



**HAL**  
open science

## Spéciation du ruthénium en phase organique TBP/TPH (structure, degré d'oxydation) et recherche de complexant sélectifs

C. Lefebvre, T. Dumas, M.-C. Charbonnel, R. Burgaud

### ► To cite this version:

C. Lefebvre, T. Dumas, M.-C. Charbonnel, R. Burgaud. Spéciation du ruthénium en phase organique TBP/TPH (structure, degré d'oxydation) et recherche de complexant sélectifs. 15èmes Journées Scientifiques de Marcoule (JSM - 2015), Jun 2015, Bagnols sur Ceze, France. cea-02489567

**HAL Id: cea-02489567**

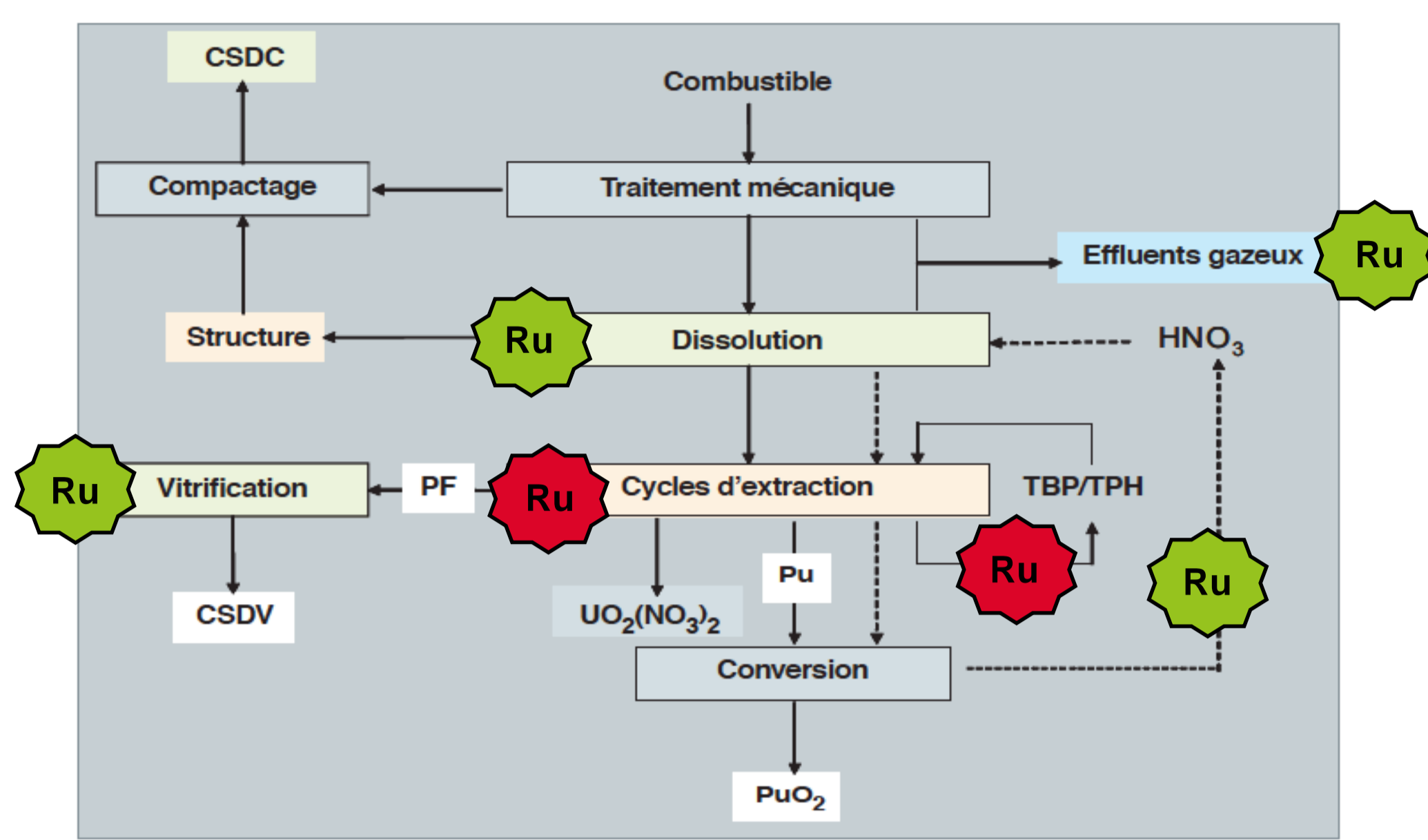
**<https://cea.hal.science/cea-02489567v1>**

Submitted on 24 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.

## Contexte de l'étude



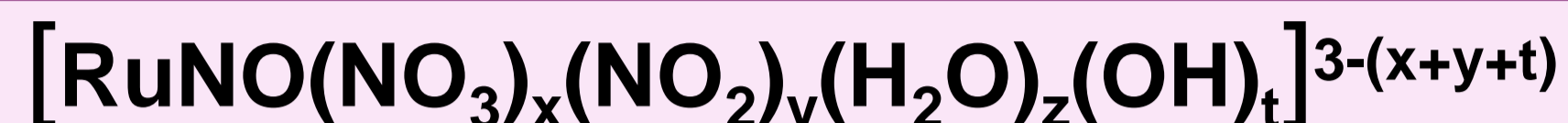
Le ruthénium dans le procédé PUREX

### Enjeux : optimisation du fonctionnement du procédé PUREX

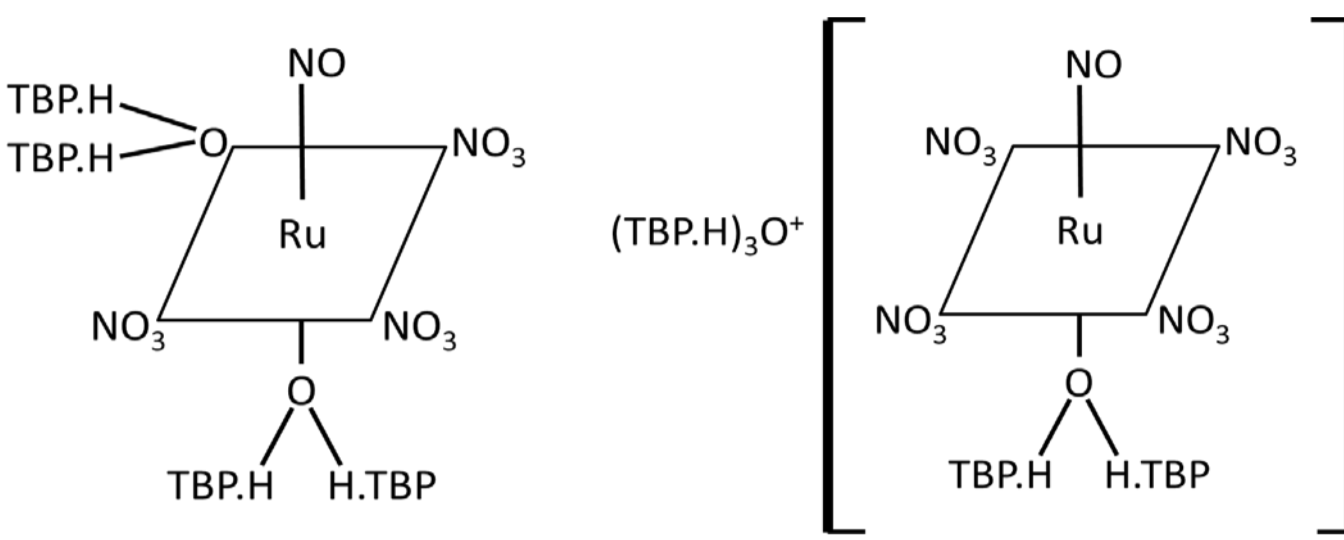
- Maîtrise de la chimie du ruthénium en milieu nitrique et en phase organique TBP/TPH
- Recherche de complexants sélectifs pour retenir le ruthénium en phase aqueuse

### Dans les conditions du procédé PUREX :

- formes dissoutes du ruthénium en milieu nitrique

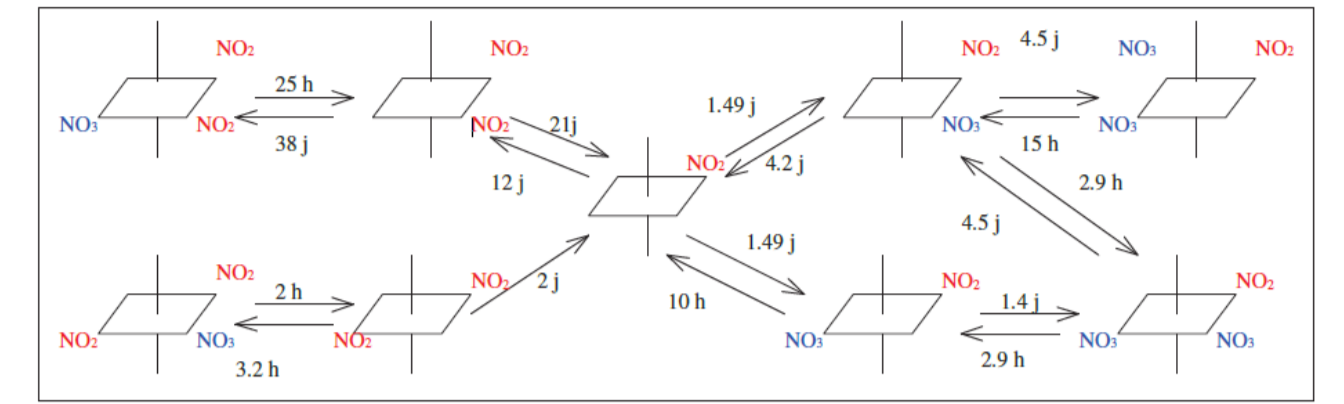


- formes du ruthénium en phase organique TBP/TPH



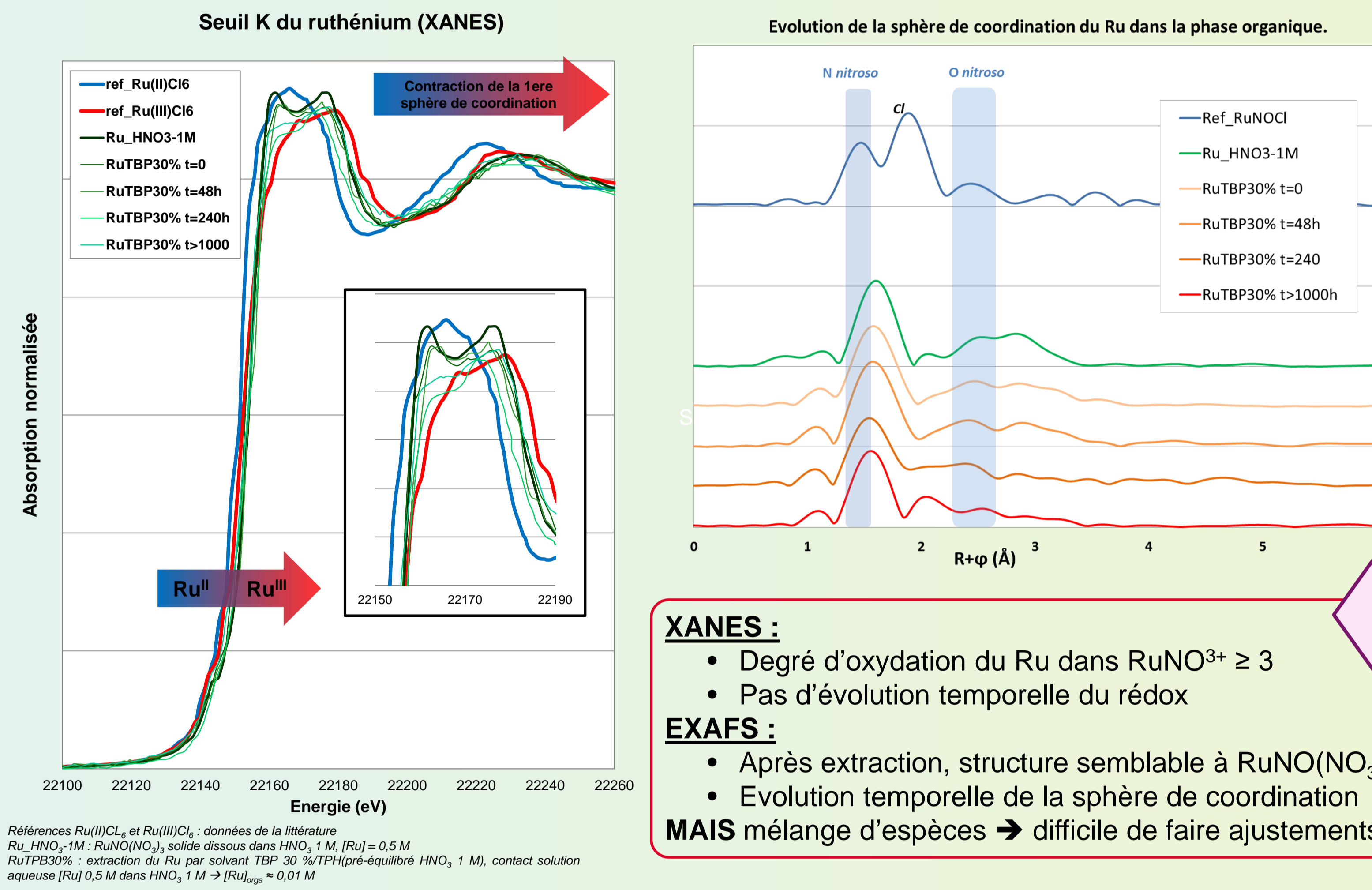
les espèces les plus nitrées seraient les mieux extraites [2]

**Molécule de TBP en première ou en seconde sphère de coordination ? Evolution au cours du temps ?**



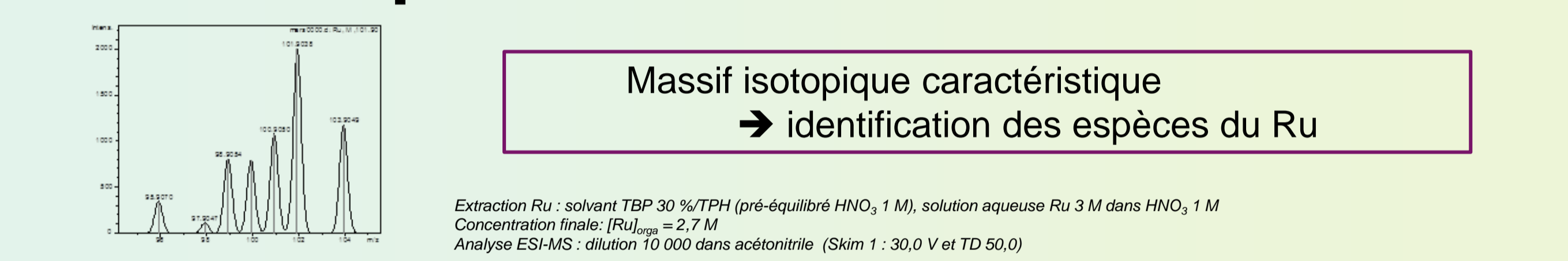
Equilibres entre les complexes nitrés et mixtes de RuNO<sup>3+</sup> : équilibres lents [1]

## Spectrométrie d'Absorption des Rayons X



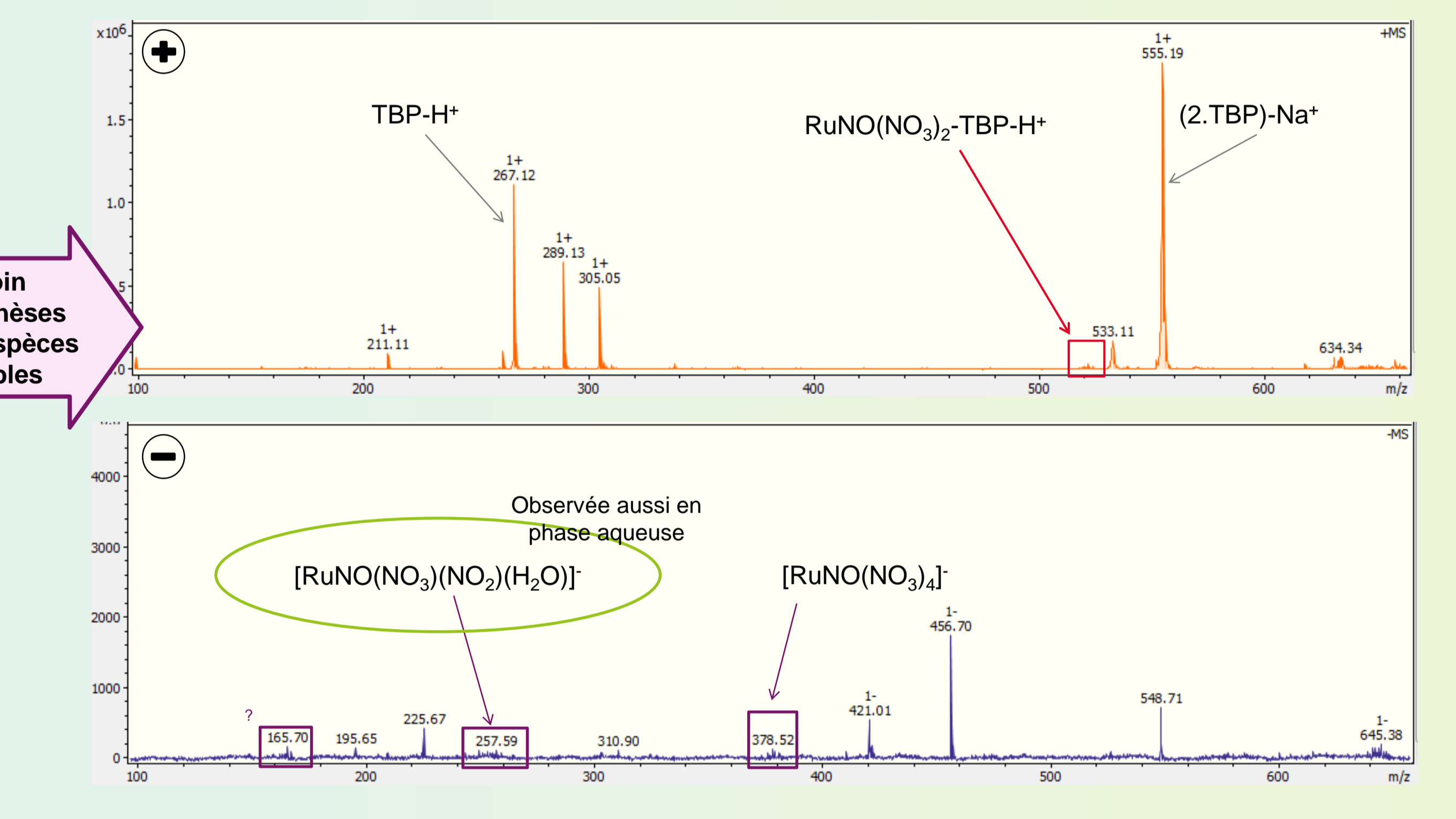
- XANES :**
- Degré d'oxydation du Ru dans RuNO<sup>3+</sup> ≥ 3
  - Pas d'évolution temporelle du rédox
- EXAFS :**
- Après extraction, structure semblable à RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
  - Evolution temporelle de la sphère de coordination
- MAIS** mélange d'espèces → difficile de faire ajustements

## Spectrométrie de Masse couplée à une Ionisation par électronébulisation

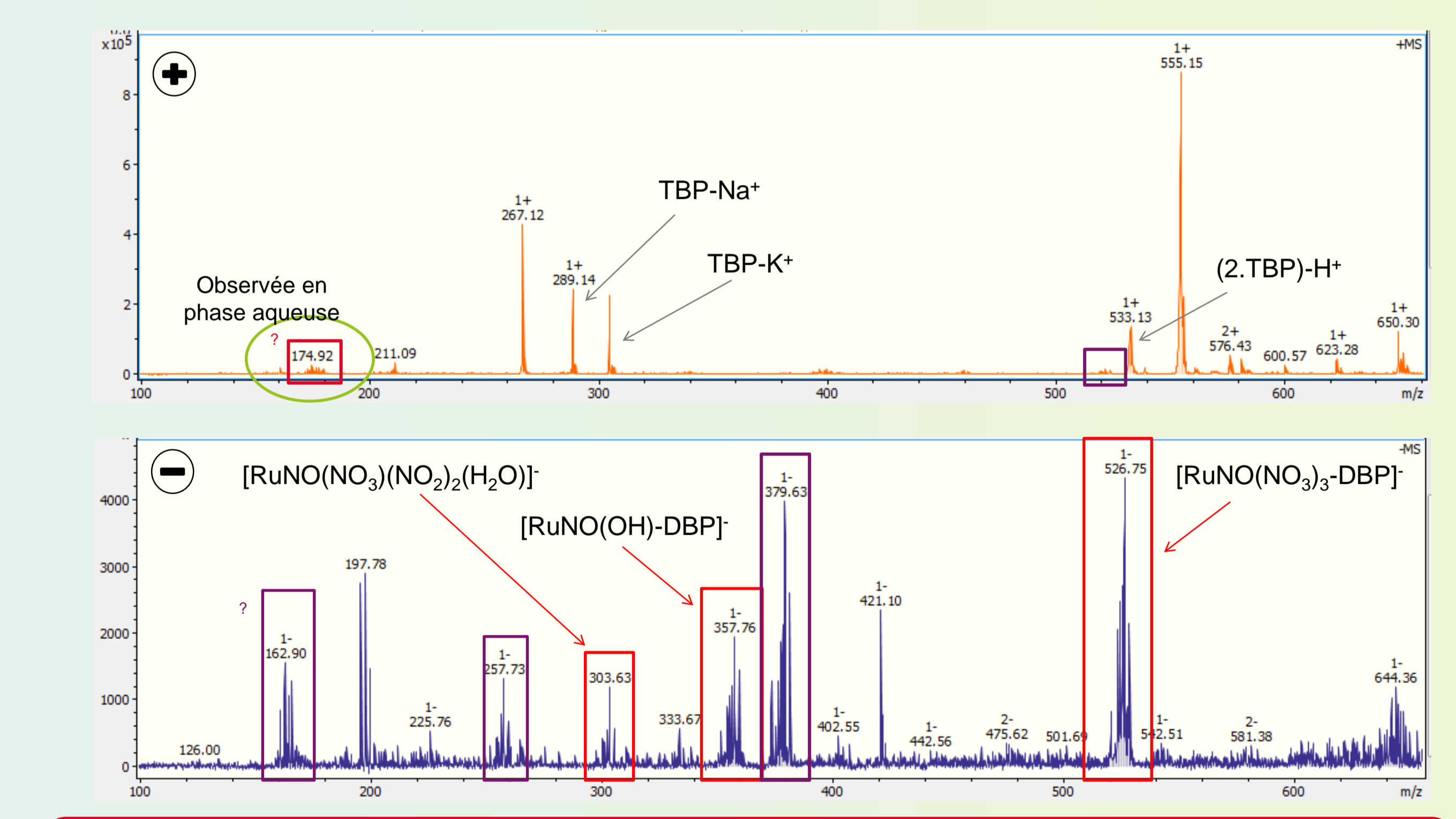


Massif isotopique caractéristique → identification des espèces du Ru

### Analyses en modes positif et négatif le jour de l'extraction : T<sub>0</sub>

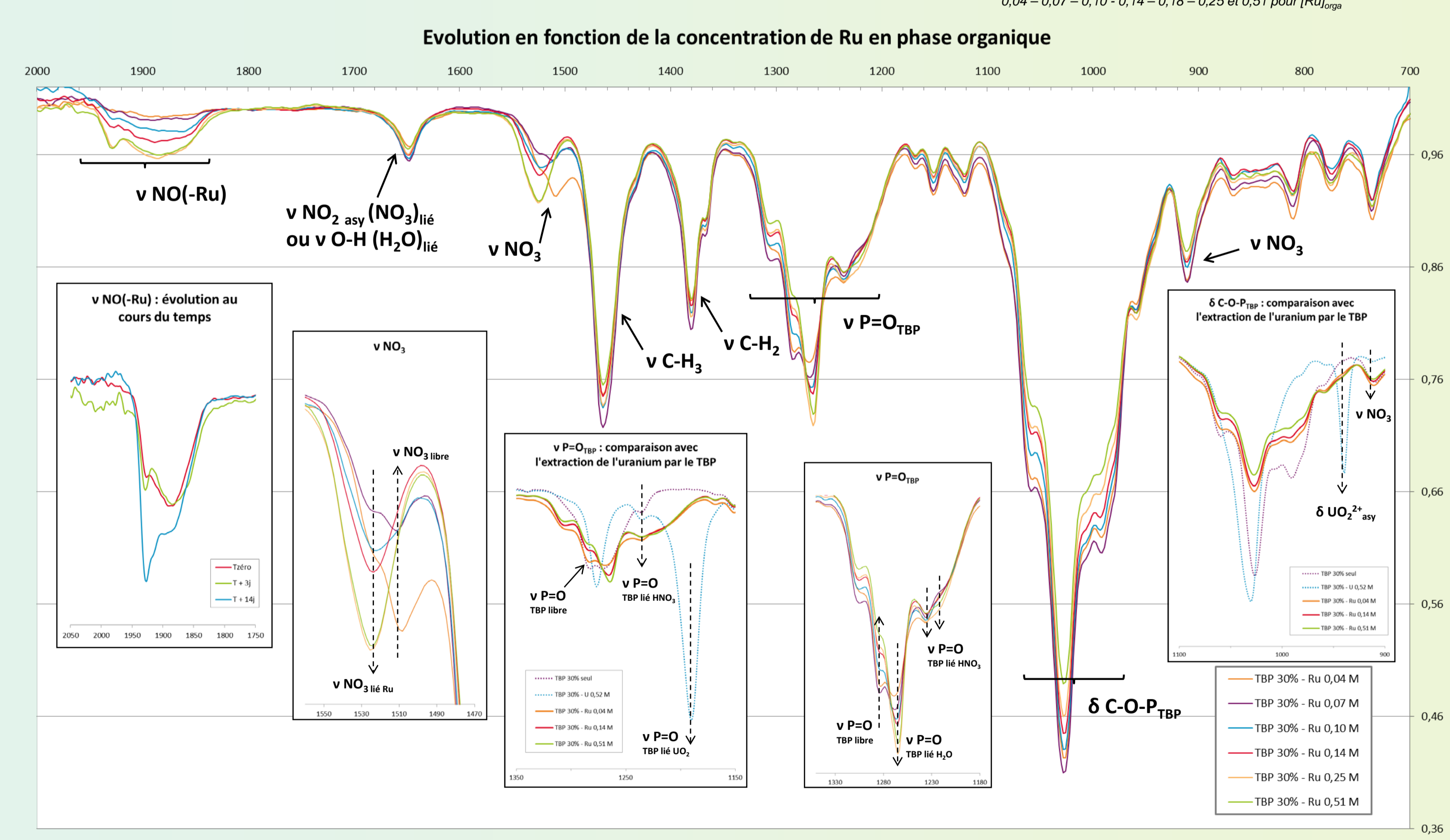


### Analyses en modes positif et négatif 24 jours après extraction : T<sub>0</sub> + 24



- Etude en phase aqueuse difficile (recombinaisons lors de la nébulisation, acétonitrile en sphère de coordination, etc.)
- Probable changement de degré d'oxydation du Ru lors de la nébulisation
- Certaines espèces observées également en phase aqueuse
- Complexes comprenant TBP (mode positif) et DBP (mode négatif)
- Multiplicité des espèces confirmée
- Evolution temporelle du nombre d'espèces visibles et de leur intensité respective

## Spectroscopie Infrarouge



- ν NO(-Ru) → ruthénium en phase organique sous forme de [Ru(II ou III)NO]<sup>3+</sup>
- ν P=O<sub>TBP</sub> → TBP en sphère externe ≠ extraction U où TBP en sphère interne)
- ν NO<sub>3</sub> → compétition extraction RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>/HNO<sub>3</sub> ; si saturation Ru, moins de complexes TBP-HNO<sub>3</sub>
- Evolution temporelle de ν NO → modification de la première sphère du Ru (étude par DRX en cours : stage Tr. Ducrez)

## Conclusions

Composition complexe des solutions aqueuses → multiplicité des espèces extraites  
Evolution temporelle de la sphère de coordination du Ru en phase organique mise en évidence

- Dans un 1<sup>er</sup> temps : espèces semblables à celles en phase aqueuse
- Différenciation progressive

Pas d'évolution temporelle du rédox  
Pas de mise en évidence de TBP en sphère interne

## Perspectives

Ajustements des spectres EXAFS : élaboration de différents modèles

- Structures cristallographiques (stage Tr. Ducrez)
- Calculs de chimie quantique

Mesures XAS sur cellule électrochimique → étude des propriétés rédox de RuNO<sup>3+</sup>  
Etude de l'influence de différents paramètres lors de l'extraction : composition de la phase aqueuse ([H<sup>+</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>], ...) et composition de la phase organique ([TBP], [DBP])  
Etude par RMN <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N, <sup>17</sup>O, <sup>99</sup>Ru et par spectroscopie RAMAN

[1] : Brown, P.G.M., J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 73-83, (1960) & Boswell, G.G.J. & al., J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1625-1632, (1981)  
[2] : Pruett, D.J., Radiochimica Acta 27, 115-120 (1980)