



**HAL**  
open science

## Spéciation aqueuse des lanthanides dans le cycle du combustible et l'environnement

T. Vercouter, C. Bresson, P. Reiller

► **To cite this version:**

T. Vercouter, C. Bresson, P. Reiller. Spéciation aqueuse des lanthanides dans le cycle du combustible et l'environnement. Journée sur la chimie des terres rares, Jun 2015, Palaiseau, France. cea-02492554

**HAL Id: cea-02492554**

**<https://cea.hal.science/cea-02492554>**

Submitted on 27 Feb 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

université  
PARIS-SACLAY

DÉPARTEMENT  
Chimie

JOURNÉE CHIMIE DES TERRES RARES

**SPECIATION AQUEUSE DES  
LANTHANIDES DANS LE CYCLE DU  
COMBUSTIBLE ET L'ENVIRONNEMENT**

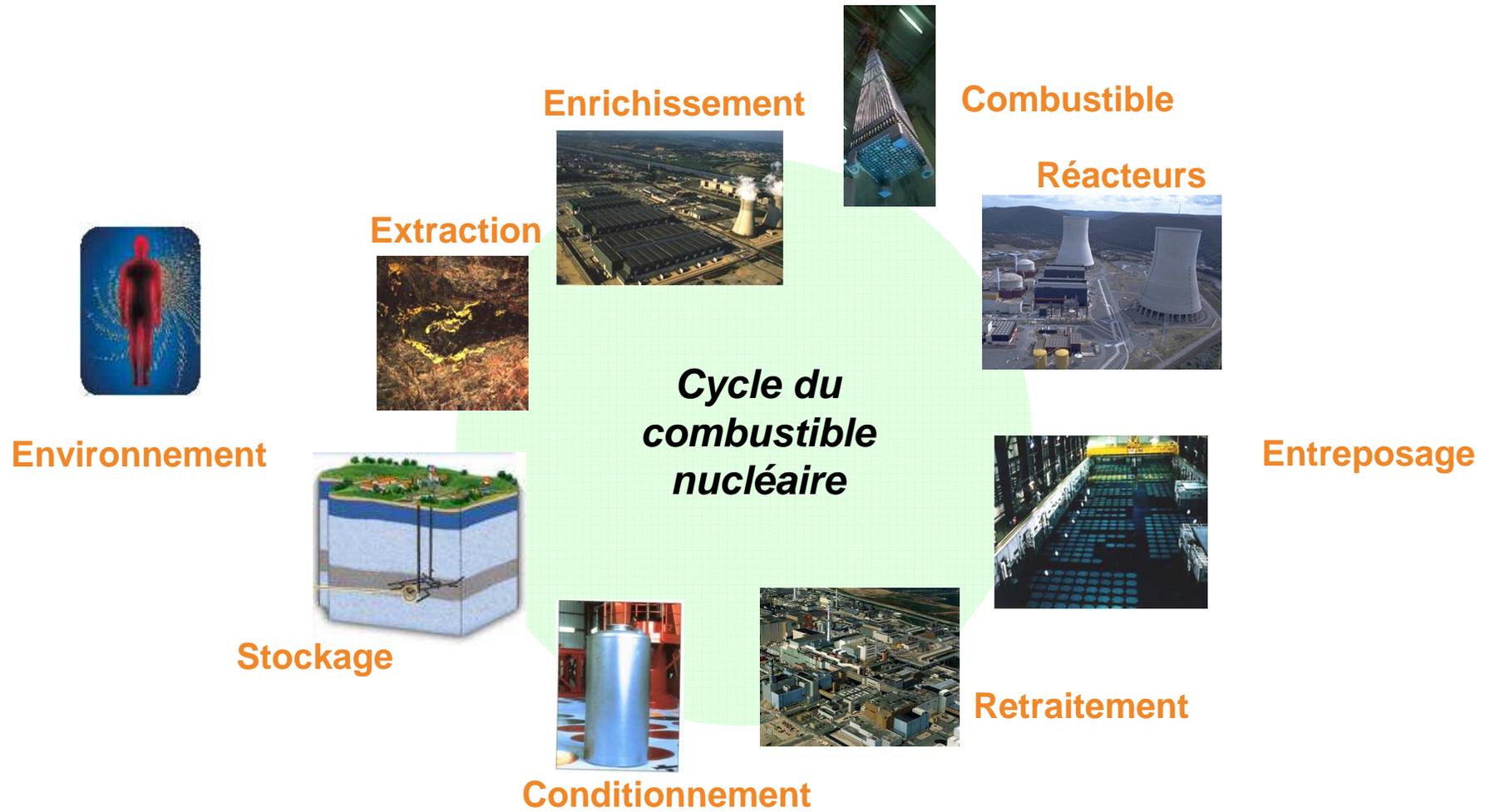
Thomas Vercouter, Carole Bresson, Pascal Reiller

DPC/SEARS/LANIE

Laboratoire de développement analytique nucléaire,  
isotopique et élémentaire (LANIE)

POLYTECHNIQUE, 11 JUIN 2015

# LE CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE



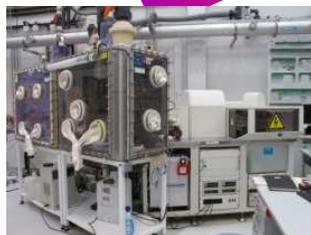
# DES PROBLÉMATIQUES VARIÉES DANS LE CYCLE DU COMBUSTIBLE NUCLÉAIRE

Les besoins en **spéciation en milieux aqueux à basse température**, concernent, selon le type d'applications, des domaines d'acidité étendus, de conditions redox, et de gammes de concentrations variées.

Les **lanthanides** sont des produits de fission importants et ont des propriétés chimiques proches de certains actinides.



Milieux de procédés de l'aval du cycle ( $\text{HNO}_3$ )



Milieux analytiques ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ )

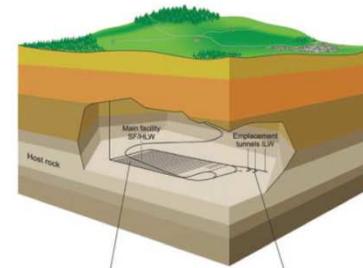


Milieux biologiques

Neutre

Environnement

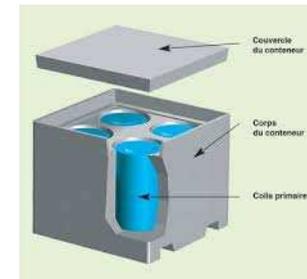
Milieux de formation géologique



Milieux de procédés spécifiques

Basique

Milieux cimentaires

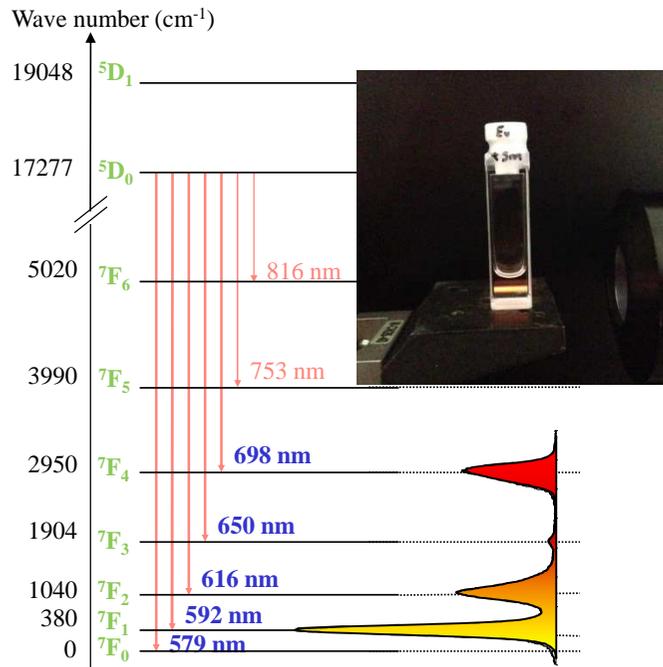


pH

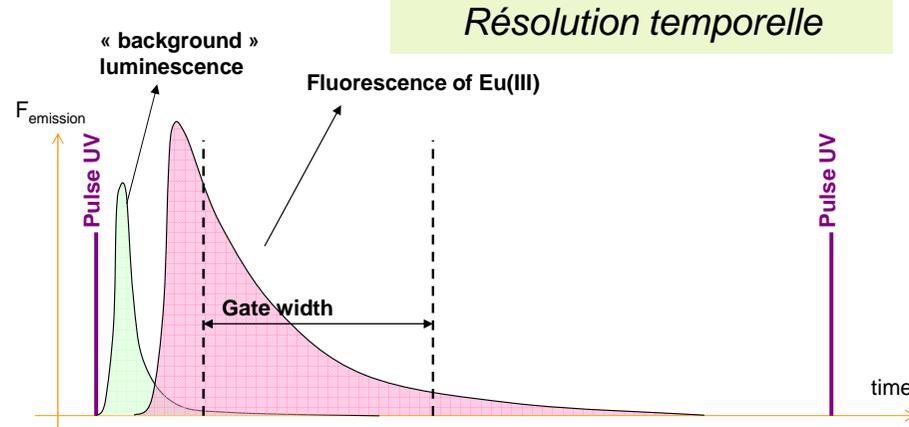
- A bas niveau (càd  $< 10 \mu\text{mol/L}$ )
- Dans des mélanges complexes
- Pour déterminer les stoechiométries et constantes thermodynamiques de formation des complexes inorganiques et organiques
- Pour identifier les espèces et les doser

## Intérêt des techniques spectrométriques

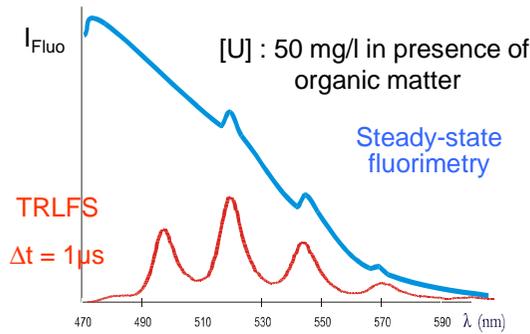
- Spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT)
- Spectrométrie de masse organique (ESI MS) et des couplages avec des techniques séparatives (HPLC, etc)



Luminescence de Eu(III)



Résolution temporelle



Comparaison fluorimétrie stationnaire et résolue en temps

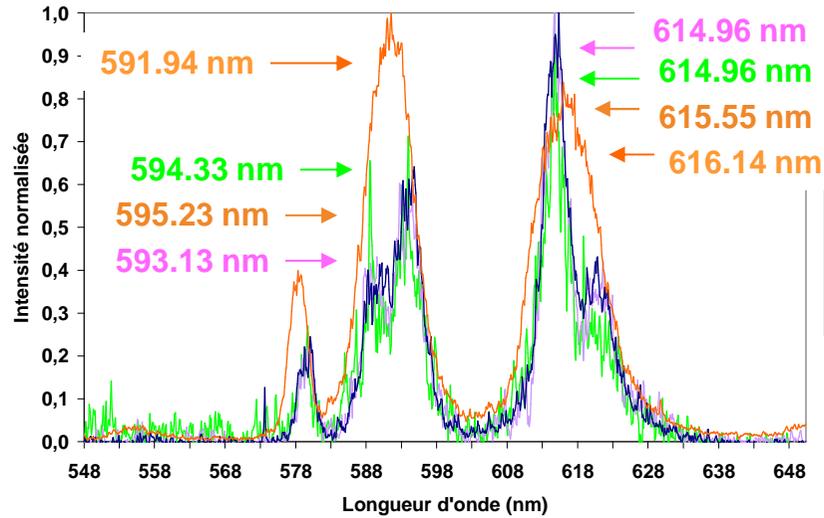


Montage SLRT

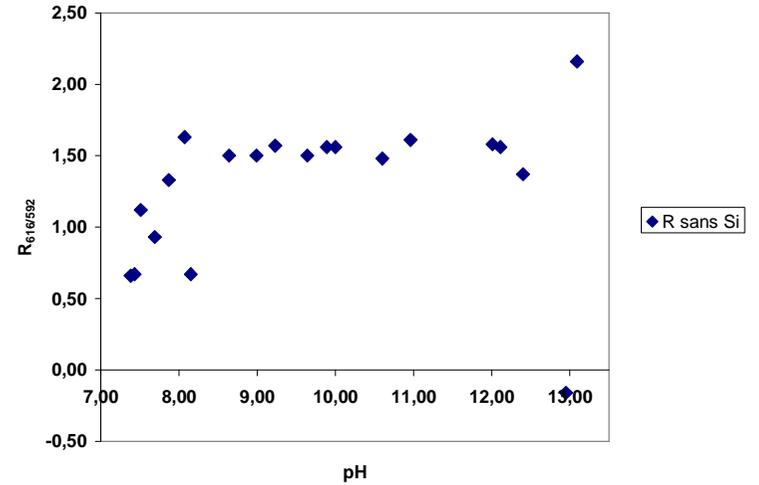
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm							

Éléments luminescents dans la gamme 10 ns – 1 ms

Fluorescence de l'Europium à différents pH



Variation du rapport R de l'intensité des bandes 592 nm et 616 nm



Solutions pré-équilibrées avec  $\text{Eu(OH)}_3(\text{s})$ , filtrées et analysées par SLRT,  $\lambda_{\text{excitation}} = 395 \text{ nm}$

$[\text{Eu(III)}] \sim 0,1\text{-}1 \mu\text{mol/L}$

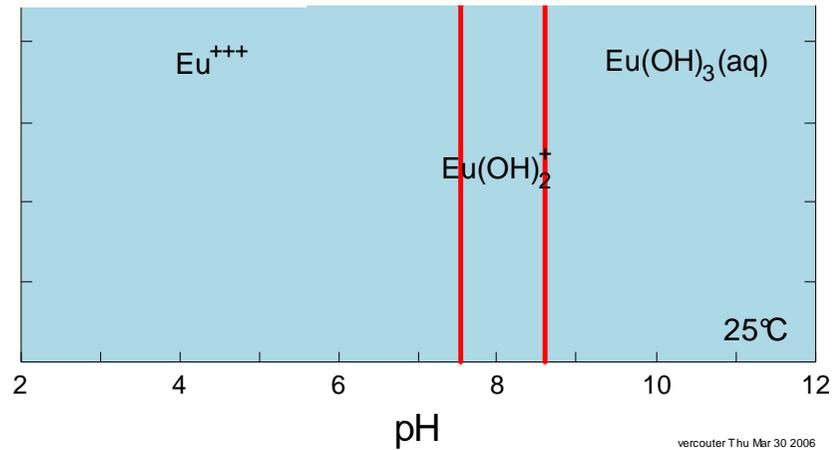
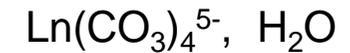
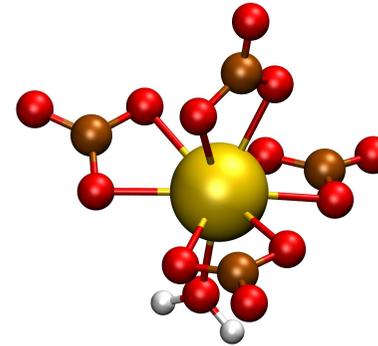
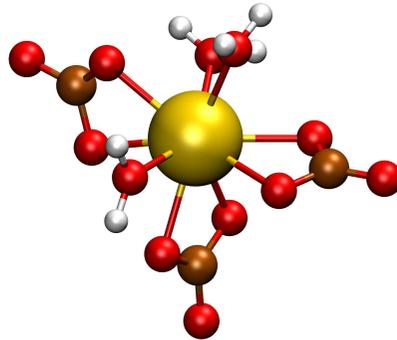
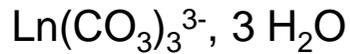


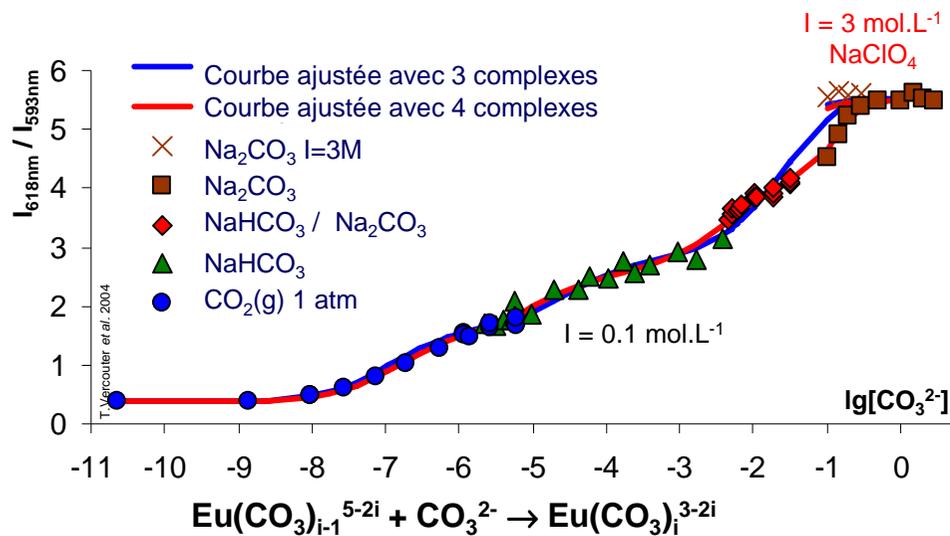
Diagram  $\text{Eu}^{+++}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,013 \text{ bars}$ ,  $a[\text{H}_2\text{O}] = 10^{-7}$ ,  $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$

vercouter Thu Mar 30 2006

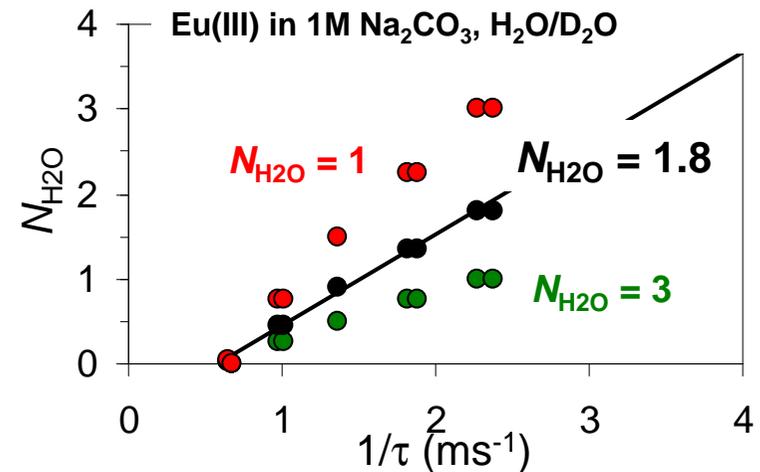
# STOÛCHIOMÉTRIE DU COMPLEXE CARBONATE LIMITE DES Ln(III) ?



- Analyse SLRT sur un large domaine de concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$
- Indétermination des stoechiométries en milieu concentré, mais une coordination avec 3  $\text{CO}_3^{2-}$  bidente et 2  $\text{H}_2\text{O}$  en moyenne semble probable (confirmé par des mesures de solubilité).

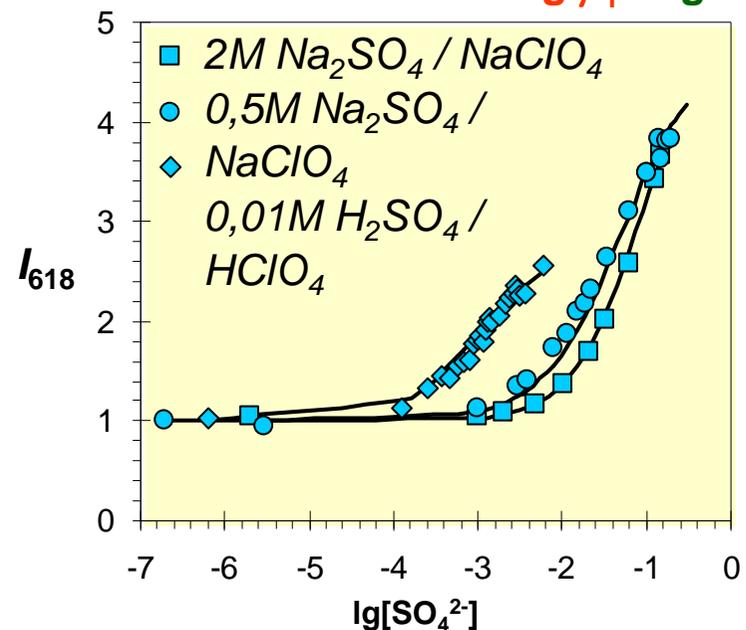
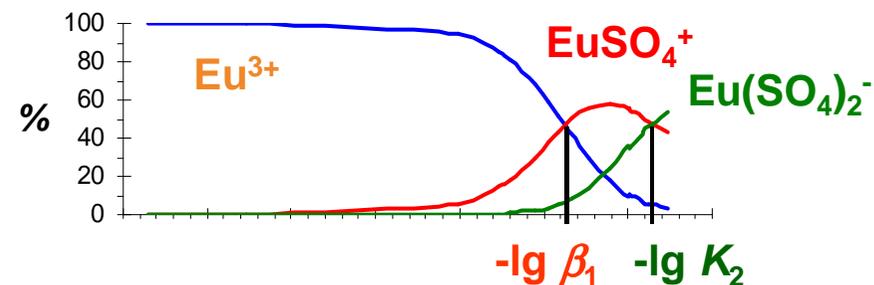
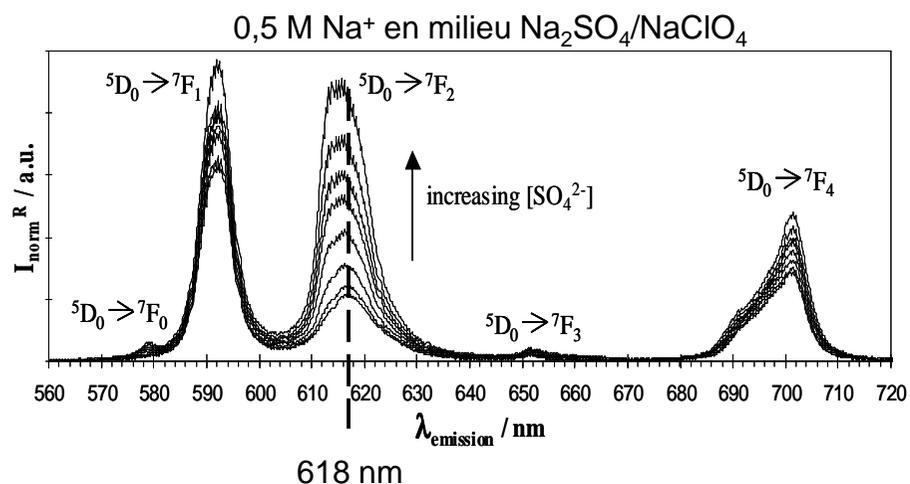


$$N_{\text{H}_2\text{O}} \times_{\text{H}_2\text{O}} = 1.07/\tau - 0.62 \text{ (Kimura et al.)}$$



# STOECHIOMÉTRIE ET CONSTANTES DE FORMATION DES COMPLEXES SULFATE DE EU(III)

Conditions opératoires :  
 $[\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow 0,3 \text{ mol L}^{-1}$  ;  $\text{pH} > 3$  ;  
 $0 < I_m < 2 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ )



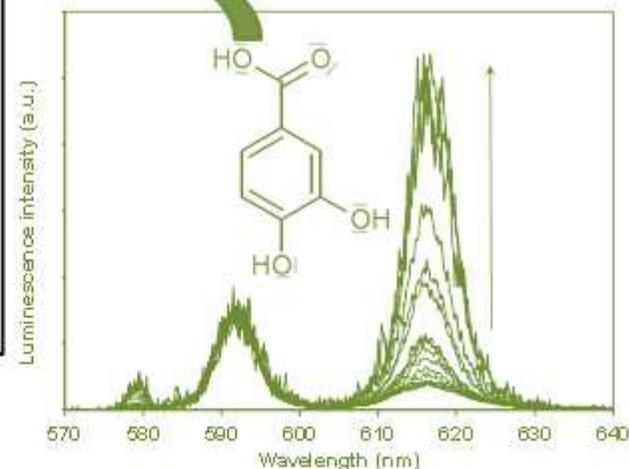
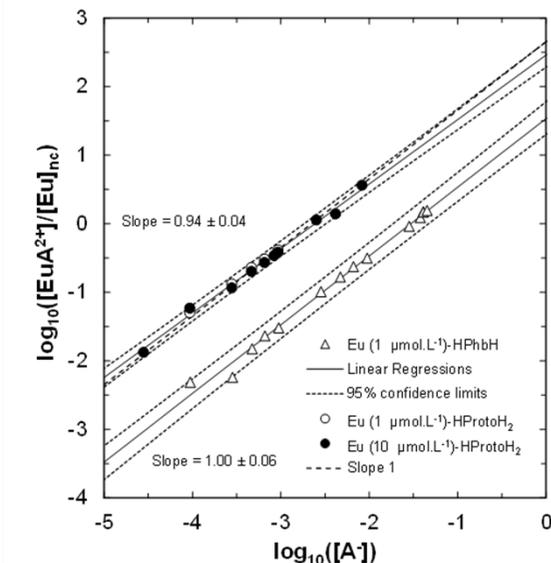
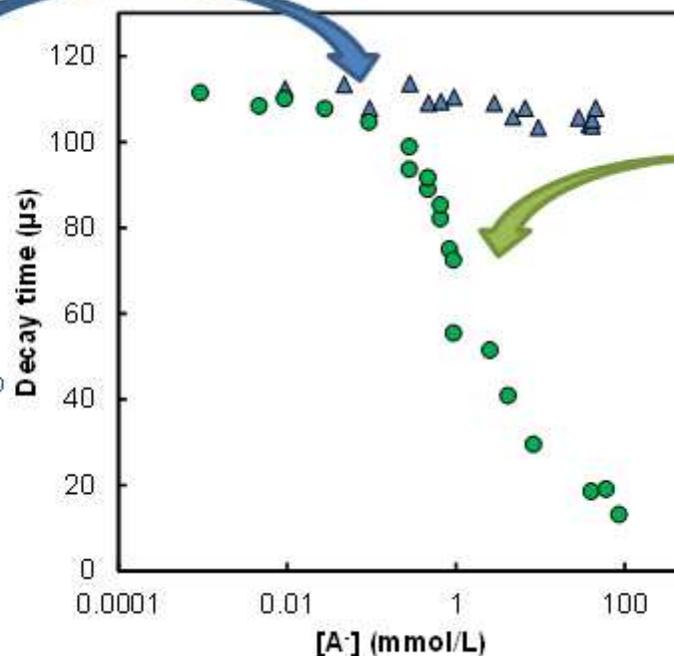
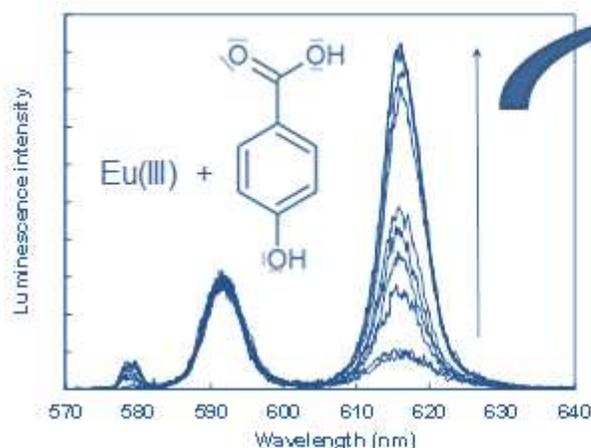
Vercouter, Amekraz, Moulin, Giffaut, Vitorge, *Inorg. Chem.* **2005**.

# STOECHIOMÉTRIE ET CONSTANTES DE FORMATION DES COMPLEXES ORGANIQUES DE EU(III)

Acides Hydroxybenzoïques  
Fonctionnalité présente dans la matière organique naturelle

Formation de complexes 1:1

Quenching de fluorescence dépend du nombre de OH

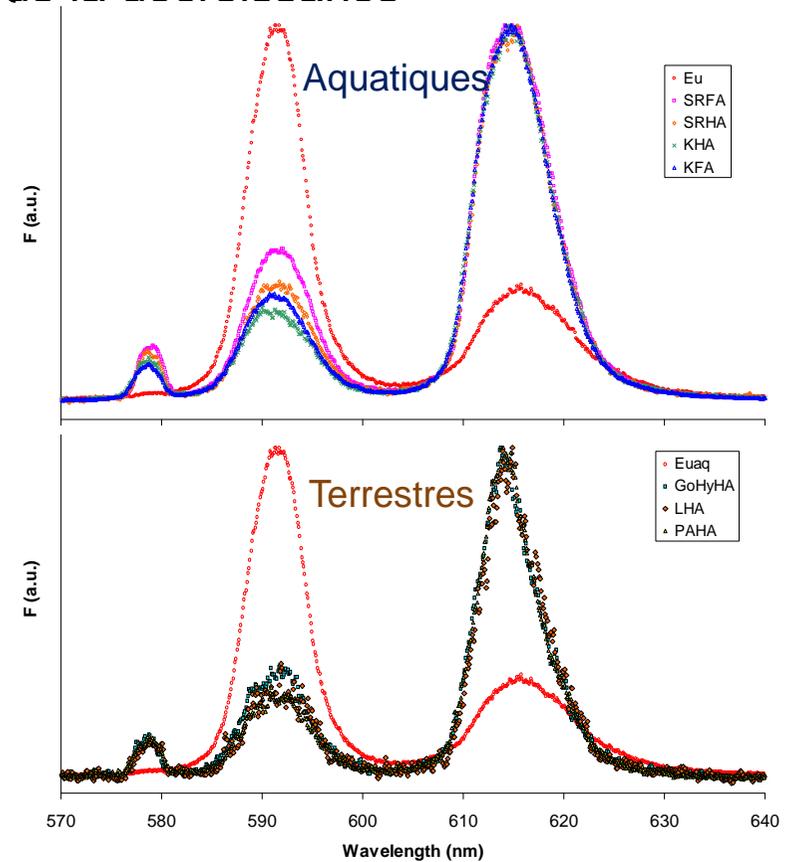
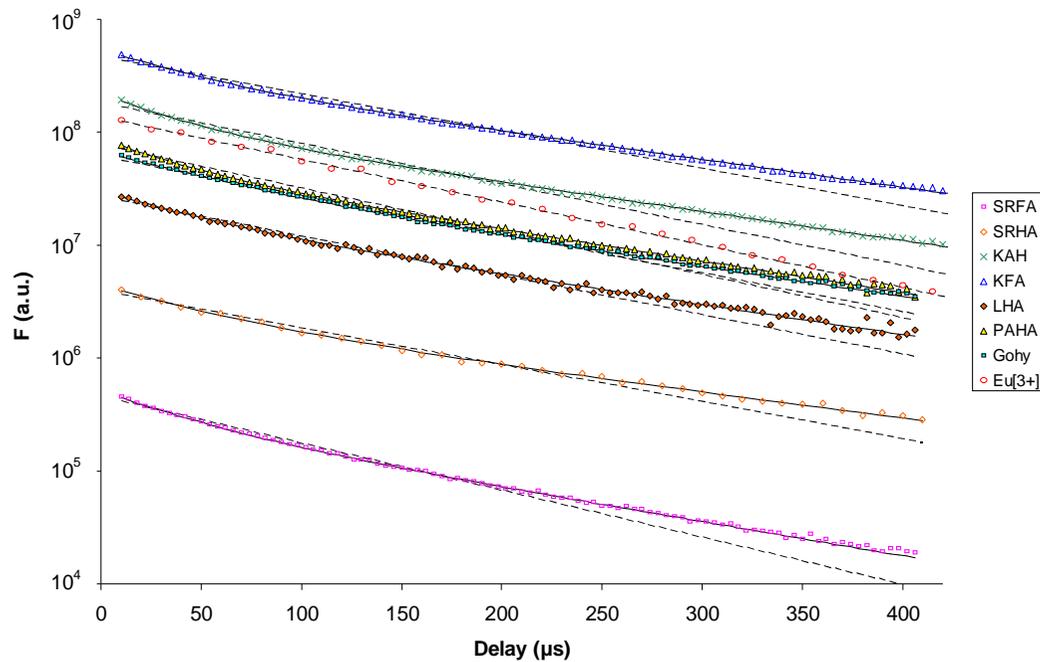


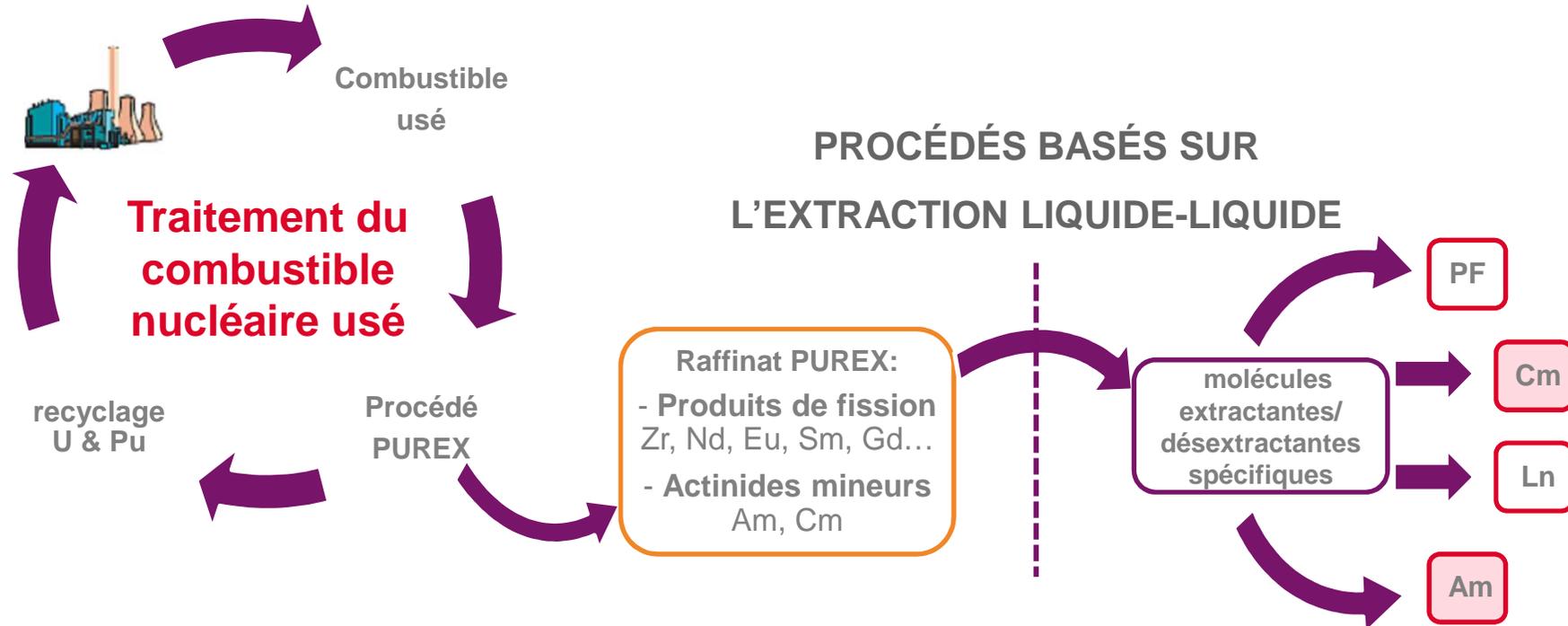
Complexation par la matière organique naturelle

Paramètres spectraux et temporels

Présence systématique d'une non exponentialité de la décroissance

Spectres répondent selon l'origine de la MON





Développement de méthodes d'analyse de **spéciation des An/Ln aux étapes clés**

↳ **Évaluation** des **performances** des procédés

↳ **Acquisition de données de bases** ⇒ dimensionnement et amélioration de la compréhension des mécanismes fondamentaux des procédés

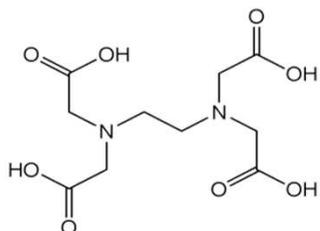
## SYSTÈME D'ÉTUDE

- **Lanthanides** d'intérêt les procédés de traitement du combustible usé

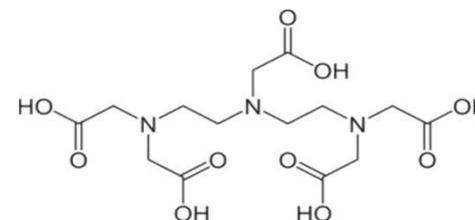
57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

- Forts agents complexants des An/Ln utilisés comme agents désextractants

Beuvier, Thèse (2015)



Acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA)



Acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA)

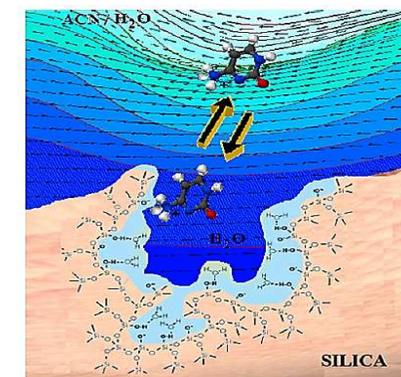
## AJUSTEMENT DES CONDITIONS DE SÉPARATION DES COMPLEXES DE Ln

### Chromatographie liquide d'interaction hydrophile (HILIC)

- Adaptée à la séparation de composés hydrophiles neutres et/ou chargés
- Phases mobiles compatibles avec la détection par ESI-MS
- Applications récentes à l'analyse de spéciation des métaux et du Gd
- Mécanismes de séparation très complexes

### CARACTÉRISTIQUES DE RETENTION DES COMPLEXES DE Ln

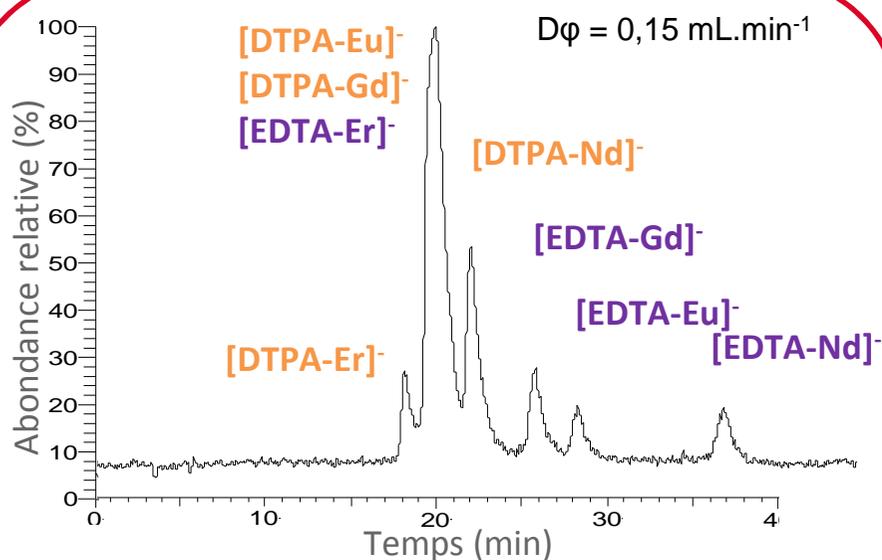
- Evaluation de nombreuses phases stationnaires et mobiles
- Optimisation des conditions de détection par ESI MS pour chaque condition



**Objectifs :** diminution des temps d'analyse, des volumes d'échantillon et d'effluents

⇒ Diminution de la **longueur et de la granulométrie** de la phase stationnaire

### Conditions HPLC

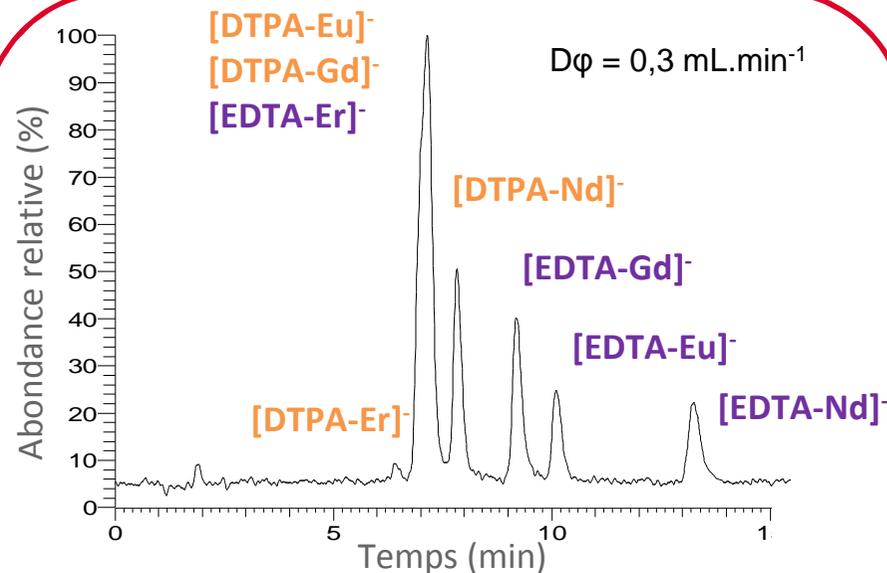


Colonne amide **150 x 2,1 mm ; 3,5 μm**

$V_{inj} = 5 \mu\text{L}$  ;  $\Delta P = 50$

Temps d'analyse = 40 min

### Conditions "fast HPLC"



Colonne amide **100 x 2,1 mm ; 1,7 μm**

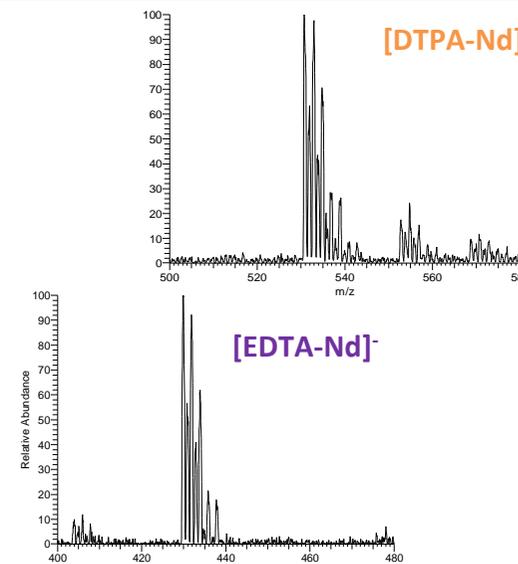
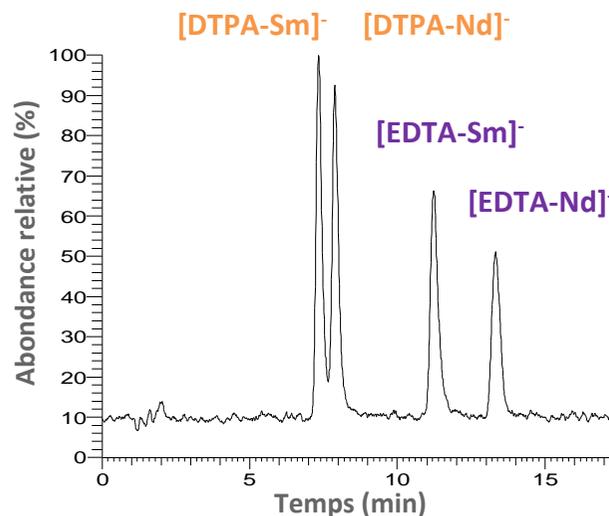
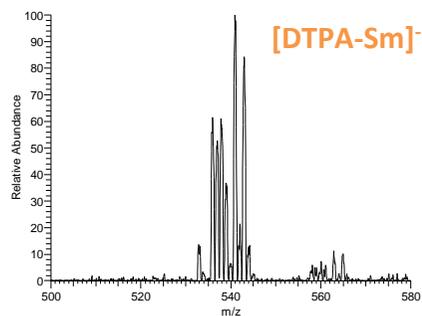
$V_{inj} = 3 \mu\text{L}$  ;  $\Delta P = 270$

Temps d'analyse = 15 min

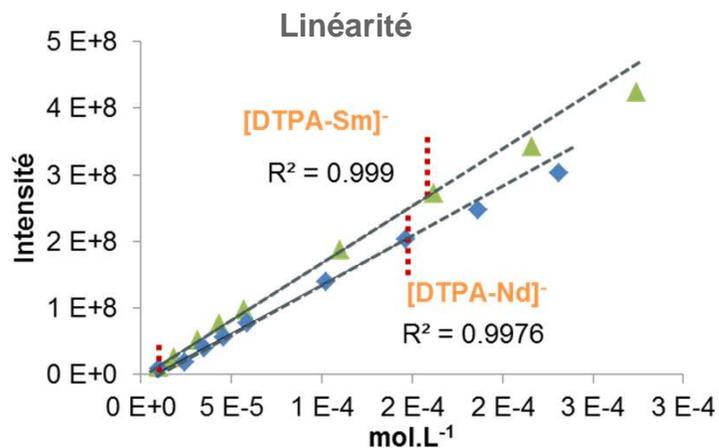
Consommation de solvant **↘ 25%** ; temps d'analyse ÷ **2,5** ;  $V_{inj}$  ÷ **1,6**

**Meilleures efficacité et résolution**

**Système d'étude**  
 Ln (Sm, Nd) + EDTA/ DTPA  
 Calibration par étalonnage externe



## DÉTERMINATION DES DOMAINES DE LINÉARITÉ, LIMITES DE QUANTIFICATION, RÉPÉTABILITÉ ET JUSTESSE DE L'ÉTALONNAGE



Tests statistiques (ANOVA ; terme quadratique)

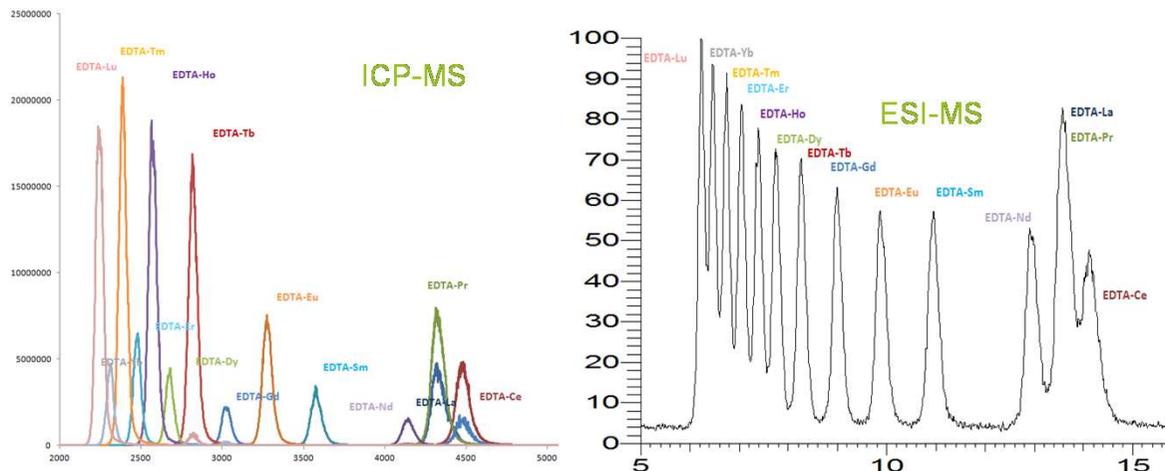
Complexes	Linéarité (mol.L <sup>-1</sup> )	LOQ (mol.L <sup>-1</sup> )	Répétabilité (%)	Justesse (%)
DTPA Sm	1,0.10 <sup>-5</sup> - 2,5.10 <sup>-4</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>	2,6	2,9
DTPA Nd	1,0.10 <sup>-5</sup> - 2,5.10 <sup>-4</sup>	1,0.10 <sup>-5</sup>	3,0	3,9
EDTA Sm	6,0.10 <sup>-6</sup> - 2,5.10 <sup>-4</sup>	6,0.10 <sup>-6</sup>	4,1	1,4
EDTA Nd	1,5.10 <sup>-5</sup> - 2,5.10 <sup>-4</sup>	1,5.10 <sup>-5</sup>	3,5	0

## Intérêt de la spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT)

- Pour analyser la spéciation aqueuse à bas niveau de Eu(III), mais aussi de Sm, Tb, Dy... et des actinides U(VI), Cm(III), dans des solutions simples à complexes
- Pour sa sélectivité, son caractère non intrusif
- Pour acquérir des données thermodynamiques ou des informations de coordination

## Apport des spectrométries de masse

- L'analyse de complexes non covalents peut s'appuyer sur l'ESI-MS, technique d'ionisation douce
- Couplage de l'ESI-MS avec la chromatographie (par exemple HILIC) pour identifier les complexes et les doser
- Le développement d'un couplage dual LC - ICP-MS/ESI-MS vise à obtenir une analyse de spéciation exhaustive, donnant aussi accès à l'isotopie



*Analyse simultanée  
HILIC – ICP-MS/ESI-MS  
de mélanges de  
complexes EDTA-Ln*

Merci de votre attention

Principaux contributeurs

C. Bresson, P. Reiller, F. Chartier, A. Nonell, L. Vio  
L. Beuvier, Y. Kouhail (thèse), A. Leclercq (post-doc)

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex  
T. +33 (0)1 69 08 26 59 | F. +33 (0)1 69 08 94 75

[thomas.vercouter@cea.fr](mailto:thomas.vercouter@cea.fr)

DEN/DANS/DPC/SEARS/LANIE

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