem.* 66 (1994) 3521–3524. <https://doi.org/10.1021/ac00092a036>.
- [46] F.W.B. van Leeuwen, W. Verboom, D.N. Reinhoudt, Selective extraction of naturally occurring radioactive Ra<sup>2+</sup>, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 753. <https://doi.org/10.1039/b506073g>.
- [47] J. Wang, S. Zhuang, Cesium separation from radioactive waste by extraction and adsorption based on crown ethers and calixarenes, *Nuclear Engineering and Technology.* 52 (2020) 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.08.001>.
- [48] C.F. Poole, *Solid-phase extraction*, 1st edition, Elsevier, Waltham, MA, 2019.
- [49] C. Poole, Z. Mester, M. Miró, S. Pedersen-Bjergaard, J. Pawliszyn, Glossary of terms used in extraction (IUPAC Recommendations 2016), *Pure and Applied Chemistry.* 88 (2016) 517–558. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0903>.
- [50] B. Buszewski, M. Szultka, Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review, *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* 42 (2012) 198–213. <https://doi.org/10.1080/07373937.2011.645413>.
- [51] C. Dalencourt, A. Michaud, A. Habibi, A. Leblanc, D. Larivière, Rapid, versatile and sensitive method for the quantification of radium in environmental samples through cationic extraction and inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 33 (2018) 1031–1040. <https://doi.org/10.1039/C8JA00060C>.
- [52] E.M. van Es, B.C. Russell, P. Ivanov, D. Read, Development of a method for rapid analysis of Ra-226 in groundwater and discharge water samples by ICP-QQQ-MS, *Applied Radiation and Isotopes.* 126 (2017) 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.02.019>.
- [53] C.J. Park, P.J. Oh, H.Y. Kim, D.S. Lee, Determination of <sup>226</sup>Ra in mineral waters by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry after sample preparation by cation exchange, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 223–227. <https://doi.org/10.1039/a808234k>.
- [54] V.F. Hodge, G.A. Laing, An Evaluation of the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer for the Determination of Radium-226 in Drinking Water, *Radiochimica Acta.* 64 (1994). <https://doi.org/10.1524/ract.1994.64.34.211>.
- [55] G. Yang, J. Zheng, K. Tagami, S. Uchida, J. Zhang, J. Wang, J. Du, Simple and sensitive determination of radium-226 in river water by single column-chromatographic separation coupled to SF-ICP-MS analysis in medium resolution mode, *Journal of Environmental Radioactivity.* 220–221 (2020) 106305. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106305>.

- [56] M. Bonin, D. Larivière, P.P. Povinec, Detection of radium at the attogram per gram level in copper by inductively coupled plasma mass spectrometry after cation-exchange chromatography, *Anal. Methods*. 12 (2020) 2272–2278. <https://doi.org/10.1039/D0AY00512F>.
- [57] D.S. Moon, W.C. Burnett, S. Nour, P. Horwitz, A. Bond, Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO<sub>2</sub> Resin, *Applied Radiation and Isotopes*. 59 (2003) 255–262. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(03\)00193-3](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(03)00193-3).
- [58] Z. Varga, Preparation and characterization of manganese dioxide impregnated resin for radionuclide pre-concentration, *Applied Radiation and Isotopes*. 65 (2007) 1095–1100. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2007.05.001>.
- [59] Z. Varga, Ultratrace-level radium-226 determination in seawater samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem*. 390 (2008) 511–519. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1394-9>.
- [60] M. Bourquin, P. van Beek, J.-L. Reyss, M. Souhaut, M.A. Charette, C. Jeandel, Comparison of techniques for pre-concentrating radium from seawater, *Marine Chemistry*. 109 (2008) 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.01.002>.
- [61] S. Dulanská, V. Gardoňová, F. Šebesta, Ľ. Mátel, A rapid determination of <sup>226</sup>Ra in water using composite ion exchanger MnO<sub>2</sub>–PAN, *J Radioanal Nucl Chem*. 303 (2015) 47–51. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3454-x>.
- [62] S. Dulanská, M. Štofaničková, Ľ. Mátel, I. Novák, O. Šauša, I. Matko, S. Zvachová, Preparation and characterization of MnO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub> composite resin for <sup>226</sup>Ra pre-concentration in water samples, *Applied Radiation and Isotopes*. 140 (2018) 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.019>.
- [63] S. Joannon, C. Pin, Ultra-trace determination of <sup>226</sup>Ra in thermal waters by high sensitivity quadrupole ICP-mass spectrometry following selective extraction and concentration using radium-specific membrane disks, *J. Anal. At. Spectrom*. 16 (2001) 32–36. <https://doi.org/10.1039/b007682l>.
- [64] G. Schettler, H. Oberhänsli, K. Hahne, Ra-226 and Rn-222 in saline water compartments of the Aral Sea region, *Applied Geochemistry*. 58 (2015) 106–122. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.005>.
- [65] C. Dalencourt, M.N. Chabane, J.-C. Tremblay-Cantin, D. Larivière, A rapid sequential chromatographic separation of U- and Th-decay series radionuclides in water samples, *Talanta*. 207 (2020) 120282. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120282>.
- [66] M. Verlinde, J. Gorny, G. Montavon, S. Khalfallah, B. Boulet, C. Augeray, D. Larivière, C. Dalencourt, A. Gourgiotis, A new rapid protocol for <sup>226</sup>Ra separation and preconcentration in natural water samples using molecular recognition technology for ICP-MS analysis, *Journal of Environmental Radioactivity*. 202 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.02.003>.
- [67] C.J. Pedersen, The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. 27 (1988) 1021–1027. <https://doi.org/10.1002/anie.198810211>.
- [68] R.M. Izatt, Charles J. Pedersen: Innovator in macrocyclic chemistry and co-recipient of the 1987 Nobel Prize in chemistry, *Chem. Soc. Rev*. 36 (2007) 143–147. <https://doi.org/10.1039/B613448N>.
- [69] M.L. Dietz, R. Chiarizia, E.P. Horwitz, R.A. Bartsch, V. Talanov, Effect of Crown Ethers on the Ion-Exchange Behavior of Alkaline Earth Metals. Toward Improved Ion-Exchange Methods for the Separation and Preconcentration of Radium, *Anal. Chem*. 69 (1997) 3028–3037. <https://doi.org/10.1021/ac9700437>.

- [70] R. Chiarizia, M.L. Dietz, E.P. Horwitz, W.C. Burnett, P.H. Cable, Radium separation through complexation by aqueous crown ethers and ion exchange or solvent extraction, *Separation Science and Technology*. 34 (1999) 931–950. <https://doi.org/10.1080/01496399908951074>.
- [71] N. AlHaddad, R. Sidaoui, M. Tabbal, I. Abbas, P.-E. Danjou, F. Cazier-Dennin, R. Baydoun, O.E. Samad, A. Rifai, Application of Doehlert experimental design for the removal of radium from aqueous solution by cross-linked phenoxycalix[4]pyrrole-polymer using Ba(II) as a model, *Environ Sci Pollut Res*. 27 (2020) 4325–4336. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07021-w>.
- [72] X. Chen, M. Ji, D.R. Fisher, C.M. Wai, Ionizable Calixarene-Crown Ethers with High Selectivity for Radium over Light Alkaline Earth Metal Ions, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5449–5452. <https://doi.org/10.1021/ic990135+>.
- [73] D.S. Abou, N.A. Thiele, N.T. Gutsche, A. Villmer, H. Zhang, J.J. Woods, K.E. Baidoo, F.E. Escorcia, J.J. Wilson, D.L.J. Thorek, Towards the stable chelation of radium for biomedical applications with an 18-membered macrocyclic ligand, *Chem. Sci.* 12 (2021) 3733–3742. <https://doi.org/10.1039/D0SC06867E>.
- [74] V.N. Epov, D. Lariviere, K.M. Reiber, R.D. Evans, R.J. Cornett, Extraction and determination of Cs in natural waters by ICP-MS after ion exchange separation, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1225. <https://doi.org/10.1039/b403013c>.
- [75] L. Zhu, X. Hou, J. Qiao, Determination of Ultralow Level  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Ratio in Environmental Samples by Chemical Separation and Triple Quadrupole ICP-MS, *Anal. Chem.* 92 (2020) 7884–7892. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01153>.
- [76] L. Zhu, X. Hou, J. Qiao, Determination of  $^{135}\text{Cs}$  concentration and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in waste samples from nuclear decommissioning by chemical separation and ICP-MS/MS, *Talanta*. 221 (2021) 121637. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121637>.
- [77] H.K. Frensdorff, Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 600–606. <https://doi.org/10.1021/ja00732a007>.
- [78] J.F. Dozol, N. Simon, V. Lamare, H. Rouquette, S. Eymard, B. Tournois, D. De Marc, R.M. Macias, A solution for cesium removal from high-salinity acidic or alkaline liquid waste: the crown calix[4]arenes, *Separation Science and Technology*. 34 (1999) 877–909. <https://doi.org/10.1080/01496399908951072>.
- [79] M. Simonnet, Y. Miyazaki, S. Suzuki, T. Yaita, Cesium liquid-liquid extraction by calix-crown ethers: solvent effect, *Progress in Nuclear Science and Technology*. 5 (2018) 66–69. <https://doi.org/10.15669/pnst.5.66>.
- [80] B.C. Russell, P.E. Warwick, I.W. Croudace, Calixarene-based Extraction Chromatographic Separation of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in Environmental and Waste Samples Prior to Sector Field ICP-MS Analysis, *Anal. Chem.* 86 (2014) 11890–11896. <https://doi.org/10.1021/ac5036988>.
- [81] D. Larivière, V.N. Epov, R.D. Evans, R.J. Cornett, Determination of radium-226 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after sequential selective extraction, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 338–343. <https://doi.org/10.1039/b212361d>.
- [82] A.J. Pietruszka, R.W. Carlson, E.H. Hauri, Precise and accurate measurement of  $^{226}\text{Ra}$ – $^{230}\text{Th}$ – $^{238}\text{U}$  disequilibria in volcanic rocks using plasma ionization multicollector mass spectrometry, *Chemical Geology*. 188 (2002) 171–191. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00106-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00106-7).
- [83] J. Fons-Castells, M. Vasile, H. Loots, M. Bruggeman, M. Llauradó, F. Verrezen, On the direct measurement of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  using 3M Empore™ RAD disk by liquid scintillation spectrometry, *J Radioanal Nucl Chem.* 309 (2016) 1123–1131. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4740-6>.

- [84] S. Purkl, A. Eisenhauer, A rapid method for  $\alpha$ -spectrometric analysis of radium isotopes in natural waters using ion-selective membrane technology, *Applied Radiation and Isotopes*. 59 (2003) 245–254. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(03\)00172-6](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(03)00172-6).
- [85] A. Ďurecová, Contribution to the simultaneous determination of  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  by using 3M's EMPORETM radium rad disks, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 223 (1997) 225–228. <https://doi.org/10.1007/bf02223390>.
- [86] E.M. van Es, B.C. Russell, P. Ivanov, M. García Miranda, D. Read, C. Dirks, S. Happel, The behaviour of  $^{226}\text{Ra}$  in high-volume environmental water samples on TK100 resin, *J Radioanal Nucl Chem*. 312 (2017) 105–110. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5203-4>.
- [87] Y. Bi, H. Zhang, B.R. Ellis, K.F. Hayes, Removal of Radium from Synthetic Shale Gas Brines by Ion Exchange Resin, *Environmental Engineering Science*. 33 (2016) 791–798. <https://doi.org/10.1089/ees.2016.0002>.
- [88] T.-L. Tsai, C.-C. Lin, T.-Y. Wang, H.-J. Wei, L.-C. Men, Application of ICP-QMS for the determination of ultratrace-levels of  $^{226}\text{Ra}$  in geothermal water and sediment samples, *J Radioanal Nucl Chem*. 286 (2010) 145–154. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0625-2>.
- [89] Y.-J. Kim, C.-K. Kim, C.-S. Kim, J.-Y. Yun, B.-H. Rho, Determination of  $^{226}\text{Ra}$  in environmental samples using high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, *J Radioanal Nucl Chem*. 240 (1999) 613–618. <https://doi.org/10.1007/BF02349421>.
- [90] M. Granet, A. Nonell, G. Favre, F. Chartier, H. Isnard, J. Moureau, C. Caussignac, B. Tran, Cs–Ba separation using  $\text{N}_2\text{O}$  as a reactant gas in a Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer collision-reaction cell: Application to the measurements of Cs isotopes in spent nuclear fuel samples, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 63 (2008) 1309–1314. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.09.011>.
- [91] F.W.E. Strelow, Quantitative separation of barium from strontium and other elements by cation exchange chromatography in hydrochloric acid-organic solvent eluents, *Anal. Chem*. 40 (1968) 928–931. <https://doi.org/10.1021/ac60262a008>.
- [92] S.R. Scott, K.W.W. Sims, M.K. Reagan, L. Ball, J.B. Schwieters, C. Bouman, N.S. Lloyd, C.L. Waters, J.J. Standish, D.L. Tollstrup, The application of abundance sensitivity filters to the precise and accurate measurement of uranium series nuclides by plasma mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*. 435 (2019) 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.11.011>.
- [93] T.M. Kayzar, R.W. Williams, Developing  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{227}\text{Ac}$  age-dating techniques for nuclear forensics to gain insight from concordant and non-concordant radiochronometers, *J Radioanal Nucl Chem*. 307 (2016) 2061–2068. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4435-4>.
- [94] F. Chabaux, D.B. Othman, J.L. Birck, A new Ra–Ba chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks, *Chemical Geology*. 114 (1994) 191–197. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90052-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90052-3).
- [95] L.H. Vieira, W. Geibert, I. Stimac, D. Koehler, M.M.R. van der Loeff, The analysis of  $^{226}\text{Ra}$  in 1-liter seawater by isotope dilution via single-collector sector-field ICP-MS, *Limnology and Oceanography: Methods*. 19 (2021) 356–367. <https://doi.org/10.1002/lom3.10428>.
- [96] L. Copia, W. Plastino, S. Nisi, M. Ciarletti, P.P. Povinec,  $^{226}\text{Ra}$  and uranium isotopic ratios characterization into the Gran Sasso aquifer, Italy, *J Radioanal Nucl Chem*. 311 (2017) 385–393. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4966-3>.



- [97] K. Benkhedda, D. Larivière, S. Scott, D. Evans, Hyphenation of flow injection on-line preconcentration and ICP-MS for the rapid determination of  $^{226}\text{Ra}$  in natural waters, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 523. <https://doi.org/10.1039/b414812f>.
- [98] J. Ruzicka, Lab-on-valve: universal microflow analyzer based on sequential and bead injection, *Analyst*. 125 (2000) 1053–1060. <https://doi.org/10.1039/B001125H>.
- [99] M.D. Luque de Castro, Laboratory on a Valve: Principles and Applications, in: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11241-7>.
- [100] Y.-L. Yu, Y. Jiang, M.-L. Chen, J.-H. Wang, Lab-on-valve in the miniaturization of analytical systems and sample processing for metal analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 30 (2011) 1649–1658. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.024>.
- [101] B.C. Russell, I.W. Croudace, P.E. Warwick, J.A. Milton, Determination of Precise  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Ratio in Environmental Samples Using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 86 (2014) 8719–8726. <https://doi.org/10.1021/ac501894a>.
- [102] J. Zheng, L. Cao, K. Tagami, S. Uchida, Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with a High-Efficiency Sample Introduction System for Ultratrace Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in Environmental Samples at Femtogram Levels, *Anal. Chem.* 88 (2016) 8772–8779. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02150>.
- [103] L. Zhu, X. Hou, J. Qiao, Determination of low-level  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratios in large volume of seawater by chemical separation coupled with triple-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry measurement for its oceanographic applications, *Talanta*. 226 (2021) 122121. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122121>.
- [104] D. Zok, T. Blenke, S. Reinhard, S. Sprött, F. Kegler, L. Syrbe, R. Querfeld, Y. Takagai, V. Drozdov, I. Chyzhevskiy, S. Kirieiev, B. Schmidt, W. Adlassnig, G. Wallner, S. Dubchak, G. Steinhäuser, Determination of Characteristic vs Anomalous  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Isotopic Ratios in Radioactively Contaminated Environmental Samples, *Environ. Sci. Technol.* (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00180>.
- [105] S. Asai, M. Ohata, Y. Hanzawa, T. Horita, T. Yomogida, Y. Kitatsujji, Direct Quantitation of  $^{135}\text{Cs}$  in Spent Cs Adsorbent Used for the Decontamination of Radiocesium-Containing Water by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 92 (2020) 3276–3284. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05161>.
- [106] Y.-T. Hsieh, G.M. Henderson, Precise measurement of  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  ratios and Ra concentrations in seawater samples by multi-collector ICP mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 1338. <https://doi.org/10.1039/c1ja10013k>.
- [107] M.L. Cozzella, A. Leila, R.S. Hernandez, Determination of  $^{226}\text{Ra}$  in urine samples by Q-ICP-MS: A method for routine analyses, *Radiation Measurements*. 46 (2011) 109–111. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.07.026>.
- [108] M. Bourquin, P. van Beek, J.L. Reyss, J. Riotte, R. Freydier, Determination of  $^{226}\text{Ra}$  concentrations in seawater and suspended particles (NW Pacific) using MC-ICP-MS, *Marine Chemistry*. 126 (2011) 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.05.001>.
- [109] G. Sharabi, B. Lazar, Y. Kolodny, N. Teplyakov, L. Halicz, High precision determination of  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$  isotope ratio in natural waters by MC-ICPMS, *International Journal of Mass Spectrometry*. 294 (2010) 112–115. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.05.011>.

- [110] M.V. Zoriy, Z. Varga, C. Pickhardt, P. Ostapczuk, R. Hille, L. Halicz, I. Segal, J.S. Becker, Determination of  $^{226}\text{Ra}$  at ultratrace level in mineral water samples by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Environ. Monit.* 7 (2005) 514. <https://doi.org/10.1039/b503011k>.
- [111] D.A. Foster, M. Staubwasser, G.M. Henderson,  $^{226}\text{Ra}$  and Ba concentrations in the Ross Sea measured with multicollector ICP mass spectrometry, *Marine Chemistry*. 87 (2004) 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.003>.
- [112] A.M. Meeks, J.M. Giaquinto, J.M. Keller, Application of ICP-MS radionuclide analysis to “Real World” samples of department of Energy radioactive waste, *J. Radioanal Nucl Chem.* 234 (1998) 131–136. <https://doi.org/10.1007/BF02389760>.
- [113] D. Alby, C. Charnay, M. Heran, B. Prelot, J. Zajac, Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: Synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity—A review, *Journal of Hazardous Materials*. 344 (2018) 511–530. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.047>.
- [114] J.L. Mertz, Z.H. Fard, C.D. Malliakas, M.J. Manos, M.G. Kanatzidis, Selective Removal of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$  by  $\text{K}_2\text{xMg}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$  ( $x = 0.5-1$ ) (KMS-2) Relevant to Nuclear Waste Remediation, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2116–2127. <https://doi.org/10.1021/cm400699r>.
- [115] S. Sarina, A. Bo, D. Liu, H. Liu, D. Yang, C. Zhou, N. Maes, S. Komarneni, H. Zhu, Separate or Simultaneous Removal of Radioactive Cations and Anions from Water by Layered Sodium Vanadate-Based Sorbents, *Chem. Mater.* 26 (2014) 4788–4795. <https://doi.org/10.1021/cm501846z>.
- [116] X. Wang, L. Chen, L. Wang, Q. Fan, D. Pan, J. Li, F. Chi, Y. Xie, S. Yu, C. Xiao, F. Luo, J. Wang, X. Wang, C. Chen, W. Wu, W. Shi, S. Wang, X. Wang, Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides, *Sci. China Chem.* 62 (2019) 933–967. <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9492-4>.
- [117] J. Wang, S. Zhuang, Removal of cesium ions from aqueous solutions using various separation technologies, *Rev Environ Sci Biotechnol.* 18 (2019) 231–269. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09499-9>.
- [118] L. Wang, M. Feng, C. Liu, Y. Zhao, S. Li, H. Wang, L. Yan, G. Tian, S. Li, Supporting of Potassium Copper Hexacyanoferrate on Porous Activated Carbon Substrate for Cesium Separation, *Separation Science and Technology*. 44 (2009) 4023–4035. <https://doi.org/10.1080/01496390903183253>.
- [119] Y.K. Kim, K. Bae, Y. Kim, D. Harbottle, J.W. Lee, Immobilization of potassium copper hexacyanoferrate in doubly crosslinked magnetic polymer bead for highly effective  $\text{Cs}^+$  removal and facile recovery, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 68 (2018) 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.07.028>.
- [120] T. Xia, L. Yin, Y. Xie, Y. Ji, Efficiently remove of  $\text{Cs(I)}$  by metals hexacyanoferrate modified magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan nanoparticles, *Chemical Physics Letters*. 746 (2020) 137293. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137293>.
- [121] P. Asgari, S.H. Mousavi, H. Aghayan, H. Ghasemi, T. Yousefi, Nd-BTC metal-organic framework (MOF); synthesis, characterization and investigation on its adsorption behavior toward cesium and strontium ions, *Microchemical Journal*. 150 (2019) 104188. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104188>.
- [122] S. Naeimi, H. Faghihian, Performance of novel adsorbent prepared by magnetic metal-organic framework (MOF) modified by potassium nickel hexacyanoferrate for removal of  $\text{Cs}^+$  from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*. 175 (2017) 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.028>.

- [123] A.G. Darnley, A. Bjoerklund, B. Boelviken, N. Gustavsson, P.V. Koval, J.A. Plant, A. Steenfelt, M. Tauchid, X. Xie, A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for international geochemical mapping final report of IGCP project 259, UNESCO, 1995.
- [124] P. Metilda, K. Prasad, R. Kala, J.M. Gladis, T.P. Rao, G.R.K. Naidu, Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples, *Analytica Chimica Acta*. 582 (2007) 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.052>.
- [125] C.R. Preetha, J.M. Gladis, T.P. Rao, G. Venkateswaran, Removal of Toxic Uranium from Synthetic Nuclear Power Reactor Effluents Using Uranyl Ion Imprinted Polymer Particles, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3070–3074. <https://doi.org/10.1021/es052195m>.
- [126] S.J. Ahmadi, O. Noori-Kalkhoran, S. Shirvani-Arani, Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) ions, *Journal of Hazardous Materials*. 175 (2010) 193–197. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.148>.
- [127] H. Iwasaki, M. Yoshikawa, Molecularly imprinted polyacrylonitrile adsorbents for the capture of Cs<sup>+</sup> ions, *Polymer Journal*. 48 (2016) 1151–1156. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.87>.
- [128] Z. Wang, L. Wang, C. Zhou, C. Sun, Determination of cesium ions in environmental water samples with a magnetic multi-walled carbon nanotube imprinted potentiometric sensor, *RSC Adv.* 11 (2021) 10075–10082. <https://doi.org/10.1039/D0RA09659H>.
- [129] X. Meng, Y. Liu, M. Meng, Z. Gu, L. Ni, G. Zhong, F. Liu, Z. Hu, R. Chen, Y. Yan, Synthesis of novel ion-imprinted polymers by two different RAFT polymerization strategies for the removal of Cs from aqueous solutions, *RSC Advances*. 5 (2015) 12517–12529. <https://doi.org/10.1039/C4RA11459K>.
- [130] M. Shamsipur, H.R. Rajabi, Flame photometric determination of cesium ion after its preconcentration with nanoparticles imprinted with the cesium-dibenzo-24-crown-8 complex, *Microchimica Acta*. 180 (2013) 243–252. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0927-x>.
- [131] L. Yang, S. Li, C. Sun, Selective adsorption and separation of Cs(I) from salt lake brine by a novel surface magnetic ion-imprinted polymer, *Journal of Dispersion Science and Technology*. 38 (2017) 1547–1555. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1261361>.
- [132] Z. Zhang, X. Xu, Y. Yan, Kinetic and thermodynamic analysis of selective adsorption of Cs(I) by a novel surface whisker-supported ion-imprinted polymer, *Desalination*. 263 (2010) 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.044>.
- [133] V.F. Taylor, R.D. Evans, R.J. Cornett, Preliminary evaluation of <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs as a forensic tool for identifying source of radioactive contamination, *Journal of Environmental Radioactivity*. 99 (2008) 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.07.006>.
- [134] H. Isnard, M. Granet, C. Caussignac, E. Ducarme, A. Nonell, B. Tran, F. Chartier, Comparison of thermal ionization mass spectrometry and Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for cesium isotope ratio measurements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 64 (2009) 1280–1286. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.10.004>.
- [135] D. Plausinaitis, E. Naujalis, A. Prokopchik, A. Budreika, Method for Detection of Cs and Sr Isotopes Avoiding Interferences of Ba and Rb in Radioactive Samples using Ion Chromatography Coupled with ICP-MS, *CAC*. 10 (2013) 140–148. <https://doi.org/10.2174/1573411011410010012>.
- [136] M. Liezers, O.T. Farmer, M.L. Thomas, Low level detection of <sup>135</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs in environmental samples by ICP-MS, *J Radioanal Nucl Chem*. 282 (2009) 309–313. <https://doi.org/10.1007/s10967-009-0227-z>.

- [137] J.M.B. Moreno, J.I.G. Alonso, P. Arbore, G. Nicolaou, L. Koch, Characterization of spent nuclear fuels by ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 929–935. <https://doi.org/10.1039/JA9961100929>.
- [138] J.M.B. Moreno, M. Betti, G. Nicolaou, Determination of caesium and its isotopic composition in nuclear samples using isotope dilution-ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 875–879. <https://doi.org/10.1039/a806467i>.
- [139] J.I.G. Alonso, F. Sena, P. Arbore, M. Betti, L. Koch, Determination of fission products and actinides in spent nuclear fuels by isotope dilution ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 381. <https://doi.org/10.1039/ja9951000381>.
- [140] A. Pitois, L.A. de L. Heras, M. Betti, Determination of fission products in nuclear samples by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS), *International Journal of Mass Spectrometry*. 270 (2008) 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.11.012>.
- [141] S.D. Fernández, N. Sugishama, J.R. Encinar, A. Sanz-Medel, Triple Quad ICPMS (ICPQQQ) as a New Tool for Absolute Quantitative Proteomics and Phosphoproteomics, *Anal. Chem.* 84 (2012) 5851–5857. <https://doi.org/10.1021/ac3009516>.
- [142] L. Balcaen, G. Woods, M. Resano, F. Vanhaecke, Accurate determination of S in organic matrices using isotope dilution ICP-MS/MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2012) 33–39. <https://doi.org/10.1039/C2JA30265A>.
- [143] R. St. C. McIntyre, D.C. Grégoire, C.L. Chakrabarti, Vaporization of Radium and Other Alkaline Earth Elements in Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 547–551. <https://doi.org/10.1039/A607270D>.
- [144] M. Song, Th.U. Probst, N.G. Berryman, Rapid and sensitive determination of radiocesium (Cs-135, Cs-137) in the presence of excess barium by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) with potassium thiocyanate as modifier, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 370 (2001) 744–751. <https://doi.org/10.1007/s002160000678>.
- [145] R.E. Sturgeon, S.N. Willie, J. Zheng, A. Kudo, D.C. Grégoire, Determination of ultratrace levels of heavy metals in arctic snow by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 8 (1993) 1053–1058. <https://doi.org/10.1039/JA9930801053>.
- [146] J.S. Becker, R.S. Soma, K.L. Sutton, J.A. Caruso, H.-J. Dietze, Determination of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using different nebulizers, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 933–937. <https://doi.org/10.1039/a809252d>.
- [147] J.S. Becker, H.-J. Dietze, J.A. McLean, A. Montaser, Ultratrace and Isotope Analysis of Long-Lived Radionuclides by Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry Using a Direct Injection High Efficiency Nebulizer, *Anal. Chem.* 71 (1999) 3077–3084. <https://doi.org/10.1021/ac9900883>.
- [148] J.S. Becker, H.-J. Dietze, Application of double-focusing sector field ICP mass spectrometry with shielded torch using different nebulizers for ultratrace and precise isotope analysis of long-lived radionuclides† Invited Lecture, (1999) 8.
- [149] Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, WHO. (2011).
- [150] P. Sands, P. Galizzi, eds., Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, in: Documents in European Community Environmental Law, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2006: pp. 865–878. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511610851.055>.

- [151] Environmental Protection Agency (EPA), National primary drinking water regulations, Fed Regist. 67 (2002) 1811–1844.
- [152] US EPA, Implementation Guidance for Radionuclides, (2002) 75.
- [153] J.A. Baig, T.G. Kazi, A.Q. Shah, M.B. Arain, H.I. Afridi, G.A. Kandhro, S. Khan, Optimization of cloud point extraction and solid phase extraction methods for speciation of arsenic in natural water using multivariate technique, *Analytica Chimica Acta*. 651 (2009) 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.07.065>.
- [154] R. Leardi, Experimental design in chemistry: A tutorial, *Analytica Chimica Acta*. 652 (2009) 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.015>.
- [155] C. Mariet, A. Vansteene, M. Losno, J. Pellé, J.-P. Jasmin, A. Bruchet, G. Hellé, Microfluidics devices applied to radionuclides separation in acidic media for the nuclear fuel cycle, *Micro and Nano Engineering*. 3 (2019) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.mne.2019.02.006>.
- [156] X. Ou, M. He, B. Chen, H. Wang, B. Hu, Microfluidic array surface ion-imprinted monolithic capillary microextraction chip on-line hyphenated with ICP-MS for the high throughput analysis of gadolinium in human body fluids, *Analyst*. 144 (2019) 2736–2745. <https://doi.org/10.1039/C8AN02057D>.
- [157] H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template, *Chemistry Letters*. 5 (1976) 169–174. <https://doi.org/10.1246/cl.1976.169>.
- [158] G. Wulff, A. Sarhan, The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 11 (1972) 341.
- [159] J. Fu, L. Chen, J. Li, Z. Zhang, Current status and challenges of ion imprinting, *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (2015) 13598–13627. <https://doi.org/10.1039/C5TA02421H>.
- [160] C. Branger, W. Meouche, A. Margaillan, Recent advances on ion-imprinted polymers, *Reactive and Functional Polymers*. 73 (2013) 859–875. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021>.
- [161] L.D. Mafu, T.A.M. Msagati, B.B. Mamba, Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization, and applications, *Environmental Science and Pollution Research*. 20 (2013) 790–802. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1215-3>.
- [162] S. Jakavula, N.R. Biata, K.M. Dimpe, V.E. Pakade, P.N. Nomngongo, A Critical Review on the Synthesis and Application of Ion-Imprinted Polymers for Selective Preconcentration, Speciation, Removal and Determination of Trace and Essential Metals from Different Matrices, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 0 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1798210>.
- [163] T.P. Rao, R. Kala, S. Daniel, Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics, *Analytica Chimica Acta*. 578 (2006) 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.06.065>.
- [164] P.E. Hande, A.B. Samui, P.S. Kulkarni, Highly selective monitoring of metals by using ion-imprinted polymers, *Environmental Science and Pollution Research*. 22 (2015) 7375–7404. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3937-x>.
- [165] Y. Huang, R. Wang, Review on Fundamentals, Preparations and Applications of Imprinted Polymers, *Current Organic Chemistry*. 22 (2018) 1600–1618. <https://doi.org/10.2174/1385272822666180711120045>.
- [166] X. Wu, Molecular imprinting for anion recognition in aqueous media, *Microchimica Acta*. 176 (2012) 23–47. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0683-3>.

- [167] T. Prasada Rao, S. Daniel, J. Mary Gladis, Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 23 (2004) 28–35. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(04\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00106-2).
- [168] G. Sharma, B. Kandasubramanian, Molecularly Imprinted Polymers for Selective Recognition and Extraction of Heavy Metal Ions and Toxic Dyes, *J. Chem. Eng. Data*. 65 (2020) 396–418. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00953>.
- [169] L. Chen, J. Dai, B. Hu, J. Wang, Y. Wu, J. Dai, M. Meng, C. Li, Y. Yan, Recent Progresses on the Adsorption and Separation of Ions by Imprinting Routes, *Separation & Purification Reviews*. 49 (2020) 265–293. <https://doi.org/10.1080/15422119.2019.1596134>.
- [170] J. Wang, X. Liu, M. Xie, H. Wang, Preparation of Bulk Ion-Imprinted Materials, *Progress in Chemistry*. 30 (2018) 989–1012.
- [171] G. Díaz-Díaz, D. Antuña-Jiménez, M. Carmen Blanco-López, M. Jesús Lobo-Castañón, A.J. Miranda-Ordieres, P. Tuñón-Blanco, New materials for analytical biomimetic assays based on affinity and catalytic receptors prepared by molecular imprinting, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 33 (2012) 68–80. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.09.011>.
- [172] S. Shirvani-Arani, S.J. Ahmadi, A. Bahrami-Samani, M. Ghannadi-Maragheh, Synthesis of nano-pore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *Analytica Chimica Acta*. 623 (2008) 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.05.071>.
- [173] J. Guo, J. Cai, Q. Su, Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition, *Journal of Rare Earths*. 27 (2009) 22–27. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60183-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60183-0).
- [174] M. Moussa, V. Pichon, C. Mariet, T. Vercouter, N. Delaunay, Potential of ion imprinted polymers synthesized by trapping approach for selective solid phase extraction of lanthanides, *Talanta*. 161 (2016) 459–468. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.069>.
- [175] J. Kupai, M. Razali, S. Buyuktiryaki, R. Kecili, G. Szekely, Long-term stability and reusability of molecularly imprinted polymers, *Polymer Chemistry*. 8 (2017) 666–673. <https://doi.org/10.1039/C6PY01853J>.
- [176] M.C. Barciela-Alonso, V. Plata-García, A. Rouco-López, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, Ionic imprinted polymer based solid phase extraction for cadmium and lead pre-concentration/determination in seafood, *Microchemical Journal*. 114 (2014) 106–110. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.12.008>.
- [177] J. Otero-Romaní, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, A. Martín-Esteban, Inductively coupled plasma–optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pb and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction, *Talanta*. 79 (2009) 723–729. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.04.066>.
- [178] M. Moussa, M.M. Ndiaye, T. Pinta, V. Pichon, T. Vercouter, N. Delaunay, Selective solid phase extraction of lanthanides from tap and river waters with ion imprinted polymers, *Anal Chim Acta*. 963 (2017) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.02.012>.
- [179] M. Rammika, G. Darko, N. Torto, Optimal synthesis of a Ni(II)-dimethylglyoxime ion-imprinted polymer for the enrichment of Ni(II) ions in water, soil and mine tailing samples, *Water SA*. 38 (2012). <https://doi.org/10.4314/wsa.v38i2.12>.
- [180] H. Yan, K. Row, Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer, *International Journal of Molecular Sciences*. 7 (2006) 155–178. <https://doi.org/10.3390/i7050155>.

- [181] K. Karim, F. Breton, R. Rouillon, E. Piletska, A. Guerreiro, I. Chianella, S. Piletsky, How to find effective functional monomers for effective molecularly imprinted polymers?, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 57 (2005) 1795–1808. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2005.07.013>.
- [182] Boerje. Sellergren, Matti. Lepistöe, Klaus. Mosbach, Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interactions. NMR and chromatographic studies on the nature of recognition, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5853–5860. <https://doi.org/10.1021/ja00225a041>.
- [183] J. O'Mahony, A. Molinelli, K. Nolan, M.R. Smyth, B. Mizaikoff, Towards the rational development of molecularly imprinted polymers: <sup>1</sup>H NMR studies on hydrophobicity and ion-pair interactions as driving forces for selectivity, *Biosensors and Bioelectronics*. 20 (2005) 1884–1893. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.07.036>.
- [184] A. Katz, M.E. Davis, Investigations into the Mechanisms of Molecular Recognition with Imprinted Polymers, *Macromolecules*. 32 (1999) 4113–4121. <https://doi.org/10.1021/ma981445z>.
- [185] D.J. Duffy, K. Das, S.L. Hsu, J. Penelle, V.M. Rotello, H.D. Stidham, Binding Efficiency and Transport Properties of Molecularly Imprinted Polymer Thin Films, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8290–8296. <https://doi.org/10.1021/ja0201146>.
- [186] H.S. Andersson, I.A. Nicholls, Spectroscopic Evaluation of Molecular Imprinting Polymerization Systems, *Bioorganic Chemistry*. 25 (1997) 203–211. <https://doi.org/10.1006/bioo.1997.1067>.
- [187] J. Svenson, H.S. Andersson, S.A. Piletsky, I.A. Nicholls, Spectroscopic studies of the molecular imprinting self-assembly process, *J Mol Recognit*. 11 (1998) 83–86. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1352\(199812\)11:1/6<83::AID-JMR395>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1352(199812)11:1/6<83::AID-JMR395>3.0.CO;2-P).
- [188] I. Chianella, M. Lotierzo, S.A. Piletsky, I.E. Tothill, B. Chen, K. Karim, A.P.F. Turner, Rational Design of a Polymer Specific for Microcystin-LR Using a Computational Approach, *Anal. Chem.* 74 (2002) 1288–1293. <https://doi.org/10.1021/ac010840b>.
- [189] S.A. Piletsky, K. Karim, E.V. Piletska, A.P.F. Turner, C.J. Day, K.W. Freebairn, C. Legge, Recognition of ephedrine enantiomers by molecularly imprinted polymers designed using a computational approach, *Analyst*. 126 (2001) 1826–1830. <https://doi.org/10.1039/b102426b>.
- [190] I.A. Nicholls, S. Chavan, K. Golker, B.C.G. Karlsson, G.D. Olsson, A.M. Rosengren, S. Suriyanarayanan, J.G. Wiklander, Theoretical and Computational Strategies for the Study of the Molecular Imprinting Process and Polymer Performance, in: B. Mattiasson, L. Ye (Eds.), *Molecularly Imprinted Polymers in Biotechnology*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 25–50. [https://doi.org/10.1007/10\\_2015\\_318](https://doi.org/10.1007/10_2015_318).
- [191] H. Kempe, M. Kempe, Novel Method for the Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer Bead Libraries, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004) 315–320. <https://doi.org/10.1002/marc.200300189>.
- [192] V. Pichon, Extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques, *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse. base documentaire : TIP630WEB.* (2006). <https://doi.org/10.51257/a-v1-p1420>.
- [193] J. Cui, Z. Zhou, S. Liu, Y. Zhang, L. Yan, Q. Zhang, S. Zhou, Y. Yan, C. Li, Synthesis of cauliflower-like ion imprinted polymers for selective adsorption and separation of lithium ion, *New Journal of Chemistry*. 42 (2018) 14502–14509. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03249A>.
- [194] Y. Huang, R. Wang, An efficient lithium ion imprinted adsorbent using multi-wall carbon nanotubes as support to recover lithium from water, *Journal of Cleaner Production*. 205 (2018) 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.076>.

- [195] J. Xu, Z. Pu, X. Xu, Y. Wang, D. Yang, T. Zhang, F. Qiu, Simultaneous adsorption of Li(I) and Rb(I) by dual crown ethers modified magnetic ion imprinting polymers: Dual crown ethers modified magnetic ion imprinting polymers, *Applied Organometallic Chemistry*. 33 (2019) e4778. <https://doi.org/10.1002/aoc.4778>.
- [196] J. Lu, Y. Qin, Q. Zhang, Y. Wu, J. Cui, C. Li, L. Wang, Y. Yan, Multilayered ion-imprinted membranes with high selectivity towards Li<sup>+</sup> based on the synergistic effect of 12-crown-4 and polyether sulfone, *Applied Surface Science*. 427 (2018) 931–941. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.016>.
- [197] Z. Zhou, Y. Hu, Z. Wang, H. Zhang, B. Zhang, Z. Ren, Facile preparation of a rubidium ion-imprinted polymer by bulk polymerization for highly efficient separation of rubidium ions from aqueous solution, *New J. Chem.* 45 (2021) 9582–9590. <https://doi.org/10.1039/D1NJ00568E>.
- [198] Q. Liang, E. Zhang, G. Yan, Y. Yang, W. Liu, X. Liu, A lithium ion-imprinted adsorbent using magnetic carbon nanospheres as a support for the selective recovery of lithium ions, *New Carbon Materials*. 35 (2020) 696–706. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60533-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60533-9).
- [199] W. Liu, G. Yan, E. Zhang, Q. Liang, L. Qin, M. Wang, X. Liu, Y. Yang, Extraction of lithium ions from acidic solution using electrochemically imprinted membrane, *Desalination*. 496 (2020) 114751. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114751>.
- [200] H. Zhao, Q. Liang, Y. Yang, W. Liu, X. Liu, Magnetic graphene oxide surface lithium ion-imprinted material towards lithium extraction from salt lake, *Separation and Purification Technology*. 265 (2021) 118513. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118513>.
- [201] B. Hashemi, M. Shamsipur, Synthesis of novel ion-imprinted polymeric nanoparticles based on dibenzo-21-crown-7 for the selective pre-concentration and recognition of rubidium ions, *Journal of Separation Science*. 38 (2015) 4248–4254. <https://doi.org/10.1002/jssc.201500851>.
- [202] X. Liu, Q. Wang, Z. Wang, X. Liu, M. Zhang, J. Fan, Z. Zhou, Z. Ren, Extraction of Rb(I) Ions from Aqueous Solution Using Novel Imprinting Materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 58 (2019) 5269–5279. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01335>.
- [203] H.R. Rajabi, M. Shamsipur, S.M. Pourmortazavi, Preparation of a novel potassium ion imprinted polymeric nanoparticles based on dicyclohexyl 18C6 for selective determination of K<sup>+</sup> ion in different water samples, *Materials Science and Engineering: C*. 33 (2013) 3374–3381. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.022>.
- [204] Y. Huang, R. Wang, Green recovery of lithium from water by a smart imprinted adsorbent with photo-controlled and selective properties, *Chemical Engineering Journal*. 378 (2019) 122084. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122084>.
- [205] B. Hashemi, M. Shamsipur, Z. Seyedzadeh, Preparation of a K<sup>+</sup>-imprinted polymer for the selective recognition of K<sup>+</sup> in food samples, *Journal of Separation Science*. 39 (2016) 2006–2012. <https://doi.org/10.1002/jssc.201501359>.
- [206] H.-G. Wu, X.-J. Ju, R. Xie, Y.-M. Liu, J.-G. Deng, C.H. Niu, L.-Y. Chu, A novel ion-imprinted hydrogel for recognition of potassium ions with rapid response, *Polymers for Advanced Technologies*. 22 (2011) 1389–1394. <https://doi.org/10.1002/pat.1843>.
- [207] X. Luo, B. Guo, J. Luo, F. Deng, S. Zhang, S. Luo, J. Crittenden, Recovery of Lithium from Wastewater Using Development of Li Ion-Imprinted Polymers, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 3 (2015) 460–467. <https://doi.org/10.1021/sc500659h>.
- [208] X. Luo, W. Zhong, J. Luo, L. Yang, J. Long, B. Guo, S. Luo, Lithium ion-imprinted polymers with hydrophilic PHEMA polymer brushes: The role of grafting density in anti-interference and anti-blockage in



- wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*. 492 (2017) 146–156. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.065>.
- [209] D. Sun, M. Meng, Y. Qiao, Y. Zhao, Y. Yan, C. Li, Synthesis of ion imprinted nanocomposite membranes for selective adsorption of lithium, *Separation and Purification Technology*. 194 (2018) 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.052>.
- [210] D. Sun, Y. Zhu, M. Meng, Y. Qiao, Y. Yan, C. Li, Fabrication of highly selective ion imprinted macroporous membranes with crown ether for targeted separation of lithium ion, *Separation and Purification Technology*. 175 (2017) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.029>.
- [211] R. Ungaro, B. El Haj, J. Smid, Substituent effects on the stability of cation complexes of 4'-substituted monobenzo crown ethers, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5198–5202. <https://doi.org/10.1021/ja00433a024>.
- [212] Q. Li, H. Liu, T. Liu, M. Guo, B. Qing, X. Ye, Z. Wu, Strontium and calcium ion adsorption by molecularly imprinted hybrid gel, *Chemical Engineering Journal*. 157 (2010) 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.029>.
- [213] Y. Ben-Amram, R. Tel-Vered, M. Riskin, Z.-G. Wang, I. Willner, Ultrasensitive and selective detection of alkaline-earth metal ions using ion-imprinted Au NPs composites and surface plasmon resonance spectroscopy, *Chem. Sci.* 3 (2012) 162–167. <https://doi.org/10.1039/C1SC00403D>.
- [214] Y. Song, H. Ou, W. Bian, Y. Zhang, J. Pan, Y. Liu, W. Huang, Ion-Imprinted Polymers Based on Hollow Silica with Yeasts as Sacrificial Supports for Sr<sup>2+</sup> Selective Adsorption, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 23 (2013) 1325–1334. <https://doi.org/10.1007/s10904-013-9927-5>.
- [215] Y. Liu, R. Chen, D. Yuan, Z. Liu, M. Meng, Y. Wang, J. Han, X. Meng, F. Liu, Z. Hu, W. Guo, L. Ni, Y. Yan, Thermal-responsive ion-imprinted polymer based on magnetic mesoporous silica SBA-15 for selective removal of Sr(II) from aqueous solution, *Colloid and Polymer Science*. 293 (2015) 109–123. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3393-7>.
- [216] Y. Liu, F. Liu, L. Ni, M. Meng, X. Meng, G. Zhong, J. Qiu, A modeling study by response surface methodology (RSM) on Sr(II) ion dynamic adsorption optimization using a novel magnetic ion imprinted polymer, *RSC Advances*. 6 (2016) 54679–54692. <https://doi.org/10.1039/C6RA07270D>.
- [217] Y. Liu, X. Meng, M. Luo, M. Meng, L. Ni, J. Qiu, Z. Hu, F. Liu, G. Zhong, Z. Liu, Y. Yan, Synthesis of hydrophilic surface ion-imprinted polymer based on graphene oxide for removal of strontium from aqueous solution, *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (2015) 1287–1297. <https://doi.org/10.1039/C4TA04908J>.
- [218] Z. Wang, L. Wang, C. Zhou, C. Sun, Determination of cesium ions in environmental water samples with a magnetic multi-walled carbon nanotube imprinted potentiometric sensor, *RSC Adv.* 11 (2021) 10075–10082. <https://doi.org/10.1039/D0RA09659H>.
- [219] C. Li, X. Zhang, J. Pan, P. Xu, Y. Liu, Y. Yan, Z. Zhang, Strontium(II) Ion Surface-Imprinted Polymers Supported by Potassium Tetratitanate Whiskers: Synthesis, Characterization and Adsorption Behaviours, *Adsorption Science & Technology*. 27 (2009) 845–859. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.27.9.845>.
- [220] Y. Liu, J. Gao, Z. Zhang, J. Dai, J. Xie, Y. Yan, A New Sr(II) Ion-Imprinted Polymer Grafted onto Potassium Titanate Whiskers: Synthesis and Adsorption Performance for the Selective Separation of Strontium Ions, *Adsorption Science & Technology*. 28 (2010) 23–37. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.28.1.23>.

- [221] Z. Zhang, L. Li, Synthesis and characterization of whisker surface imprinted polymer and selective solid-phase extraction of trace Sr(II) from environment aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*. 54 (2015) 2441–2451. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.899926>.
- [222] T. Rosatzin, L.I. Andersson, W. Simon, K. Mosbach, Preparation of Ca<sup>2+</sup> selective sorbents by molecular imprinting using polymerisable ionophores, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* (1991) 1261–1265. <https://doi.org/10.1039/P29910001261>.
- [223] S. Lordel, Synthèse et caractérisation de polymères à empreintes moléculaires pour l'extraction sélective de résidus d'explosifs pour le développement de dispositifs de terrain, PhD Thesis, UPMC-Paris VI, 2011.
- [224] M. Moussa, Développement de polymères à empreintes ioniques pour l'extraction sélective des lanthanides dans des échantillons environnementaux, PhD Thesis, UPMC-Paris VI, 2016.
- [225] J. Pan, X. Zou, Y. Yan, X. Wang, W. Guan, J. Han, X. Wu, An ion-imprinted polymer based on palygorskite as a sacrificial support for selective removal of strontium(II), *Applied Clay Science*. 50 (2010) 260–265. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.007>.
- [226] H. Sid Kalal, N. Pakizevand, H. Hoveidi, M. Taghiof, S. Tavangari, H. Ahmad Panahi, Adsorption of Strontium (II) on new ion-imprinted solid-phase support: determination, isotherms, thermodynamic and kinetic studies, *Caspian Journal of Environmental Sciences*. 11 (2013) 53–63.
- [227] G. Charlot, Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions, 7ème édition, Masson, 1983.
- [228] G. Vasapollo, R.D. Sole, L. Mergola, M.R. Lazzoi, A. Scardino, S. Scorrano, G. Mele, Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective, *IJMS*. 12 (2011) 5908–5945. <https://doi.org/10.3390/ijms12095908>.
- [229] S. Özkara, R. Say, C. Andaç, A. Denizli, An Ion-Imprinted Monolith for in Vitro Removal of Iron out of Human Plasma with Beta Thalassemia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 7849–7856. <https://doi.org/10.1021/ie071471y>.
- [230] S. Aslıyüce, N. Bereli, L. Uzun, M.A. Onur, R. Say, A. Denizli, Ion-imprinted supermacroporous cryogel, for in vitro removal of iron out of human plasma with beta thalassemia, *Separation and Purification Technology*. 73 (2010) 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.007>.
- [231] E.Ç. Demiralay, M. Andac, R. Say, G. Alsancak, A. Denizli, Nickel(II)-imprinted monolithic columns for selective nickel recognition, *Journal of Applied Polymer Science*. 117 (2010) 3704–3714. <https://doi.org/10.1002/app.32269>.
- [232] I.M. Smallwood, *Handbook of organic solvent properties*, Arnold ; Halsted Press, London : New York, 1996.
- [233] S. Sadeghi, A.A. Mofrad, Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions, *Reactive and Functional Polymers*. 67 (2007) 966–976. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.020>.
- [234] M. Saraji, H. Yousefi, Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples, *Journal of Hazardous Materials*. 167 (2009) 1152–1157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.111>.
- [235] M. Saraji, H. Yousefi, S. Meghdadi, Preparation and evaluation of an ion imprinted sol–gel material for selective solid-phase extraction of Ni(II), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 89 (2009) 305–317. <https://doi.org/10.1080/03067310802610268>.

- [236] Y. Zhai, Y. Liu, X. Chang, S. Chen, X. Huang, Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer, *Analytica Chimica Acta*. 593 (2007) 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.040>.
- [237] C.M.H. Ferreira, I.S.S. Pinto, E.V. Soares, H.M.V.M. Soares, (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review, *RSC Adv*. 5 (2015) 30989–31003. <https://doi.org/10.1039/C4RA15453C>.
- [238] D. Robeau, F. Daburon, H. Métivier, Institut de protection et de sûreté nucléaire (France), *Le Césium: de l'environnement à l'homme*, EDP, Les Ulis, France, 2000.
- [239] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [240] M. Dudev, J. Wang, T. Dudev, C. Lim, Factors Governing the Metal Coordination Number in Metal Complexes from Cambridge Structural Database Analyses, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 1889–1895. <https://doi.org/10.1021/jp054975n>.
- [241] C. Ni, Q. Liu, Z. Ren, H. Hu, B. Sun, C. Liu, P. Shao, L. Yang, S.G. Pavlostathis, X. Luo, Selective removal and recovery of La(III) using a phosphonic-based ion imprinted polymer: Adsorption performance, regeneration, and mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9 (2021) 106701. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106701>.
- [242] M. Yolcu, N. Dere, A novel copper selective sensor based on ion imprinted 2-vinylpyridine polymer, *Can. J. Chem.* 96 (2018) 1027–1036. <https://doi.org/10.1139/cjc-2018-0178>.
- [243] R.L.M. Mesa, J.E.L. Villa, S. Khan, R.R.A. Peixoto, M.A. Morgano, L.M. Gonçalves, M.D.P.T. Sotomayor, G. Picasso, Rational Design of an Ion-Imprinted Polymer for Aqueous Methylmercury Sorption, *Nanomaterials*. 10 (2020) 2541. <https://doi.org/10.3390/nano10122541>.
- [244] D.K. Singh, S. Mishra, Synthesis and characterization of Fe(III)-ion imprinted polymer for recovery of Fe(III) from water samples, *Journal of Scientific & Industrial Research*. 69 (2010). <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/10300>.
- [245] M. Gawin, J. Konefał, B. Trzewik, S. Walas, A. Tobiasz, H. Mrowiec, E. Witek, Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*. 80 (2010) 1305–1310. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.021>.
- [246] Q.O. dos Santos, M.A. Bezerra, G. de F. Lima, K.M. Diniz, M.G. Segatelli, T.O. Germiniano, V. da S. Santos, C.R.T. Tarley, Synthesis, characterization and application of ion imprinted poly(vinylimidazole) for zinc ion extraction/preconcentration with FAAS determination, *Quím. Nova*. 37 (2014) 63–68. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100012>.
- [247] F. Mehamod, N.F. Yusof, N. Jusoh, M. Abdul Kadir, F.B. Mohd Suah, Synthesis and Adsorption Studies for Newly Prepared Ni<sup>2+</sup>-imprinted Polymer co-Functionalized with Picolinic Acid, *ASM Science Journal. Special issue* (2018) 114–123.
- [248] M. Khajeh, M. Kaykhaii, M. Mirmoghaddam, H. Hashemi, Separation of zinc from aqueous samples using a molecular imprinting technique, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 89 (2009) 981–992. <https://doi.org/10.1080/03067310902719159>.
- [249] R. Kala, T.P. Rao, Ion imprinted polymer particles for separation of yttrium from selected lanthanides, *Journal of Separation Science*. 29 (2006) 1281–1287. <https://doi.org/10.1002/jssc.200600008>.

- [250] N. Behnia, M. Asgari, A. Feizbakhsh, Sub-nanomolar detection of zinc on the ion-imprinted polymer modified glassy carbon electrode, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3 (2015) 271–276. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.008>.
- [251] M.R.R. Kahkha, M. Kaykhaii, Determination and extraction of zinc from aqueous solution using ion-imprinted polymer., *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*. 8 (2014) 707–711.
- [252] F. Shakerian, S. Dadfarnia, A.M.H. Shabani, Synthesis and application of nano-pore size ion imprinted polymer for solid phase extraction and determination of zinc in different matrices, *Food Chemistry*. 134 (2012) 488–493. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.105>.
- [253] F. Xie, G. Liu, F. Wu, G. Guo, G. Li, Selective adsorption and separation of trace dissolved Fe(III) from natural water samples by double template imprinted sorbent with chelating diamines, *Chemical Engineering Journal*. 183 (2012) 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.018>.
- [254] M. Mitreva, I. Dakova, I. Karadjova, Iron(II) ion imprinted polymer for Fe(II)/Fe(III) speciation in wine, *Microchemical Journal*. 132 (2017) 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.023>.
- [255] M.C. Burleigh, S. Dai, E.W. Hagaman, J.S. Lin, Imprinted Polysilsesquioxanes for the Enhanced Recognition of Metal Ions, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2537–2546. <https://doi.org/10.1021/cm000894m>.
- [256] M. Behbahani, M. Salarian, A. Bagheri, H. Tabani, F. Omid, A. Fakhari, Synthesis, characterization and analytical application of Zn(II)-imprinted polymer as an efficient solid-phase extraction technique for trace determination of zinc ions in food samples, *Journal of Food Composition and Analysis*. 34 (2014) 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.10.003>.
- [257] M. Randhawa, I. Gartner, C. Becker, J. Student, M. Chai, A. Mueller, Imprinted polymers for water purification, *Journal of Applied Polymer Science*. 106 (2007) 3321–3326. <https://doi.org/10.1002/app.26873>.
- [258] B.J.B. Nelson, J.D. Andersson, F. Wuest, Targeted Alpha Therapy: Progress in Radionuclide Production, Radiochemistry, and Applications, *Pharmaceutics*. 13 (2020) 49. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13010049>.
- [259] M. Janczura, P. Luliński, M. Sobiech, Imprinting Technology for Effective Sorbent Fabrication: Current State-of-Art and Future Prospects, *Materials*. 14 (2021) 1850. <https://doi.org/10.3390/ma14081850>.
- [260] M. Boudias, S. Korchi, A. Gourgiotis, A. Combès, C. Cazala, V. Pichon, N. Delaunay, Screening of synthesis conditions for the development of a radium ion-imprinted polymer using barium as template, Submitted to *Talanta* on January 2022, (n.d.).
- [261] Z. Zhou, D. Kong, H. Zhu, N. Wang, Z. Wang, Q. Wang, W. Liu, Q. Li, W. Zhang, Z. Ren, Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of Ni(II) ions from aqueous solution, *J Hazard Mater*. 341 (2018) 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.010>.
- [262] Z. Guangjin, T. Haiyan, Z. Hongling, P. Lili, P. Zhou, Y. Shi, Z. Cai, H. Xu, Y. Zhang, A novel ion-imprinted polymer for selective removal of trace Fe(III) from Cr(III)-containing solutions, *Hydrometallurgy*. 186 (2019) 106–114. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2019.04.002>.
- [263] N. Candan, N. Tüzmen, M. Andac, C.A. Andac, R. Say, A. Denizli, Cadmium removal out of human plasma using ion-imprinted beads in a magnetic column, *Materials Science and Engineering: C*. 29 (2009) 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.06.002>.
- [264] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*. 258 (2020) 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- [265] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*. 156 (2010) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

- [266] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of Hazardous Materials*. 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [267] J.B. Ott, J. Boerio-Goates, Chapter 15 - Applications of Thermodynamics to Chemical Processes, in: J.B. Ott, J. Boerio-Goates (Eds.), *Chemical Thermodynamics: Advanced Applications*, Academic Press, London, 2000: pp. 161–211. <https://doi.org/10.1016/B978-012530985-1.50006-0>.
- [268] M. Kim, Y. Jiang, D. Kim, Zn<sup>2+</sup>-imprinted porous polymer beads: Synthesis, structure, and selective adsorption behavior for template ion, *Reactive and Functional Polymers*. 73 (2013) 821–827. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.012>.
- [269] S. Khalfallah, Development of selective Radium resins for medical and environmental applications, These de doctorat, Nantes, 2018. <http://www.theses.fr/2018NANT4088> (accessed January 3, 2022).
- [270] F. Xu, New developments for studying in-situ radium behaviors for environmental impacts and monitoring, These de doctorat, Nantes, 2022.
- [271] A. Mangeret, P. Blanchart, G. Alcalde, X. Amet, C. Cazala, M.-O. Gallerand, An evidence of chemically and physically mediated migration of <sup>238</sup>U and its daughter isotopes in the vicinity of a former uranium mine, *J Environ Radioact*. 195 (2018) 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.08.018>.
- [272] A. Martin, Y. Hassan-Loni, A. Fichtner, O. Péron, K. David, P. Chardon, S. Larrue, A. Gourgiotis, S. Sachs, T. Arnold, B. Grambow, T. Stumpf, G. Montavon, An integrated approach combining soil profile, records and tree ring analysis to identify the origin of environmental contamination in a former uranium mine (Rophin, France), *Science of The Total Environment*. 747 (2020) 141295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141295>.
- [273] S. Srinivasan, A.M. Rappe, M. Soroush, Theoretical Insights Into Thermal Self-Initiation Reactions of Acrylates, in: *Computational Quantum Chemistry*, Elsevier, 2019: pp. 99–134. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815983-5.00004-0>.
- [274] M.P. Harper, W. Davison, W. Tych, Temporal, Spatial, and Resolution Constraints for in Situ Sampling Devices Using Diffusional Equilibration: Dialysis and DET, *Environ. Sci. Technol*. 31 (1997) 3110–3119. <https://doi.org/10.1021/es9700515>.
- [275] Y. Gao, M. Leermakers, C. Gabelle, P. Divis, G. Billon, B. Ouddane, J.-C. Fischer, M. Wartel, W. Baeyens, High-resolution profiles of trace metals in the pore waters of riverine sediment assessed by DET and DGT, *Science of The Total Environment*. 362 (2006) 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.023>.

## RÉSUMÉ

---

Au cours des dernières décennies, les activités anthropiques à l'échelle du globe (essais nucléaires atmosphériques, exploitation des mines de phosphate et d'uranium, des gisements de pétrole et de gaz, fracturation hydraulique) ainsi que les accidents nucléaires, ont contribué à la libération de  $^{226}\text{Ra}$  et  $^{137}\text{Cs}$  dans l'environnement, deux radionucléides (RN) radiotoxiques en raison de leur similarité respectivement avec Ca et K. Les enjeux actuels sont liés à la meilleure compréhension du comportement géochimique de ces deux RN et de leurs mécanismes de transport dans l'environnement. Cela implique d'être capable de les quantifier précisément à l'état d'ultra-trace ( $< \text{pg L}^{-1}$ ) dans des échantillons complexes et parfois de faibles volumes. Ceci constitue aujourd'hui un réel défi analytique qui nécessite la mise en œuvre de techniques de traitement de l'échantillon et d'analyse respectivement très spécifiques et sensibles. Divers travaux ont montré que l'efficacité des procédures d'extraction était actuellement limitée par le manque de spécificité des supports utilisés.

Dans ce travail de thèse, le potentiel des polymères à empreintes ioniques (IIP) pour extraire spécifiquement  $\text{Ra}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  a été évalué. Après avoir identifié les meilleurs candidats monomères, porogènes et temps de complexation à partir d'expériences en spectrométrie de masse, de tests de solubilité et d'expériences en conductimétrie, différents IIP ont été synthétisés par polymérisation en masse en utilisant  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ba}^{2+}$  comme ions empreintes. Leur sélectivité a été évaluée en comparant leur potentiel d'extraction à celui de polymères non imprimés synthétisés dans les mêmes conditions mais en l'absence d'ions empreintes. Après optimisation des conditions d'extraction, les caractérisations ont mis en évidence un IIP prometteur pour l'extraction du  $\text{Ra}^{2+}$ , en termes de sélectivité et spécificité. L'influence du ratio ions empreintes/monomères sur la capacité, le volume de fin de fixation et la surface spécifique a ensuite été investiguée et la répétabilité de synthèse a été démontrée. La présence d'effets de matrice a été observée lors de l'extraction sur des eaux minérales dopées. Au regard des conclusions tirées suite à ces études, plusieurs perspectives d'amélioration de la synthèse ont été proposées.

Un travail de caractérisation similaire a été mené sur une résine en développement par l'entreprise Triskem. Ses performances ont été comparées à celles des IIP et de la résine AnaLig® Ra-01, seule résine spécifique au Ra disponible commercialement. Enfin, des mesures de  $^{226}\text{Ra}$  dans des volumes d'eaux porales de 1 mL ont été réalisées en utilisant le meilleur de ces trois supports ainsi qu'un micro passeur couplé à un désolvateur en amont du spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).

## MOTS CLÉS

---

Polymère à empreintes ioniques (IIP), Extraction sur phase solide (SPE), Radium, Césium, ICP-MS.

## ABSTRACT

---

In recent decades, human activities around the world (atmospheric nuclear tests, phosphate and uranium minings, oil and gas extraction, hydraulic fracturing) and nuclear accidents, have contributed to the release of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  into the environment, two radionuclides (RNs) that are radiotoxic because of their similarity to Ca and K, respectively. The current challenges are related to better understanding the geochemical behavior of these two RNs and their transport mechanisms in the environment. This implies being able to precisely quantify them at ultra-trace level ( $< \text{pg L}^{-1}$ ) in complex samples with complex matrices and sometimes of low volumes. This is challenging and requires the implementation of specific sample treatment methods in combination with sensitive analysis techniques. Various works have shown that the efficiency of extraction procedures is currently limited by the lack of specificity of the sorbents used.

In this study, the potential of ion-imprinted polymers (IIPs) to specifically extract  $\text{Ra}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  was evaluated. After identifying the best monomer candidates, porogens and complexation time from mass spectrometry experiments, solubility tests, and conductimetry experiments, different IIPs were synthesized by bulk polymerization using  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Ba}^{2+}$  as template ions. Their selectivity was evaluated by confronting their extraction potential to that of non-imprinted polymers synthesized under the same conditions but in the absence of template ions. After optimizing the extraction conditions, the characterizations revealed a promising IIP for  $\text{Ra}^{2+}$  extraction, in terms of both selectivity and specificity. The influence of the template ions/monomers ratio on capacity, breakthrough volume, and surface area was investigated and the synthesis repeatability was demonstrated. The presence of matrix effects was observed during extraction of spiked mineral waters. In view of the conclusions drawn from these studies, several prospects for improvement of the synthesis were proposed.

A similar characterization work was carried out on a resin which is being developed by the company Triskem. Its performances were compared to that of the IIPs and the AnaLig® Ra-01 resin, the only Ra-specific resin commercially available. Finally, measurements of  $^{226}\text{Ra}$  in 1 mL volumes of pore waters were performed using the best of these three sorbents in combination with a micro-sampler coupled to a desolvating nebulizer upstream of the inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS).

## KEYWORDS

---

Ion-imprinted polymer (IIP), Solid phase extraction (SPE), Radium, Cesium, ICP-MS.