



HAL
open science

Analyses Coulométriques de l'Uranium sur Electrodes en Diamant Dopé au Bore (BDD)

Giacomo Canciani, Davrain Ygor, Sébastien Picart

► **To cite this version:**

Giacomo Canciani, Davrain Ygor, Sébastien Picart. Analyses Coulométriques de l'Uranium sur Electrodes en Diamant Dopé au Bore (BDD). Journées d'Electrochimie 2022, Jul 2022, Mons, Belgique. <hal-04715862>

HAL Id: hal-04715862

<https://hal.science/hal-04715862v1>

Submitted on 1 Oct 2024

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.



HAL Authorization

Canciani Giacomo^{(a)*}, Davrain Ygor^(a), Picart Sébastien^(a)
^(a) CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France
 ① Giacomo.Canciani@cea.fr

La CETAMA

- Commission d'Établissement de Méthodes d'Analyses (CETAMA) basé au CEA Marcoule.
- Rattaché au Département de Recherches sur la Mine et le Recyclage du Combustible (DMRC).
- Laboratoire de Métrologie des MATières nucléaires dans l'Installation Nucléaire de Base Atalante : le LAMMAN.
- Parmi nos missions :*
 - Fabrication, commercialisation et certification de matériaux de référence à base d'actinides.
 - Organisation et interprétation de comparaisons interlaboratoires.
 - Elaboration, validation et amélioration de différentes méthodes d'analyse et de projets de normes.
 - Animation de groupes de travail sur le thème de l'analyse.



L'installation d'ATALANTE du CEA Marcoule



Solutions étalon certifiées d'U, Np et Pu produites et commercialisées par la CETAMA

La coulométrie de l'U

- La coulométrie est une technique d'analyse primaire utilisée pour déterminer la concentration d'espèces électroactives à travers une réaction électrochimique.
- A la CETAMA, la technique permet d'atteindre des incertitudes de mesure inférieures à 0,1 % pour le dosage du Pu dans des solutions étalon. [1]
- Le dosage de l'U par coulométrie est effectué en mesurant la quantité d'électricité mise en jeu dans la réaction impliquant le couple U(VI)/U(IV).

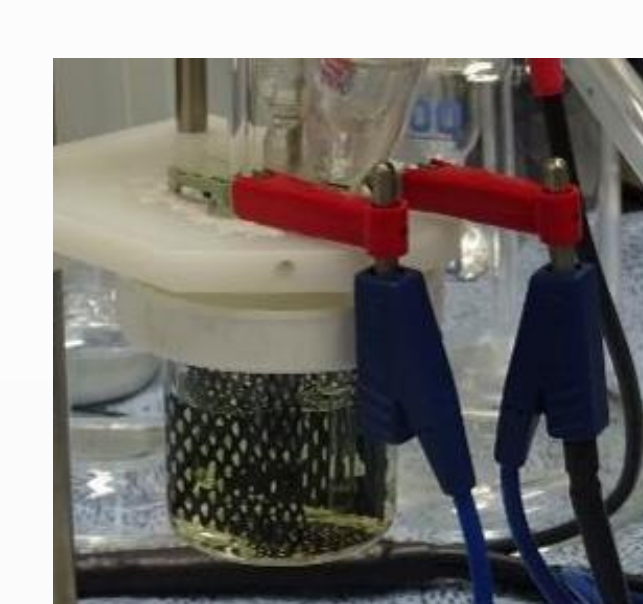
$$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Traditionnellement, les analyses sont effectuées par le biais d'une électrode de Hg en raison du potentiel négatif requis pour la réduction de l' UO_2^{2+} (sur Hg, $E \approx -0,3$ à $-0,7$ V/ESH) et de la grande surtension de ce matériau vis à vis de la réduction de l'eau. [2]
- Sans exutoire pour les déchets mercuriels dans le secteur nucléaire, l'utilisation de telle électrode est impossible. *L'application de la coulométrie pour le dosage de l'U reste un défi.*

Les électrodes en BDD

- Le diamant conducteur dopé au bore (BDD) est un nouveau matériau d'électrode carboné qui a connu un grand essor depuis la fin des années 80. [3]
- Le BDD peut, selon les paramètres de synthèse (CVD), présenter des propriétés intéressantes pour l'analyse de l'U par coulométrie, en particulier : [4]
 - Une bonne stabilité chimique en milieu acide.
 - Une faible capacité de double couche (entraînant un bruit de fond faible).
 - Une fenêtre électrochimique particulièrement large.
- Ces avantages font de ce matériau une bonne alternative au Hg pour les analyses de l'U par coulométrie.

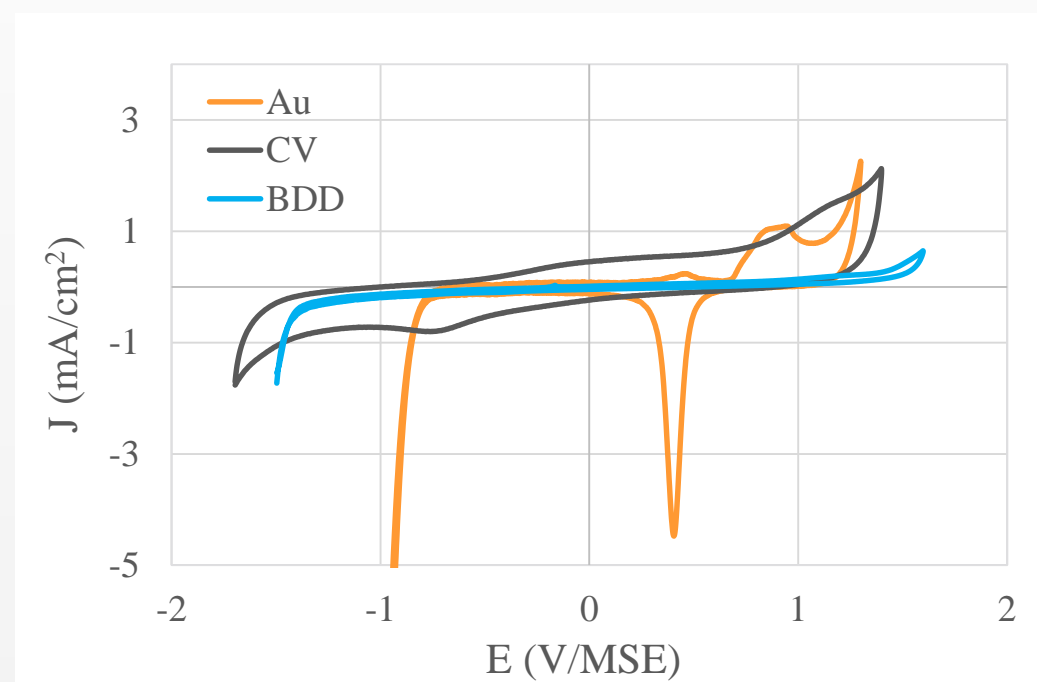


Grille de Ni recouverte de BDD

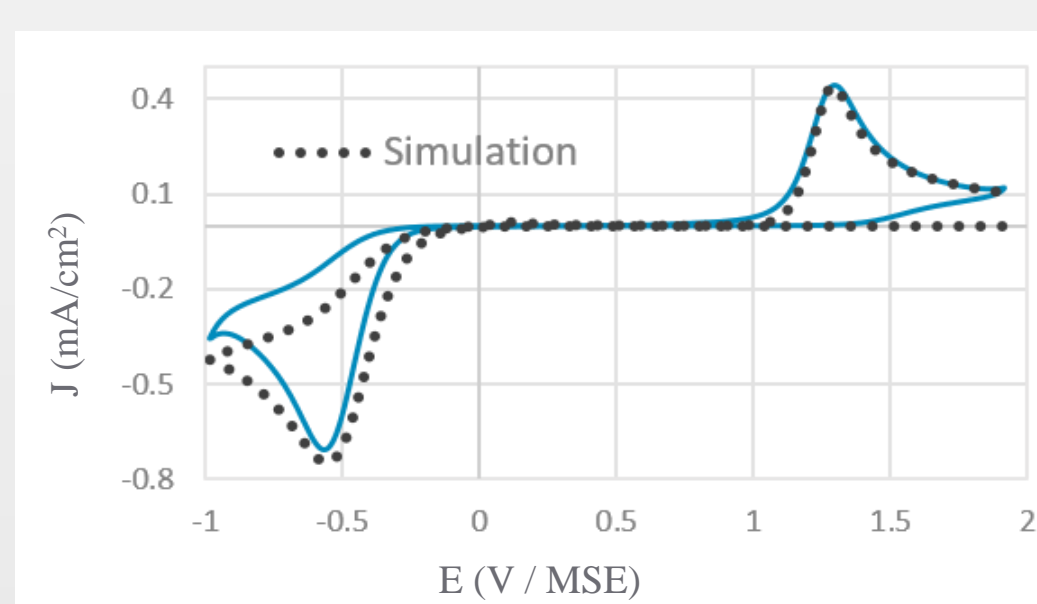


Montage d'une cellule d'analyse coulométrique avec des électrodes en BDD au LAMMAN

Les analyses électrochimiques du couple U(VI)/U(IV) par BDD



Voltamétries cycliques ($v = 250 \text{ mV/s}$) d'électrodes en Au, CV et BDD comparant les réponses électrochimiques dans électrolyte H_2SO_4 (0,5 M, pH 0,5)



Voltamétrie cyclique ($v = 50 \text{ mV/s}$) d'un étalon d'U (20 mM en H_2SO_4 0,5 M) comparé à une simulation effectuée avec digiElch 8

- Les propriétés du BDD en milieu aqueux acide ont été étudiées par voltamétrie cyclique.
- En HNO_3 et absence d'U, le BDD a été comparé aux matériaux d'électrode traditionnellement utilisés (Au, et carbone vitreux-CV) démontrant des performances intéressantes de ce matériau :
 - Une grande fenêtre électrochimique (3,05 V pour le BDD comparé à 1,98 V pour l'Au et 2,99 V pour le CV).
 - Une faible capacité de double couche ($25 \mu\text{F cm}^{-2}$ pour le BDD, $86 \mu\text{F cm}^{-2}$ pour l'Au et $946 \mu\text{F cm}^{-2}$ pour le CV).
- En présence d'U des études électrochimiques ont été combinées avec des simulations cinétiques permettant d'appréhender les réactions redox étudiées, notamment :
 - En réduction, la réaction redox mono-électronique $\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2^+$ est couplée avec la dismutation chimique $2\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ et correspond à un schéma réactionnel E-DISP.
 - En oxydation l' UO_2^{2+} est créé par la réaction biélectronique $\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.
- Les cinétiques de transfert de charge sur le BDD sont particulièrement lentes (k_s dans l'ordre de $10^{-15} \text{ cm s}^{-1}$ pour le BDD et $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ pour l'Hg pour la réduction de l'U). [5]
- Au potentiel ($-1,0 \text{ V / MSE}$) et concentrations ($[\text{U}] \leq 1,4 \text{ mM}$) utilisés pour la coulométrie, le mur du solvant (H_2SO_4 , 0,5 M) interfère avec les analyses. Le pH de l'électrolyte doit être contrôlé :
 - pH proche de 1 -> fortes interférences de l'électrolyte.
 - pH supérieur à 3,5 -> rallongement des temps d'analyse et risque de précipitation de l'U.

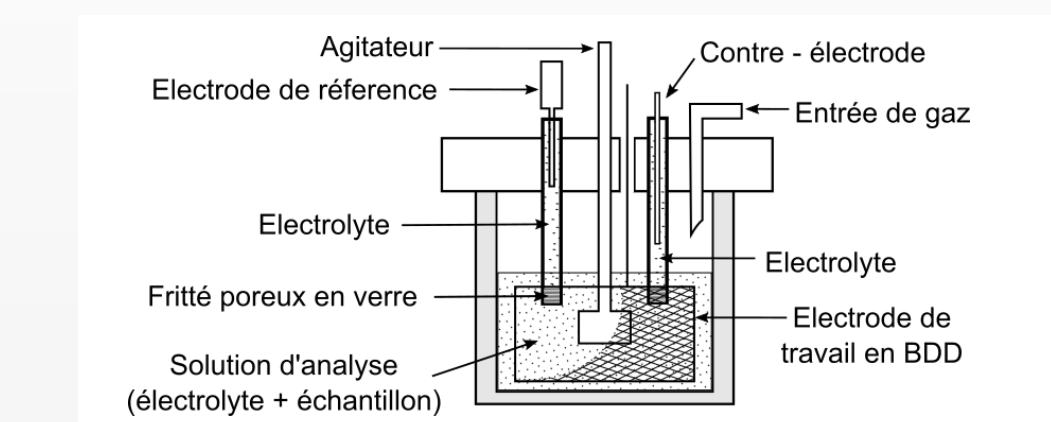
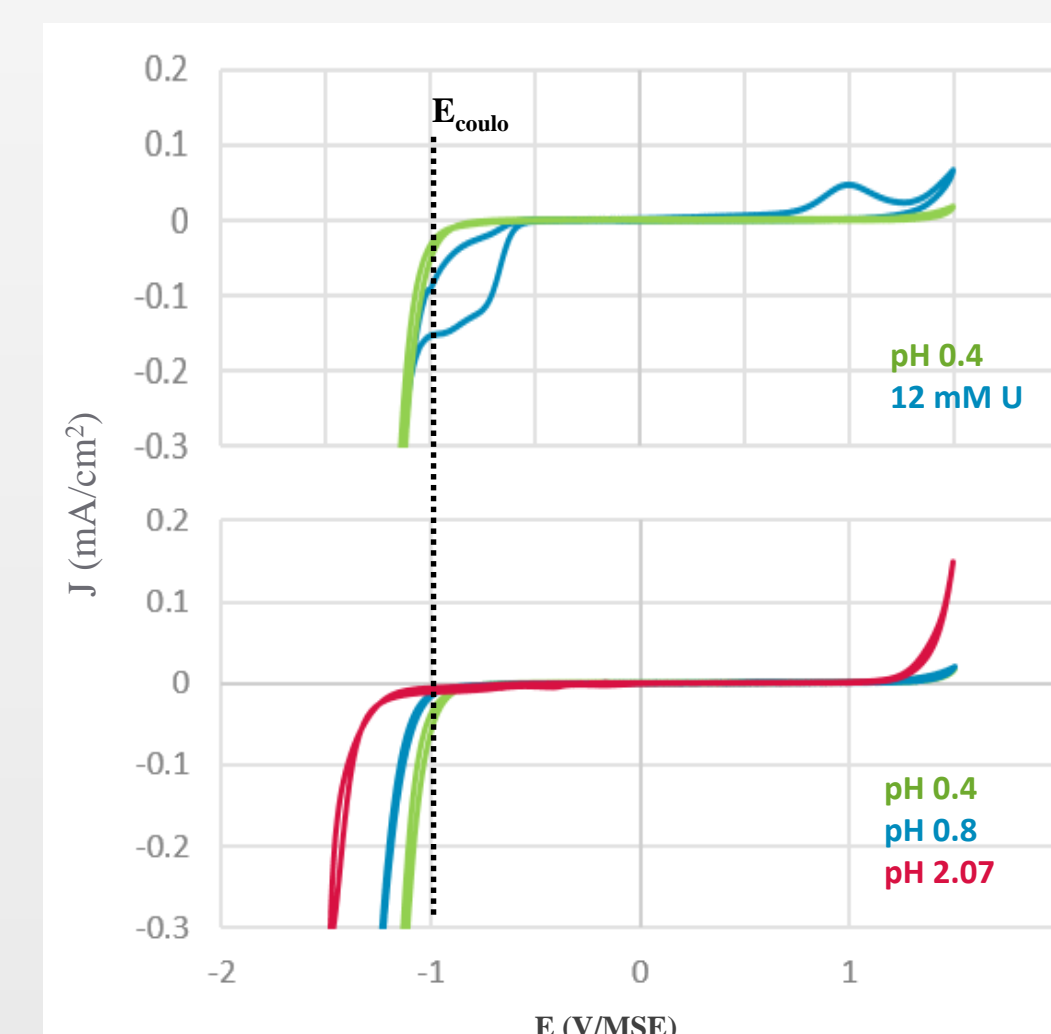


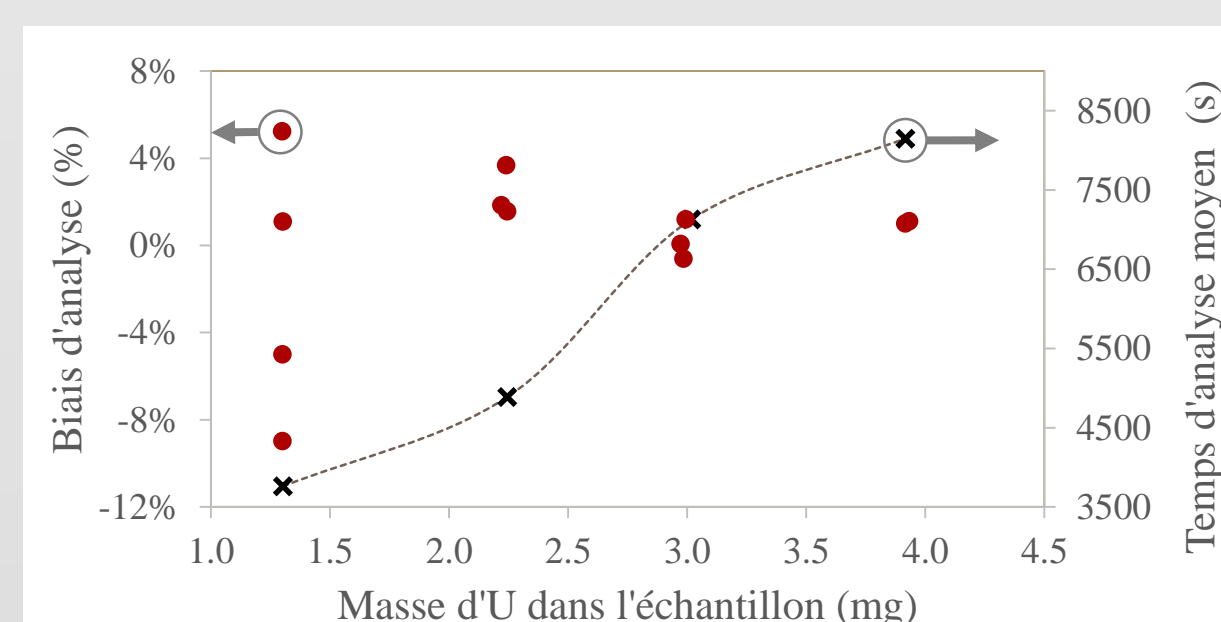
Schéma de la cellule électrochimique avec des électrodes de travail en BDD utilisée pour les analyses de coulométrie et de voltamétrie cyclique



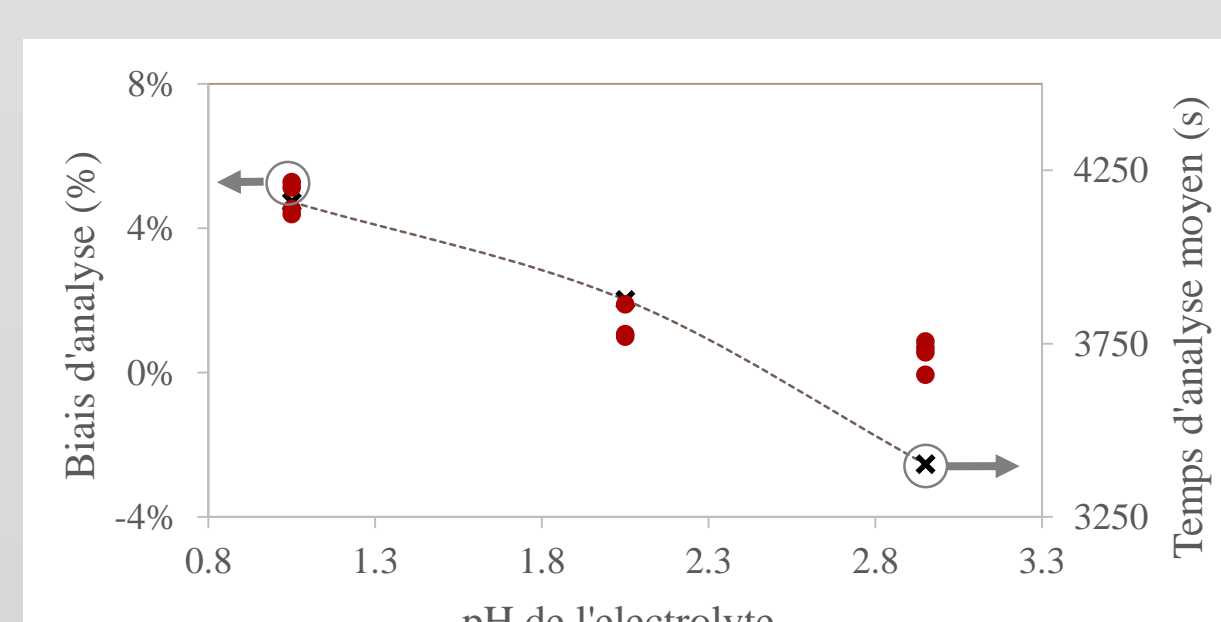
Voltamétrie cyclique ($v = 100 \text{ mV/s}$) de 12 mM d'U en H_2SO_4 0,5 M comparée aux voltamétries de solutions H_2SO_4 0,5 M à différents pH. Le potentiel appliqué lors des analyses coulométriques est indiqué (E_{coul})

Coulométrie de l'U par BDD

- Des solutions étalon d'U ont été analysées par coulométrie avec un montage à trois électrodes comprenant des compartiments séparés et une électrode de travail en BDD.
- En raison des cinétiques du BDD, la taille du bruit de fond et les temps des analyses sont des défis limitants.
- Trois facteurs ont été étudiés pour réduire l'importance du bruit de fond sans rallonger les temps d'analyse :
 - pH de l'électrolyte.
 - Masse de la prise d'essai.
 - Surface des électrodes de travail
- En conditions optimales (pH : 2,9, prise d'essai contenant 3 mg d'U, surface des électrodes de $45,2 \text{ cm}^2$) et sur 4 répétitions, un biais moyen par rapport à la référence de 0,5 % est observé avec une durée d'analyse de 3402 s.



Biais et temps d'analyses lors des dosages coulométriques de l'U par BDD (surface d'électrode : 15 cm^2) dans un électrolyte de pH 2.9 en fonction de la masse d'U



Biais et temps d'analyses lors des dosages coulométriques de 3 mg d'U par BDD (surface d'électrode : 45 cm^2) avec en fonction du pH de l'électrolyte

Travaux futurs

- Optimisation de la méthode d'analyse de l'U par CPC (étude de répétabilité, géométrie des électrodes, ...) pour atteindre des incertitudes inférieures à 0,1% ($k=1$).
- Études sur l'application du BDD aux analyses de solutions mixtes :
 - Dosage de l'U en présence de Pu
 - Dosage de l'U et du Pu en solutions (U + Pu)
- Études sur les cinétiques de dismutation de l'U(V) en milieu acide.

Bibliographie

- G. Canciani, Y. Davrain, M. Crozet, D. Roudil, S. Picart, C. Controlled Potential Coulometry for the accurate determination of plutonium in the presence of uranium: The role of sulfate complexation, *Talanta*, 2021, 222, 121490.
- Le Duigou, Y., Leidert, W. & Bickel, M., A controlled potential coulometer for high precision uranium and plutonium analysis: Part II. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, 351, 499-506.
- K. Muzyka, J. Sun, T. H. Fereja, Y. Lan, W. Zhang, G. Xu, Boron-doped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications, *Anal. Methods*, 2019, 11, 397.
- S. J. Cobb, Z. J. Ayres and J. V. Macpherson, Boron Doped Diamond: A Designer Electrode Material for the Twenty-First Century, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2018, 11, 463-484.
- A. S. A. Khan, Riaz Ahmed, M. L. Mirza, Kinetics and electrochemical studies of uranium in acetate and formate media by cyclic voltammetry, *Radiachim. Acta*, 2007, 95, 693-699.

