

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

Analyse électrochimique du Plutonium (IV) en phase TBP

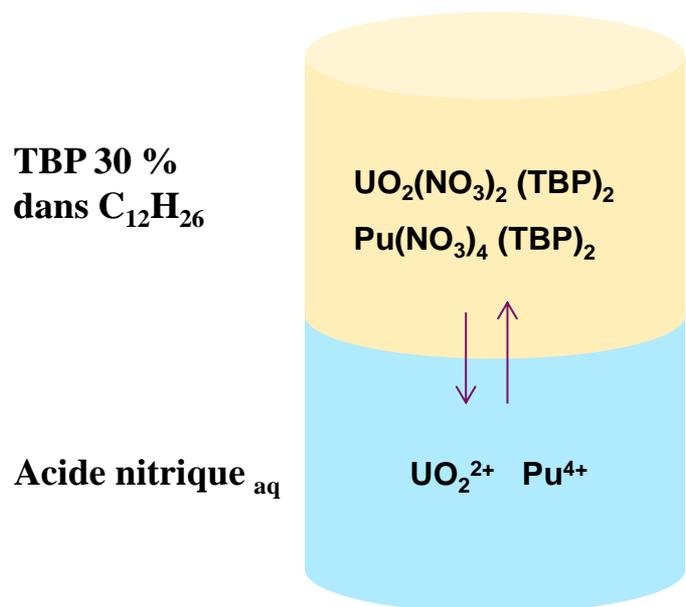
Présentation : Bahri Mohamed Ali
Orsay 11 septembre 2014

A. Ruas, P. Moisy | CEA Marcoule/DRCP/SERA/LAMM

E. Labbé | Groupe électrochimie, ENS Paris

**XIV^{ème} Journées Nationales de
Radiochimie et de Chimie Nucléaire**

Extraction / séparation du Plutonium (procédé PUREX)



L'Électrochimie des actinides dans le TBP est très peu décrite dans la littérature !

- Utilisation de l'électrochimie pour la quantification + spéciation du plutonium dans *la phase de destination du procédé* : le Tributylphosphate (TBP)

Plan de l'exposé

- 1- Mise au point du montage électrochimique**
- 2- Préparation de la solution de Pu(IV) extrait dans le TBP-HNO₃**
- 3- Voltammétrie du Pu(IV) dans TBP-HNO₃**
- 4- Spéciation du Pu(IV) extrait dans TBP-HNO₃**

1- Mise au point du montage électrochimique



**BAG : Réduction du bruit électrique ☺
(Cage de Faraday)**

- ✓ **Compensation de la chute ohmique**
« positive feedback »
- ✓ **Contrôle des filtres**

1- Mise au point du montage électrochimique



- Cellule électrochimique à 3 électrodes
- Entrée-sortie Argon

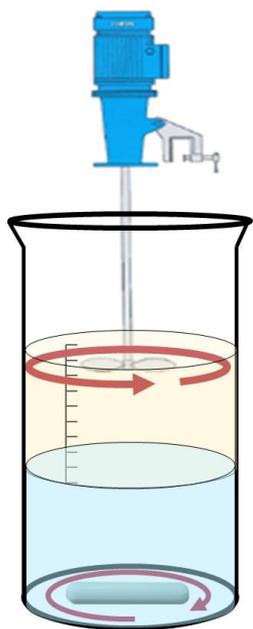
Electrode de travail (hand made)



Carbone vitreux $\Phi = 1\text{ mm}$

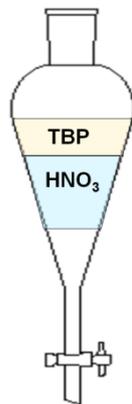
Le carbone vitreux est le seul matériau d'électrode capable de résister à la corrosion du milieu TBP-HNO₃

2-Préparation de la solution de Pu(IV) extrait dans le TBP Extraction de H₂O et HNO₃ dans le TBP

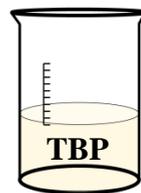


10 min d'Agitation

Séparation →



+ Nouvelle phase aqueuse ←



Récupération de la phase organique



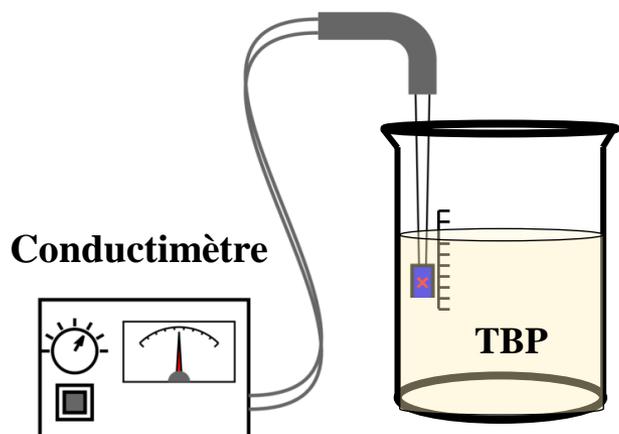
Davis ⁽¹⁾:

- [H₂O]_{org}
- [HNO₃]_{org}
- [TBP]_{org}

X 3

TBP Saturé en H₂O et HNO₃

2-Préparation de la solution de Pu(IV) extrait dans le TBP Mesure de la Conductivité

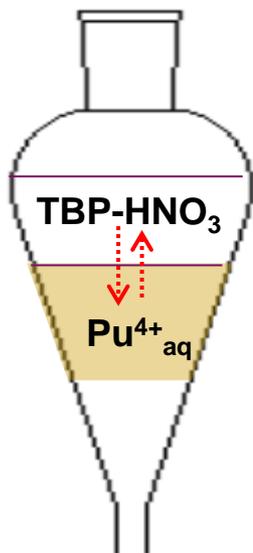


$$\sigma = 700 \mu\text{S.cm}^{-1}$$

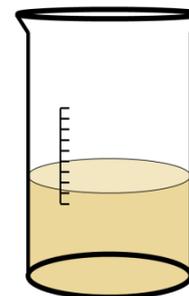
Electrode disque de rayon r : $R = \frac{1}{4.\sigma.r}$ (1)

- Estimation de la valeur de la chute ohmique ($i.R$) à compenser par la suite en Voltammétrie

2-Préparation de la solution de Pu(IV) extrait dans le TBP Extraction du Pu(IV) dans le TBP

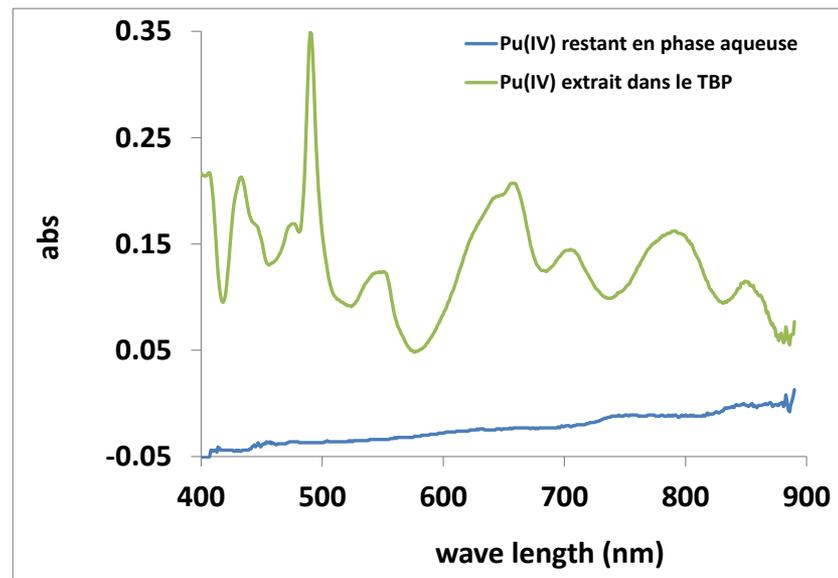


Séparation

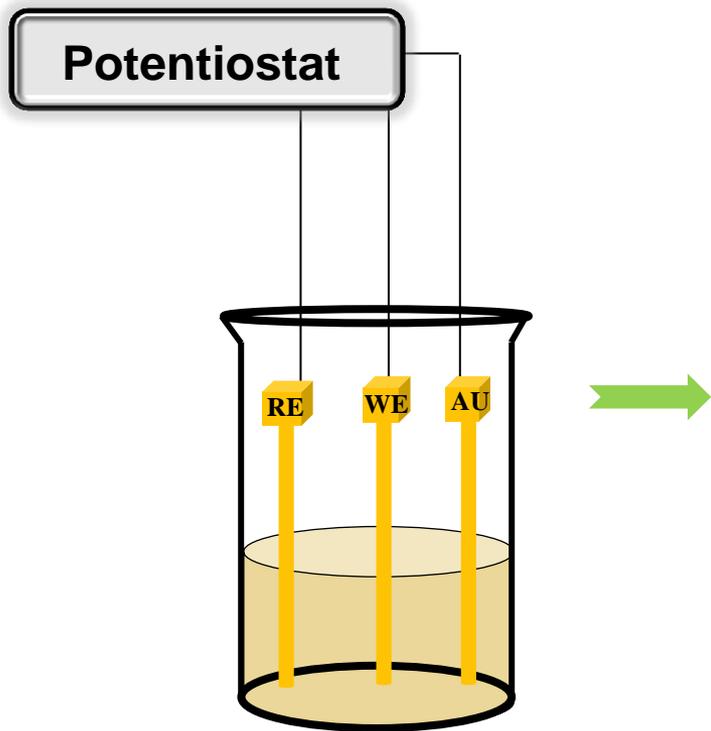


Pu (IV) extrait
dans TBP-HNO₃ (3M)

- ✓ Extraction quasi-totale du Pu(IV) dans le TBP
- ✓ Absence du Pu(VI)

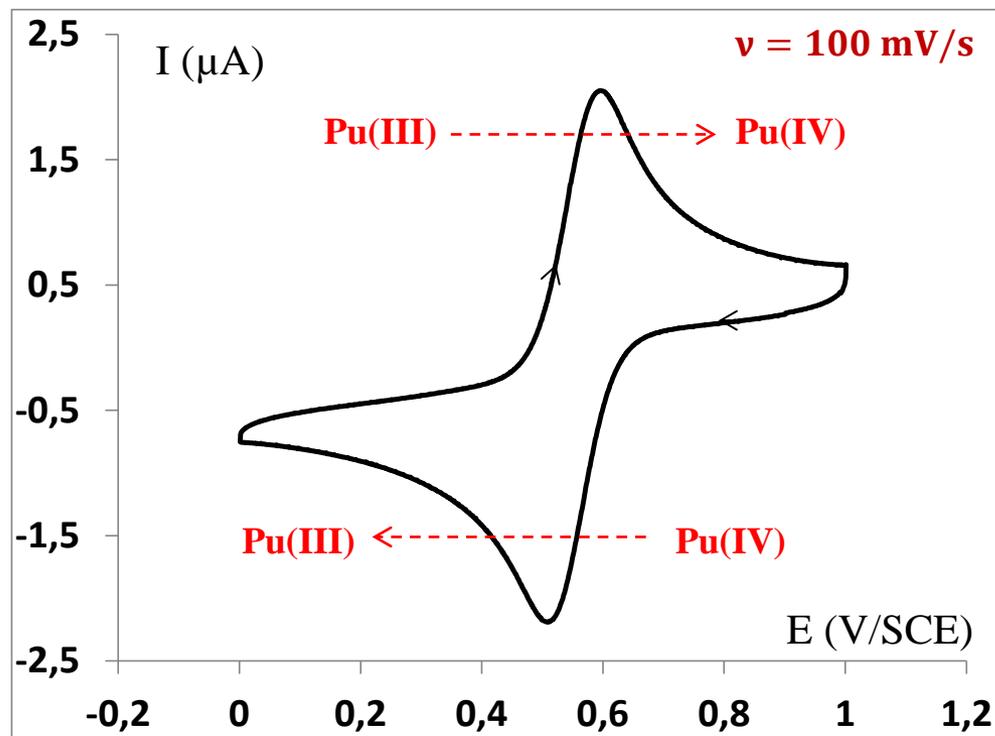


3-Voltammétrie du Pu(IV) extrait dans TBP-HNO₃



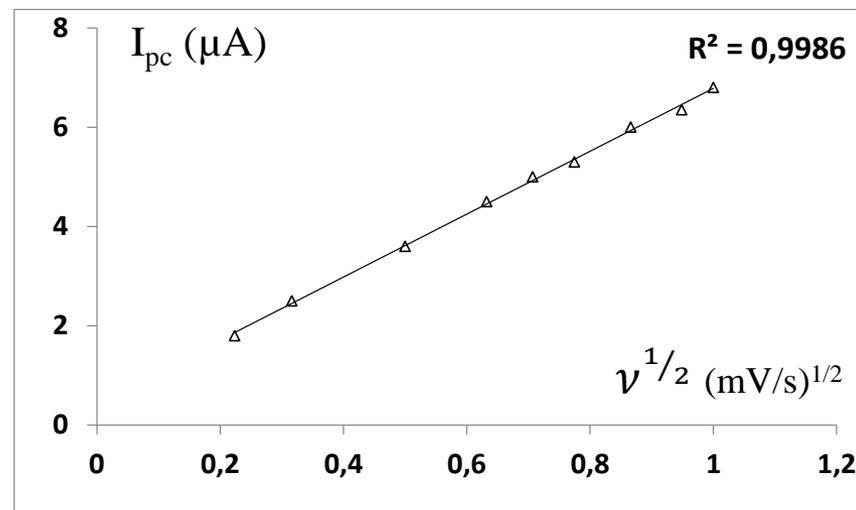
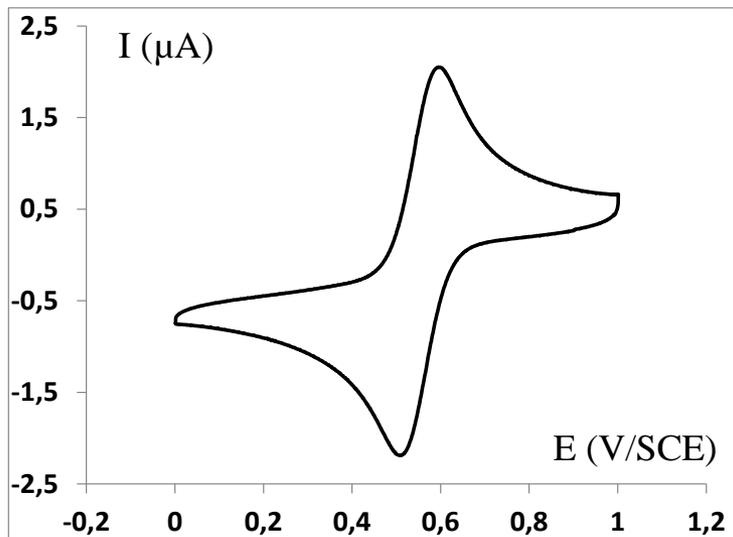
Pu(IV) (6 mM) extrait dans TBP-HNO₃(3M)

Voltammogramme du Pu(IV) (6 mM) dans TBP-HNO₃(3M)



En mode compensation de la chute ohmique

3-Voltammétrie du Pu(IV) extrait dans TBP-HNO₃



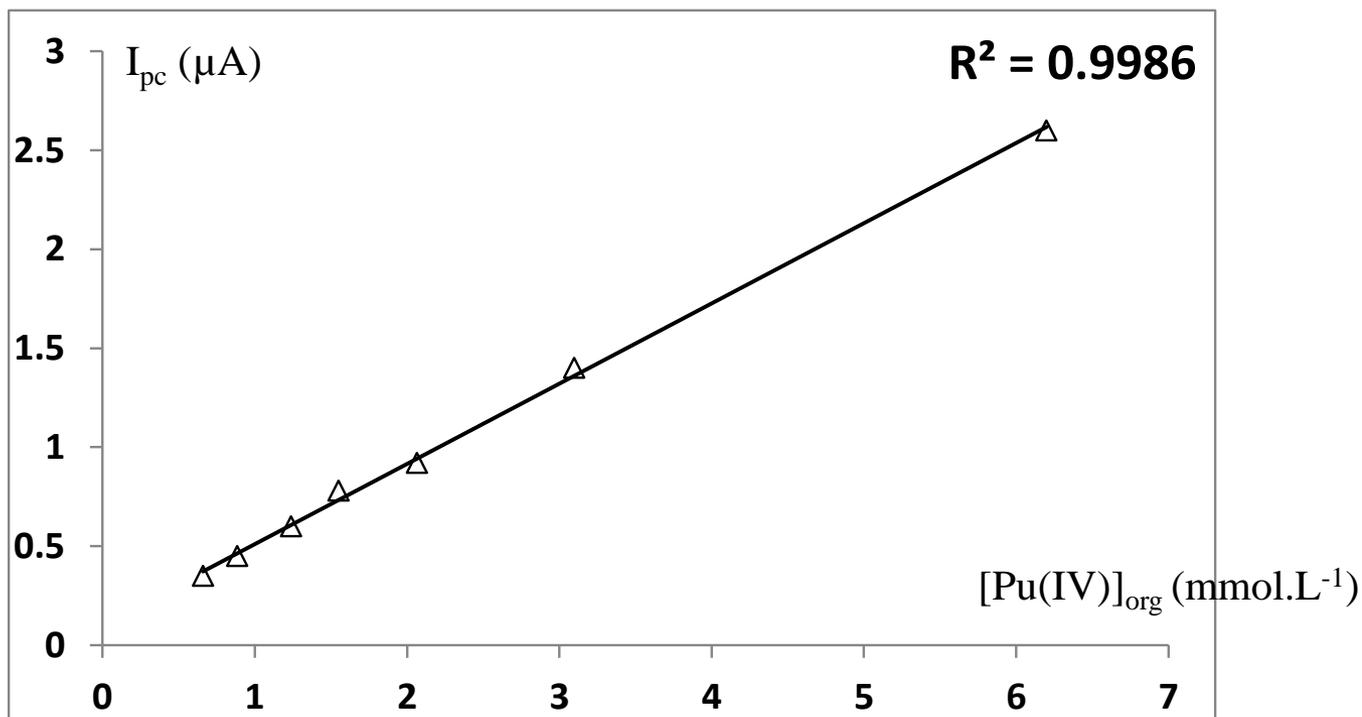
$$D_{\text{Pu(IV)}} = 2,41 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$I_{pc} = 0,466 \cdot F \cdot S \cdot C \left(\frac{F}{RT} \right)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2}$$

- F** : le Faraday
- S** : surface de l'électrode
- C** : [Pu(IV)]_{org}
- R** : constante des gaz parfaits
- T** : température absolue
- D** : coefficient de diffusion
- ν** : vitesse de balayage

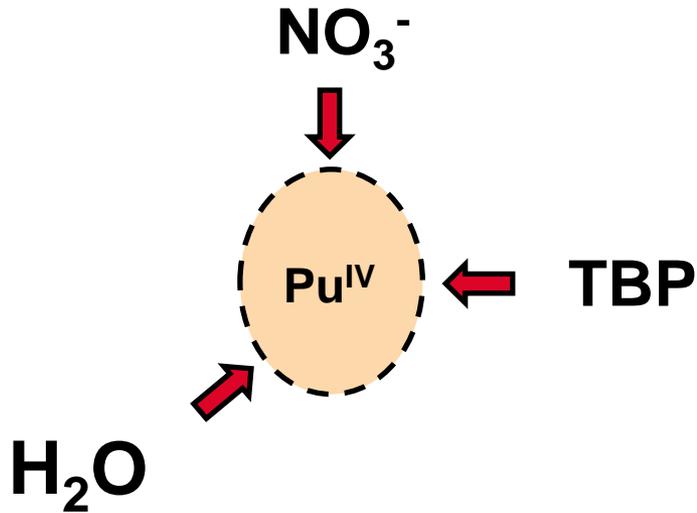
✓ **L'électrochimie du Pu(IV)/Pu(III) est contrôlée par la diffusion**

3-Voltammétrie du Pu(IV) extrait dans TBP-HNO₃



✓ Validation de la mise en œuvre de la Voltammétrie pour la quantification du Pu(IV) dans le TBP dans la gamme du milliMolaire

4- Spéciation du Pu(IV) extrait dans TBP-HNO₃



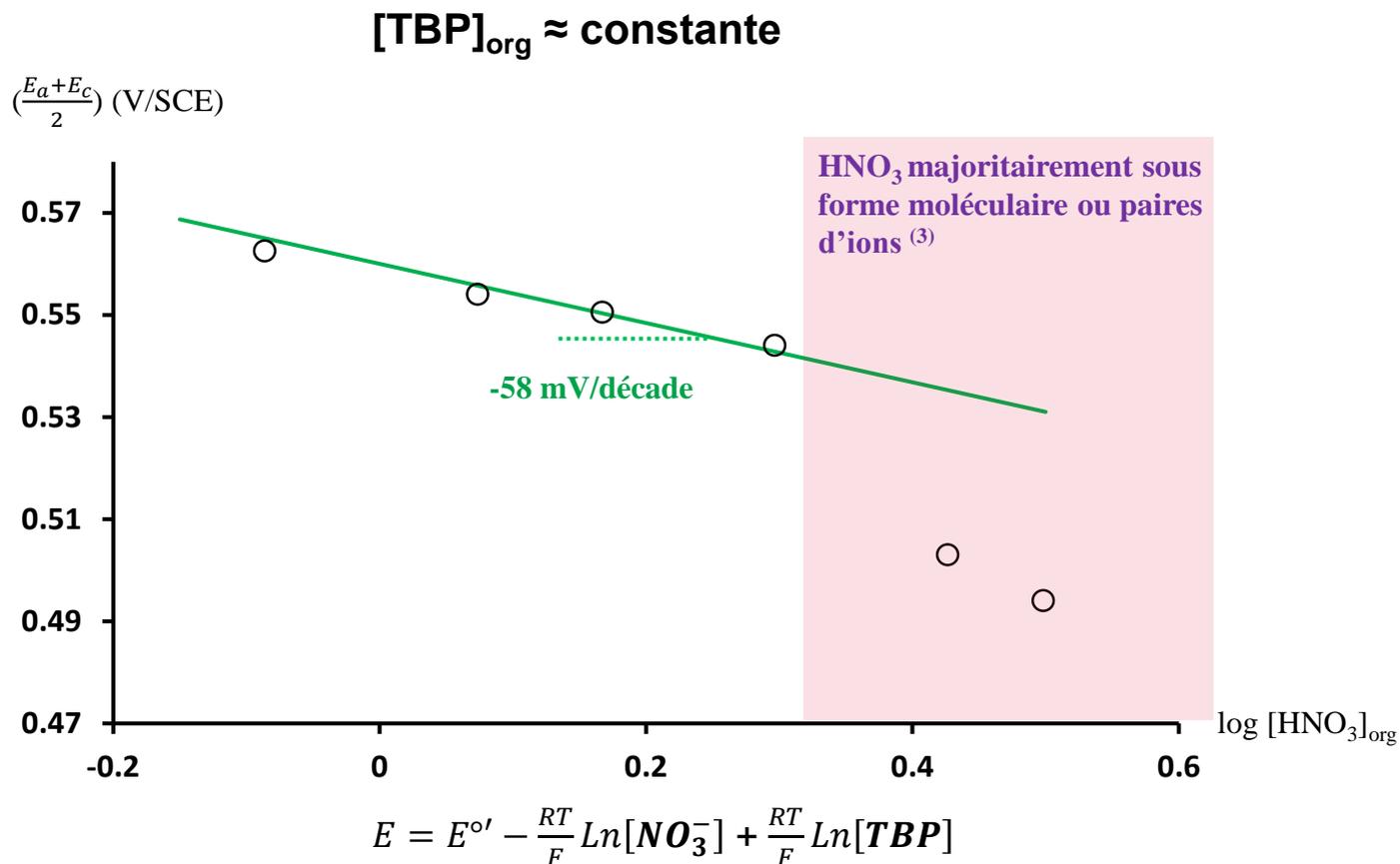
Caractérisation des espèces présentes dans la sphère de coordination du Pu(IV) et qui peuvent s'échanger en même temps que l'électron



$$\Rightarrow \text{Nernst} : E = E^{\circ'} - \frac{RT}{F} \text{Ln}[\text{NO}_3^-] + \frac{RT}{F} \text{Ln}[\text{TBP}]$$

4- Spéciation du Pu(IV) extrait dans TBP-HNO₃

Effet de la variation de la concentration des nitrates

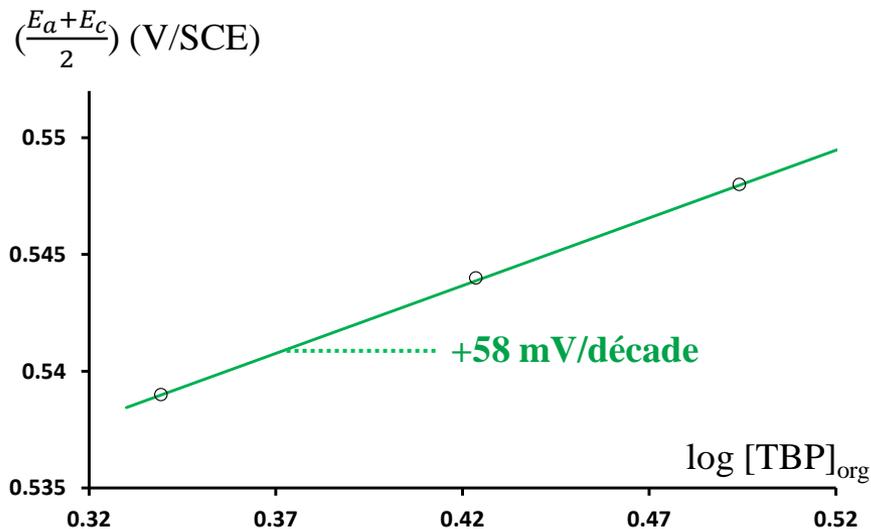


✓ **Caractérisation de l'échange d'un nitrate simultanément au changement du degré d'oxydation du plutonium**

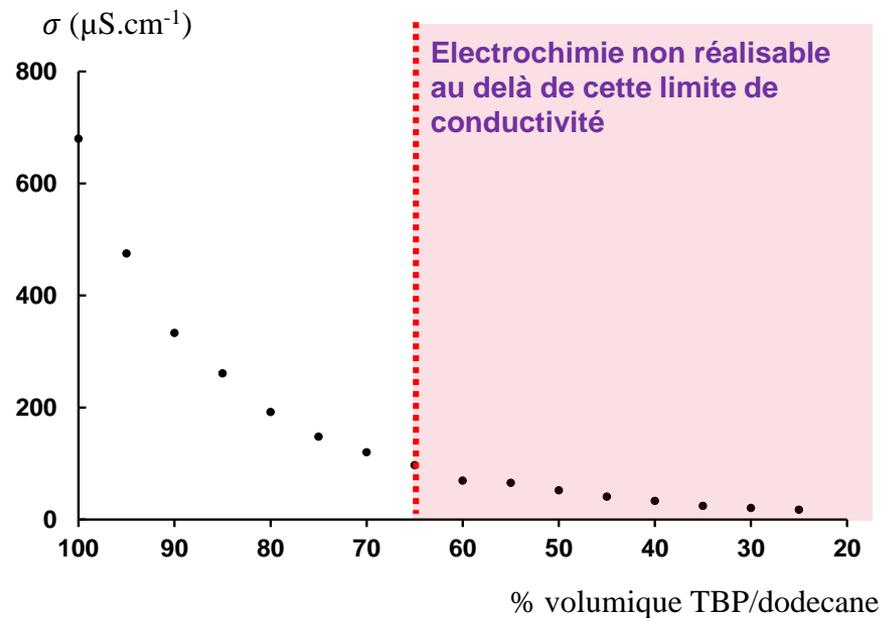
4- Spéciation du Pu(IV) extrait dans TBP-HNO₃

Effet de la variation de la concentration TBP

[HNO₃]_{org} ≈ constante



$$E = E^{\circ'} - \frac{RT}{F} \ln[NO_3^-] + \frac{RT}{F} \ln[TBP]$$



Variation de la conductivité de la solution de Pu(IV) extrait dans TBP-HNO₃ avec l'ajout de dodecane

✓ **Caractérisation de l'échange d'un TBP simultanément à l'échange d'un e⁻**

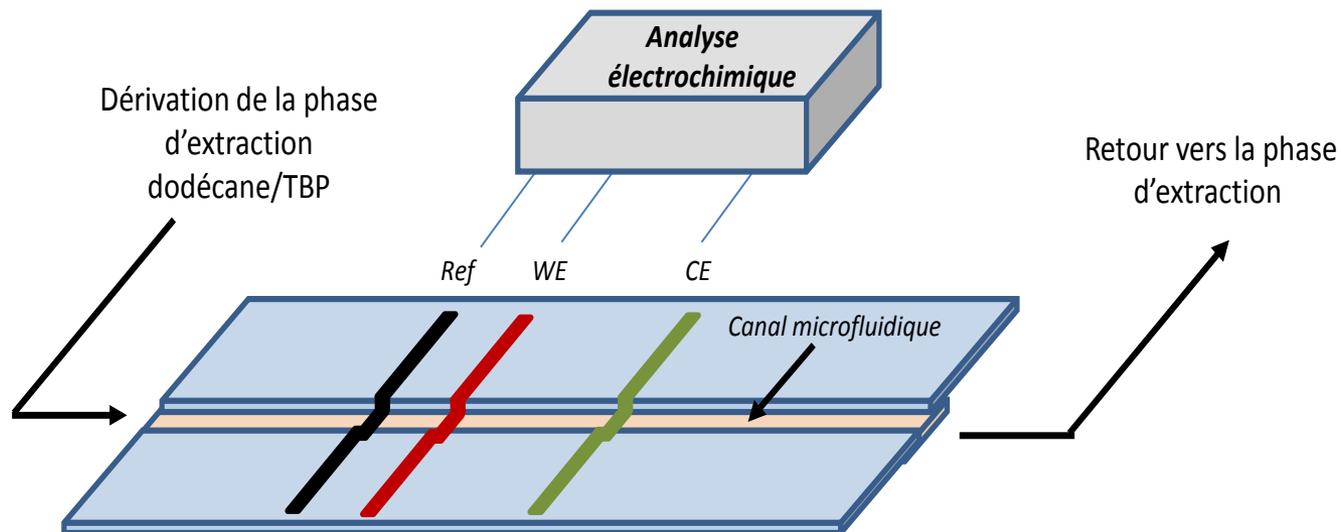
A l'issue de ce travail :

- ✓ *Une étude du comportement électrochimique du couple redox Pu(IV)/Pu(III) dans le TBP-HNO₃*
- ✓ *Nous avons déterminé les paramètres du transfert électronique associés au couple redox Pu^{IV}/Pu^{III} à savoir : E° et D*
- ✓ *Validation de la mise en œuvre de la Voltammétrie pour la quantification du Pu(IV) dans le TBP*
- ✓ *Une caractérisation de l'échange d'un nitrate et d'un TBP simultanément au changement du degré d'oxydation du plutonium(IV)*

- Etude de l'électrochimie du couple Np(IV)/Np(III)
dans le TBP- HNO_3 ...

Perspectives À plus long terme....

Projection d'une analyse microfluidique en ligne



Challenge : réduire la taille des électrodes !!

**Merci pour votre
attention**