



# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

**Délivré par l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de  
Montpellier**

**Préparée au sein de l'école doctorale 459 : Sciences Chimiques  
Balard**

**Et de l'unité de recherche Institut de Chimie Séparative de  
Marcoule**

**Spécialité : Chimie Séparative, Matériaux et Procédés**

**Présentée par Jean-Charles ALEXANDRE**

**Établissement des diagrammes de spéciation  
à plusieurs températures du plutonium (V)  
pour prédire son comportement dans les eaux  
de surface**

**Soutenue le 21 novembre 2018 devant le jury composé de**

Mme. Claire LE NAOUR, Chargée de recherche, IN2P3

M. Christophe DEN AUWER, Professeur, Université de Nice

M. Thomas VERCOUTER, Ingénieur, CEA/DPC/SEARS/LANIE

M. Jean AUPIAIS, Directeur de recherche, CEA/DIF

M. Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier

Rapporteur

Président du jury/Rapporteur

Examineur

Co-directeur de thèse

Directeur de thèse







## Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier Jean Aupiais et Nicolas Dacheux, mes co-directeurs de thèse, qui ont su m'épauler et me guider durant ces trois années. Je les remercie également pour ces discussions scientifiques au travers desquelles ils m'ont partagé leur savoir. Je remercie plus particulièrement Jean pour m'avoir impliqué dans d'autres projets qui m'ont permis d'élargir mes connaissances sur la chimie des actinides.*

*Je tiens également à remercier les membres ayant accepté de participer au jury : Claire Le Naour et Christophe Den Auwer comme rapporteurs, Thomas Vercoouter comme examinateur ainsi que Christophe Den Auwer qui a également été président du jury.*

*Je remercie aussi les personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce travail : Amélie et Anne-Claire pour leur aide sur le fonctionnement de l'ICP, Aurélie et Elen pour leur aide lors de mes expériences au D et également Rémi Sicre qui m'a permis de grandement enrichir cette étude au travers des résultats obtenus durant son stage. Je remercie également les nombreux doctorants ayant travaillé sur le couplage afin de le rendre opérationnel. Je tiens à remercier Evelyne avec qui j'ai partagé un bureau pendant trois ans et qui a toujours été d'un très grand soutien.*

*Je remercie plus généralement tous les membres du service avec qui j'ai pu discuter de science ou non durant ces trois années.*

*Je remercie plus particulièrement tous les doctorants, les stagiaires, les intérimaires et les alternants avec qui j'ai passé d'excellents moments à la fois sur le centre et à l'extérieur. Je sais que je risque d'en oublier mais je tente tout de même de les lister : Anne-Laure, Laurène, Coralie, Solène, Thomas, Manon, Vincent, Arnaud, Gaëlle, Hugo, Martine, Gabriel, Benoît, Ludovic, Julien, ...*

*Je tiens surtout à remercier ma famille qui a enduré de nombreuses choses durant ces trois années mais sur laquelle j'ai pu toujours compter et qui a été d'un soutien indéfectible pour m'aider à aller au bout de cette thèse. Je pense en particulier à mes parents qui m'ont accompagné tout au long de mes études. Je pense aussi à mon frère dont la rivalité des années passées a laissé place à une complicité fraternelle résistante aux moindres aléas de la vie.*

*Enfin, je tiens à remercier Marine qui m'a accompagnée durant ces trois années malgré mes humeurs fluctuantes et ma tendance à la procrastination qui ne cesse de l'agacer. Je ne te remercierai jamais assez pour tout le soutien que tu m'as apporté au cours de cette thèse et les moments que nous avons partagés.*



# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : Etude bibliographique du neptunium et du plutonium dans l'environnement</b> .....	<b>7</b>
1.1. Introduction.....	9
1.1.1. Généralités.....	9
1.1.2. Origines des actinides .....	12
1.2. Propriétés des actinides .....	14
1.2.1. Cas du neptunium .....	14
1.2.2. Cas du plutonium .....	17
1.3. La spéciation des actinides dans l'environnement .....	21
1.3.1. Généralités.....	21
1.3.2. Cas du neptunium .....	22
1.3.3. Cas du plutonium .....	24
1.4. Les différentes techniques appliquées à la spéciation des actinides .....	26
1.4.1. Techniques de partage.....	26
1.4.2. Techniques spectroscopiques .....	27
1.4.3. Autres techniques .....	29
1.4.4. Bilan .....	30
Résumé.....	32
Fiche résumé .....	33
<b>CHAPITRE 2 : Couplage EC-ICP-MS pour la spéciation des actinides</b> .....	<b>39</b>
2.1. Introduction.....	41
2.2. L'électrophorèse capillaire .....	41
2.2.1. Principe .....	42
2.2.2. Mobilités électroosmotique et électrophorétique.....	44
2.2.3. Effet de la force ionique sur la mobilité .....	47
2.2.4. Effet de la température sur la mobilité .....	47
2.2.5. Effet de la viscosité sur la mobilité.....	53
2.3. L'ICP-MS .....	55
2.3.1. Principe .....	56
2.3.2. La source d'ionisation .....	56
2.3.3. L'interface .....	58
2.3.4. Le spectromètre de masse .....	59
2.3.5. Performances.....	60
2.4. Le couplage.....	60
2.4.1. L'interface de couplage .....	60
2.4.2. Avantages et inconvénients .....	66

2.5. Conditions expérimentales .....	66
2.5.1. Choix de l'électrolyte .....	66
2.5.2. Les solutions tampon-pH .....	66
2.5.3. Electrolytes et échantillons .....	69
2.5.4. Conditions de séparation .....	69
2.6. Détermination des constantes de complexation .....	71
2.6.1. Comportement des complexes en EC .....	71
2.6.2. Traitement des données .....	75
2.6.3. Correction de la force ionique.....	77
Résumé.....	80
Fiche résumé .....	81
<b>CHAPITRE 3 : Complexation du plutonium hexavalent par les ions carbonate .....</b>	<b>85</b>
3.1. Introduction.....	87
3.2. Conditions expérimentales .....	89
3.2.1. Paramètres d'analyse.....	89
3.2.2. Préparations des solutions.....	90
3.3. Résultats et discussion.....	90
3.3.1. Résultats .....	90
3.3.2. Discussion .....	95
Résumé.....	100
Fiche résumé .....	101
<b>CHAPITRE 4 : Complexation du neptunium et du plutonium pentavalents par les ions carbonate ...</b>	<b>105</b>
4.1. Introduction.....	107
4.2. Conditions expérimentales .....	108
4.2.1. Paramètres d'analyse.....	108
4.2.2. Préparation des solutions .....	109
4.3. Résultats et discussion.....	110
4.3.1. Résultats .....	110
4.3.2. Discussion .....	117
Résumé.....	124
Fiche résumé .....	125
<b>Conclusion .....</b>	<b>129</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>135</b>
Annexe A .....	137
Annexe B .....	138

## Table des figures

Figure 1.	Tableau périodique des éléments.....	9
Figure 2.	Première sphère d'hydratation des actinides selon leur degré d'oxydation.....	11
Figure 3.	Potentiels standards des différents couples mettant en jeu le neptunium (exprimés en V/ENH) à 25 °C et à force ionique nulle [16]. .....	16
Figure 4.	Observation de solutions concentrées de neptunium présent à différents degrés d'oxydation [17].....	16
Figure 5.	Potentiels standards des différents couples mettant en jeu le plutonium (exprimés en V/ENH) à 25 °C et à force ionique nulle [16]. .....	18
Figure 6 :	Observation de solutions concentrées de plutonium présent à différents degrés d'oxydation [27].....	19
Figure 7.	Diagramme de Pourbaix à 25 °C du neptunium ( $C_{Np} = 10^{-8}$ M) en milieu aqueux en présence d'anions $CO_3^{2-}$ , $F^-$ et $OH^-$ [36]. .....	23
Figure 8.	Diagramme de Pourbaix à 25 °C du plutonium ( $C_{Pu} = 10^{-8}$ M) en milieu aqueux en présence d'anions $CO_3^{2-}$ , $F^-$ et $OH^-$ [41]. .....	25
Figure 9.	Représentation de l'électrophorèse capillaire PA 800 plus (Beckman Coulter). .....	42
Figure 10.	Représentation du mouvement des ions en solution au sein d'un capillaire sous l'effet d'un champ électrique [3]. .....	44
Figure 11.	Schéma détaillé de l'interface solide-liquide au sein d'un capillaire [4]. .....	45
Figure 12.	Représentation du profil de température au sein de l'électrolyte parcourant le capillaire [3]. .....	49
Figure 13.	Schéma de coupe d'un capillaire et le profil de température interne pour une solution de perchlorate de sodium à 0,20 M lors d'une séparation électrophorétique de 7 kV à 25 °C [11]. .....	50
Figure 14.	Variation de la conductivité électrique d'un électrolyte de perchlorate de sodium présent à la concentration de 0,20 M en fonction de la température. ....	52
Figure 15.	Variation de la permittivité statique d'une solution de perchlorate d'ammonium à différentes concentrations et températures [13]. .....	53
Figure 16.	Effets de la permittivité et de la viscosité sur la mobilité de Np(V) en milieu NaCl à différentes concentrations et à 25 °C [11]. La variation théorique de la mobilité de Np(V) en milieu NaCl est représentée en noir avec $\epsilon_{NaCl} = 78,54 - 12 \times C_{NaCl}$ et $\eta_{NaCl}$ (Tableau 5) [15]. La variation théorique de la mobilité de Np(V) en milieu $NaClO_4$ est représentée en bleu avec $\eta_{NaClO_4} = 78,54 - 17 \times C_{NaClO_4}$ et $\eta_{NaClO_4}$ (Tableau 5) [16]. La variation théorique de la mobilité de Np(V) dans l'eau pure est représentée en vert. ....	54
Figure 17.	Représentation de l'ICP-MS XSeries II (Thermo Scientific). .....	55
Figure 18.	Schéma de fonctionnement hors couplage d'un ICP-MS [17]. .....	56
Figure 19.	Schéma de positionnement des composants de la source d'ionisation de l'ICP-MS [3]. .	57

Figure 20.	Schéma de fonctionnement d'un quadripôle [18].	59
Figure 21.	Schéma de fonctionnement d'un multiplicateur d'électron à dynode discontinue [19].	60
Figure 22.	Représentation de l'interface commerciale Mira Mist CE <sup>®</sup> (Burgener Research, Mississauga, Ontario, Canada).	61
Figure 23.	Représentation du pousse-seringue Pico Plus (Harvard Apparatus).	62
Figure 24.	Sensibilité en fonction de la proportion d'éthanol au sein du liquide de compensation dans le cas de <sup>238</sup> U [21].	63
Figure 25.	Nébuliseur parallèle (gauche) et nébuliseur concentrique (droite) à la même échelle (Burgener).	64
Figure 26.	Schéma de fonctionnement de la pointe d'un nébuliseur parallèle (Burgener).	64
Figure 27.	Largeur à mi-hauteur du pic d'électrophorégramme de <sup>248</sup> Cm en fonction du débit de liquide de compensation et de la position de l'extrémité du capillaire par rapport au nez du nébuliseur [21].	65
Figure 28.	Représentation graphique de la relation de Nernst reliant le potentiel et le pH de solutions tampon carbonate à 25 °C et à une force ionique de 0,20 M.	68
Figure 29.	Vérification de la loi d'Ohm dans une solution de perchlorate de sodium à $I = 0,20$ M et à 25 °C. La tension limite de séparation déduite de ce graphique est de 10 kV.	71
Figure 30.	Comportement des complexes lors de la séparation électrophorétique en fonction de leur temps de demi-vie [33].	72
Figure 31.	Schéma représentant le comportement d'un complexe ML labile en l'absence de ligand au sein de l'électrolyte. $t=0$ : le complexe, le ligand et le métal sont localisés dans la même tranche d'électrolyte. $t=1$ : le métal migre plus rapidement que le complexe qui migre lui-même plus rapidement que le ligand. $t=2$ : l'absence de ligand dans l'électrolyte entraîne la dissociation totale du complexe. L'unité de temps associée à ces étapes correspond à un pas de temps nécessaire au changement de bande de migration du complexe.	73
Figure 32.	Schéma représentant le comportement d'un complexe ML labile en présence de ligand au sein de l'électrolyte. $t=0$ : le complexe, le métal et le ligand $L_1$ (ligand complexé) sont localisés dans la même tranche d'électrolyte. $t=1$ : Le complexe et le métal migrent plus rapidement que $L_1$ , le ligand du complexe est alors remplacé par le ligand $L_2$ contenu dans la tranche d'électrolyte suivante. $t=2$ : même chose entre $L_2$ et $L_3$ .	74
Figure 33.	Schéma représentant le comportement d'un complexe ML stable. $t=0$ : le complexe, le métal et le ligand sont localisés dans la même tranche d'électrolyte. $t=1$ : le métal migre plus rapidement que le complexe qui migre plus rapidement que le ligand. $t=2$ : pas de dismutation du complexe, les trois espèces migrent à des vitesses différentes.	75
Figure 34.	Electrophorégramme de Pu(VI) et Pu(V) à partir d'une solution de <sup>239</sup> Pu à $10^{-8}$ M en milieu NaClO <sub>4</sub> 0,202 m à pH = 3.	89

- Figure 35. Electrophorégrammes de complexes de carbonates de Pu(VI) à différents pH en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,202 m et à  $25 \pm 1$  °C. La concentration en ions carbonate varie de  $10^{-1}$  M (pH = 10,5) à  $10^{-8}$  M (pH = 4,5). ..... 91
- Figure 36. Mobilités électrophorétiques de Pu(VI) à  $10^{-8}$  M en milieu carbonate/ $\text{NaClO}_4$  à  $I = 0,202$  m et  $T = 25 \pm 1$  °C. Ligne rouge : ajustement mathématique à partir de la relation (62). 92
- Figure 37. Diagramme de répartition des espèces présentes dans une solution de Pu(VI) à  $10^{-8}$  M en milieu carbonate 0,1 M et  $\text{NaClO}_4$  à  $25 \pm 1$  °C et à  $I = 0,202$  m (réalisé à partir des constantes obtenues dans cette étude et des constantes d'hydrolyse de la littérature [4]). ..... 96
- Figure 38. Variation de  $\log_{10}\beta_n + \Delta z^2 D$  ( $n = 1, 2, 3$ ) en fonction de la molalité obtenue à partir de différentes références (cercle [2], triangle rouge (ce travail) et losange [3]) à  $25 \pm 1$  °C. Les valeurs de  $\Delta z^2$  pour  $\text{PuO}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  et  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  sont respectivement de -8, -8 et 0. .... 97
- Figure 39. Electrophorégrammes obtenus dans  $\text{NaClO}_4$  0,202 m pour les espèces carbonatées de Np(V) (en noir) et de Pu(V) (en rouge) à 25°C (en haut) et à 50°C (en bas). L'axe des mobilités est obtenu par correction du temps de séparation avec le flux électroosmotique..... 111
- Figure 40. Mobilités globales des espèces Np(V) – (en vert) et Pu(V) – carbonate (en bleu) dans  $\text{NaClO}_4$  0,202 m à 50°C. Les ajustements mathématiques réalisés à partir de la relation (7) sont aux couleurs respectives des points expérimentaux..... 113
- Figure 41. Exemple de variation de  $\log\beta_3^0$  en fonction de l'inverse de la température pour les systèmes Np(V) – (en haut) et Pu(V) – carbonates (en bas). La droite noire représente la recommandation de l'AEN (incertitudes en pointillés) tandis que la rouge représente la régression linéaire selon la loi de Van't Hoff obtenue à partir des données expérimentales. Les variations de  $\log\beta^0$  des trois complexations pour chaque actinide sont rassemblées dans l'Annexe A. .... 114
- Figure 42. Températures relevées à la surface des eaux du globe en mars 2018 (en haut, à gauche) et pH de ces mêmes eaux en mars 2006 (en haut, à droite). Diagrammes de spéciation de Pu(V) à 0°C dans l'océan Arctique (en bas, à gauche) et à 35°C dans l'océan Pacifique au large du Mexique (en bas, à droite). Les repères rouges indiquent le pH de l'eau considérée..... 122

## Table des tableaux

TABLEAU 1.	CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX ISOTOPES D'ELEMENTS TRANSURANIENS D'INTERET.....	10
TABLEAU 2.	DEGRES D'OXYDATION DU NEPTUNIUM ET DU PLUTONIUM [2] (LE DEGRE D'OXYDATION LE PLUS STABLE EST REPORTE EN GRAS). .....	10
TABLEAU 3.	RADIONUCLEIDES (RN) ISSUS DES TROIS FAMILLES DE DECROISSANCE RADIOACTIVE NATURELLE CONTENUES DANS UNE TONNE D'URANIUM NATUREL. CHAQUE FAMILLE S'ARRETE AVANT L'ISOTOPE STABLE DU PLOMB CORRESPONDANT [1].....	13
TABLEAU 4.	EXEMPLE DE COMPOSITION OBTENUE DANS 1,134 TONNE DE COMBUSTIBLE UOX A L'ISSUE D'UN PASSAGE EN REACTEUR DURANT TROIS ANS AVEC UN TAUX DE COMBUSTION DE 33000 MW/JOUR [1]. .....	14
TABLEAU 5.	FORMULES DE CALCUL POUR LA VISCOSITE DE SOLUTIONS DE NaCl ET DE NaClO <sub>4</sub> . .....	55
TABLEAU 6.	CARACTERISTIQUES DU CAPILLAIRE UTILISE ET TEMPERATURE D'ANALYSE.....	89
TABLEAU 7.	MOBILITES ELECTROPHORETIQUES DE Pu(VI) A 10 <sup>-8</sup> M EN MILIEU CARBONATE/NaClO <sub>4</sub> A I = 0,202 M ET T = 25 ± 1 °C. ....	92
TABLEAU 8.	MOBILITES ELECTROPHORETIQUES OBTENUES POUR L'ION PLUTONYL (VI) ET LES COMPLEXES CARBONATE DE Pu(VI) PAR AJUSTEMENT MATHEMATIQUE EN MILIEU NaClO <sub>4</sub> 0,202 M ET A (25 ± 1) °C. ....	93
TABLEAU 9.	CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES Pu(VI) – CARBONATE OBTENUES PAR DIFFERENTES TECHNIQUES A 25 ± 1 °C ET A DIFFERENTES FORCES IONIQUES. ....	94
TABLEAU 10.	CONSTANTES DE STABILITE B <sub>N</sub> <sup>0</sup> ET DIFFERENCES DE COEFFICIENTS D'INTERACTION SPECIFIQUE POUR LA REACTION DE FORMATION PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + N CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ↔ PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>N</sub> <sup>(2N-2)-</sup> . ....	98
TABLEAU 11.	COMPARAISON DES VALEURS DES COEFFICIENTS D'INTERACTION SPECIFIQUE OBTENUES EN MILIEU NaClO <sub>4</sub> DANS LE CAS DE L'ION PLUTONYL (VI) ET DES COMPLEXES 1:1, 1:2 ET 1:3 Pu(VI) – CARBONATE AU COURS DE CE TRAVAIL AVEC CELLES REPORTEES DANS LA LITTERATURE. ....	99
TABLEAU 12.	CARACTERISTIQUES DU CAPILLAIRE UTILISE ET TEMPERATURE D'ANALYSE.....	109
TABLEAU 13.	CONSTANTES DE FORMATION ET DONNEES THERMODYNAMIQUES ASSOCIEES AUX SYSTEMES Np(V) – ET Pu(V) – CARBONATE DETERMINES DANS NaClO <sub>4</sub> 0,202 M A DIFFERENTES TEMPERATURES ET EXTRAPOLES A FORCE IONIQUE NULLE PAR LA TIS.....	116
TABLEAU 14.	COMPARAISON DES CONSTANTES DE STABILITE ET DONNEES THERMODYNAMIQUES ASSOCIEES AUX SYSTEMES Np(V) – ET Pu(V) – CARBONATE DETERMINEES LORS DE CETTE ETUDE ET REFERENCEES DANS LA LITTERATURE A 25°C [1, 3, 4]. LES DONNEES SONT EXTRAPOLEES A FORCE IONIQUE NULLE (TIS). .	119
TABLEAU 15.	CONCENTRATIONS DES PRINCIPAUX ANIONS PRESENTS DANS UNE EAU DE MER PRESENTANT UNE SALINITE DE 35 g.L <sup>-1</sup> ET UNE VALEUR DE PH EGALE A 8,1 [16]. ....	121

## Table des abréviations

AEN : Agence pour l'Énergie Nucléaire

AIEA : Agence Internationale de l'Énergie Atomique

DMF : Diméthylformamide

DRX : Diffraction des Rayons X

EC : Electrophorèse Capillaire

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure

FS : Fission Spontanée

HPLC : High-Performance Liquid Chromatography

HSAB : Hard and Soft Acids and Bases

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

MOX : Mixed OXides

PUREX : Plutonium Uranium Refining by Extraction

SLRT : Spectroscopie de Luminescence Résolue en Temps

TICE : Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires

UOX : Uranium OXide

XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure



# Introduction générale



La radioactivité naturelle notamment présente à l'heure actuelle à travers les trois grandes familles de décroissance remonte aux origines de l'univers et des réactions de nucléosynthèse. Ignorés des Hommes jusqu'en 1896 avec les travaux d'Henri Becquerel puis de Pierre et Marie Curie, les radioéléments et radionucléides revêtent désormais un intérêt particulier pour de nombreuses industries (énergie, santé, défense, aérospatiale, ...). Parmi ces métaux lourds, certains sont de nos jours majoritairement anthropogéniques. C'est notamment le cas du plutonium, mis en évidence lors de la course à l'armement initiée dans le cadre du projet Manhattan au cours de la seconde guerre mondiale. Ce radioélément (majoritairement présent sous la forme de l'isotope 239) constitue encore aujourd'hui la matière fissile de référence employée pour la fabrication d'armes nucléaires. Ces armes, interdites à l'utilisation par le Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (TICE), sont désormais des outils de dissuasion. Au-delà des applications militaires du plutonium, ce dernier est aussi utilisé dans l'industrie civile et plus particulièrement comme actinide majeur au sein des réacteurs nucléaires. A ce titre, il entre dans la composition des combustibles MOX à l'issue des étapes de recyclages des combustibles usés. En effet, mélangé à l'uranium, le plutonium permet d'accroître les caractéristiques énergétiques du combustible nucléaire.

Du fait d'un large éventail d'applications, la production annuelle mondiale de plutonium est actuellement d'environ 70 tonnes. Le retraitement du combustible, les accidents, la gestion des déchets radioactifs et les essais d'armes nucléaires ont entraîné une dispersion de cet actinide dans l'environnement. Ainsi, une partie de ces 70 tonnes interagit avec différents milieux environnementaux dont les sols, l'air et les eaux de surface. Les essais atmosphériques d'armes nucléaires réalisés entre les années 50 et 60 contribuent en majorité à la quantité de plutonium dispersée dans l'environnement. Le globe étant recouvert à 70% d'eau, cet actinide se retrouve donc principalement dans les océans et les mers. Les propriétés particulières du plutonium, notamment sa solubilité et sa toxicité, ont conduit les chercheurs à se pencher sur sa migration en conditions environnementales. En effet, dans l'environnement, le plutonium existe sous plusieurs formes physico-chimiques dépendantes du milieu dans lequel il se trouve. Les études menées sur l'analyse de ces différentes formes permettent d'alimenter les bases de données, renseignant sur la spéciation de cet élément et sur son comportement dans l'environnement suite, par exemple, à des rejets d'usine de retraitement, à l'utilisation de sites d'essais nucléaires, au stockage de colis de déchets, ....

De nombreux travaux furent et demeurent consacrés à la spéciation du plutonium en présence d'une pléthore de complexants associés à la matière organique [1, 2], à la dissolution de minéraux [3] ou encore aux organismes biologiques. Dans les eaux de surface (océans, mers, rivières, ...), les principaux agents complexants sont les sels qui sont de différentes natures (nitrates, sulfates, chlorures, ...). Parmi ces sels, les carbonates présentent un intérêt tout particulier car ils jouent un

rôle important dans la spéciation du plutonium. En milieu aéré, le plutonium existe en faible concentration (entre  $10^{-18}$  et  $10^{-14}$  mol. L<sup>-1</sup>) simultanément sous différents degrés d'oxydation. Toutefois, la forme pentavalente est prépondérante. Les ions carbonate sont, quant à eux, présents à de fortes concentrations (de l'ordre de  $10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>) du fait de l'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone à l'interface mer – atmosphère. Cependant, il n'existe que très peu de données validées concernant les interactions entre Pu(V) et les espèces carbonatées et dont la compréhension permettrait d'appréhender au mieux le comportement de cet actinide au sein des eaux de surface [4].

Parmi les techniques les plus couramment utilisées pour l'étude de spéciation des actinides, le couplage EC-ICP-MS a été retenu comme technique privilégiée car il permet à la fois de conserver la spéciation initiale de l'échantillon et d'étudier des systèmes à de très faibles concentrations. Par ailleurs, des études de spéciation sur différents actinides ont été réalisées à travers ce couplage et ont montré une nette amélioration des incertitudes obtenues par rapport à d'autres techniques (méthode de solubilité, spectrophotométrie UV-Vis, ...) [5–7]. Une étude préalable à ces travaux de thèse a donc été réalisée afin d'obtenir des constantes de stabilité des complexes  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-1)-}$  qui serviront, entre autre, comme valeurs de comparaison.

Ainsi, les études initiées au cours de ce travail ont eu pour objectif d'enrichir les bases de données relatives aux réactions de formation des complexes  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-1)-}$  en déterminant à la fois les constantes de formation associées ainsi que les paramètres thermodynamiques nécessaires à l'établissement des diagrammes de spéciation. Parallèlement, une étude similaire a été réalisée sur le système Np(V) – carbonate afin d'obtenir un jeu de données pouvant être comparé à celui obtenu dans le cas du plutonium du fait de l'analogie entre ces deux actinides qui n'est plus à prouver. Un travail de moins grande envergure a également été mené sur le système Pu(VI) – carbonate pour lequel les données référencées dans la littérature sont rares. En effet, cette forme du plutonium est également très représentée au sein des milieux aqueux, notamment en conditions très oxydantes.

Ce manuscrit de thèse s'articule donc autour de quatre chapitres étroitement liés. Dans une première partie, un état de l'art permettra de dresser le bilan des différentes propriétés du neptunium et du plutonium avant de s'intéresser plus particulièrement aux interactions de ces actinides avec les différents milieux au sein de l'environnement. Par la suite, les techniques majeures appliquées à la spéciation des actinides seront présentées ainsi que le choix porté au couplage EC-ICP-MS.

Le second chapitre traitera du couplage EC-ICP-MS en exposant les différents composants de ce système analytique. Le principe de fonctionnement de l'électrophorèse capillaire ainsi que la

théorie menant à la détermination des constantes de formation des complexes seront également détaillés. Un intérêt particulier portera sur l'interface de couplage qui constitue la pièce maitresse de la technique EC-ICP-MS. Enfin, le choix de l'emploi de la Théorie d'Interaction Spécifique pour l'extrapolation à force ionique nulle des constantes sera détaillé.

Dans la troisième partie, le système Pu(VI) – carbonate sera étudié en milieu NaClO<sub>4</sub> à 25°C afin d'obtenir des constantes de stabilité. Une attention toute particulière sera portée aux valeurs des mobilités des complexes obtenus. Les coefficients d'interaction spécifique de ces complexes seront également déduits des constantes de formation des complexes PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>(2n-2)-</sup> et comparés à ceux recommandés par l'AEN. Le diagramme de spéciation de Pu(VI) en milieu carbonate sera ainsi obtenu dans les conditions standard.

La dernière partie du manuscrit concernera l'étude des systèmes An(V) – carbonate (An = Np et Pu) en milieu NaClO<sub>4</sub> à différentes températures. Contrairement à l'étude réalisée dans le troisième chapitre, les constantes de formation ne seront pas obtenues uniquement à 25°C mais sur une gamme de températures comprise entre 25 et 50 °C. La détermination des constantes de formation des complexes AnO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>(2n-1)-</sup> à plusieurs températures permettra de calculer les variations d'enthalpie et d'entropie molaires de réaction. Afin d'appliquer cette étude à un cas réel, les diagrammes de spéciation du plutonium pentavalent en milieu aqueux seront établis dans des conditions proches de celles rencontrées à la surface des océans.

## Références

1. Choppin, G.R.: Actinide speciation in aquatic systems. *Marine Chemistry*. **99**, 83 (2006).
2. Geckeis, H., Rabung, T.: Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system. *Journal of Contaminant Hydrology*. **102**, 187 (2008).
3. Druteikiene, R., Luksiene, B., Holm, E.: Migration of Pu-239 in soluble and insoluble forms in soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **242**, 731 (1999).
4. Guillaumont, R., Mompean, F.J., OECD Nuclear Energy Agency eds: Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. , North-Holland, Amsterdam, 919 (2003).
5. Topin, S., Aupiais, J., Baglan, N.: Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS. *Radiochimica Acta*. **98**, 71-75 (2010).
6. Topin, S., Aupiais, J., Baglan, N., Vercoeur, T., Vitorge, P., Moisy, P.: Trace Metal Speciation by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sulfate and Chloride Complexes of Np(V) and Pu(V). *Analytical Chemistry*. **81**, 5354 (2009).
7. Brunel, B., Philippini, V., Mendes, M., Aupiais, J.: Actinide oxalate complexes formation as a function of temperature by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Radiochimica Acta*. **103**, 27-37 (2015).

# Chapitre 1

---

Etude bibliographique du  
neptunium et du plutonium  
dans l'environnement



## 1.1. Introduction

### 1.1.1. Généralités

Le neptunium (Np) (Z = 93) et le plutonium (Pu) (Z = 94) font partie de la famille des actinides. Cette famille, représentée sur la septième ligne du tableau périodique (**Figure 1**), débute par le thorium (Th) (Z = 90) au lawrencium (Lr) (Z = 103) et doit son nom à l'élément qui la précède, l'actinium (Ac). Au sein de cette famille, il existe des éléments appelés transuraniens dont le numéro atomique est supérieur à celui de l'uranium et auxquels appartiennent le neptunium et le plutonium. Ces radioéléments décroissent principalement par fission spontanée (FS) des noyaux et désintégration alpha (**Tableau 1**). Ce sont également des métaux caractérisés par des masses molaires élevées (237 à 262 g.mol<sup>-1</sup> entre Np et Lr) ainsi que des masses volumiques très importantes (par exemple 20,25 g.cm<sup>-3</sup> pour le neptunium métallique).

Tableau périodique des éléments (IUPAC) montrant les groupes IA à VIIIA, les lanthanides et les actinides.

1 1.0079 <b>H</b> HYDROGENE	2 4.0026 <b>He</b> HELIUM																
3 6.941 <b>Li</b> LITHIUM	4 9.0122 <b>Be</b> BERYLLIUM	13 10.811 <b>B</b> BORE	14 12.011 <b>C</b> CARBONE	15 14.007 <b>N</b> AZOTE	16 15.999 <b>O</b> OXYGENE	17 18.998 <b>F</b> FLUOR	18 20.180 <b>Ne</b> NEON										
11 22.990 <b>Na</b> SODIUM	12 24.305 <b>Mg</b> MAGNESIUM	13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.086 <b>Si</b> SILICIUM	15 30.974 <b>P</b> PHOSPHORE	16 32.065 <b>S</b> SOUFRE	17 35.453 <b>Cl</b> CHLORE	18 39.948 <b>Ar</b> ARGON										
19 39.098 <b>K</b> POTASSIUM	20 40.078 <b>Ca</b> CALCIUM	21 44.956 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.867 <b>Ti</b> TITANE	23 50.942 <b>V</b> VANADIUM	24 51.996 <b>Cr</b> CHROME	25 54.938 <b>Mn</b> MANGANÈSE	26 55.845 <b>Fe</b> FER	27 58.933 <b>Co</b> COBALT	28 58.693 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.546 <b>Cu</b> CUIVRE	30 65.38 <b>Zn</b> ZINC	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC	34 78.96 <b>Se</b> SÉLENIUM	35 79.904 <b>Br</b> BROME	36 83.798 <b>Kr</b> KRYPTON
37 85.468 <b>Rb</b> RUBIDIUM	38 87.62 <b>Sr</b> STRONTIUM	39 88.906 <b>Y</b> YTRIUM	40 91.224 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	41 92.906 <b>Nb</b> NIObIUM	42 95.96 <b>Mo</b> MOLYBDÈNE	43 (98) <b>Tc</b> TECHNÉTIUM	44 101.07 <b>Ru</b> RUTHÉNIUM	45 102.91 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.42 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.87 <b>Ag</b> ARGENT	48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM	49 114.82 <b>In</b> INDIUM	50 118.71 <b>Sn</b> ÉTAIN	51 121.76 <b>Sb</b> ANTIMOINE	52 127.60 <b>Te</b> TELLURE	53 126.90 <b>I</b> IODE	54 131.29 <b>Xe</b> XÉNON
55 132.91 <b>Cs</b> CÉSIIUM	56 137.33 <b>Ba</b> BARYUM	57-71 <b>La-Lu</b> Lanthanides	72 178.49 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.95 <b>Ta</b> TANTALE	74 183.84 <b>W</b> TUNGSTÈNE	75 186.21 <b>Re</b> RHÉNIUM	76 190.23 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.22 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.08 <b>Pt</b> PLATINE	79 196.97 <b>Au</b> OR	80 200.59 <b>Hg</b> MERCURE	81 204.38 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207.2 <b>Pb</b> PLOMB	83 208.98 <b>Bi</b> BISMUTH	84 (209) <b>Po</b> POLONIUM	85 (210) <b>At</b> ASTATE	86 (222) <b>Rn</b> RADON
87 (223) <b>Fr</b> FRANCIUM	88 (226) <b>Ra</b> RADIUM	89-103 <b>Ac-Lr</b> Actinides	104 (267) <b>Rf</b> RUTHERFORDIUM	105 (268) <b>Db</b> DUBNIUM	106 (271) <b>Sg</b> SEABORGIUM	107 (272) <b>Bh</b> BOHRIUM	108 (277) <b>Hs</b> HASSIUM	109 (276) <b>Mt</b> MEITNERIUM	110 (281) <b>Ds</b> DARMSTADTIUM	111 (280) <b>Rg</b> ROENTGENIUM	112 (285) <b>Cn</b> COPERNICIUM	113 (...) <b>Nh</b> NIHONIUM	114 (287) <b>Fl</b> FLEROVIUM	115 (...) <b>Mc</b> MOSCOVIUM	116 (291) <b>Lv</b> LIVERMORIUM	117 (...) <b>Ts</b> TENNESSINE	118 (...) <b>Og</b> OGANESSON

LANTHANIDES														
57 138.91 <b>La</b> LANTHANE	58 140.12 <b>Ce</b> CÉRIUM	59 140.91 <b>Pr</b> PRASEÉDYME	60 144.24 <b>Nd</b> NÉODYME	61 (145) <b>Pm</b> PROMÉTHIUM	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.50 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.93 <b>Ho</b> HOLIUMIUM	68 167.26 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.93 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.05 <b>Yb</b> YTTÉRIUM	71 174.97 <b>Lu</b> LUTÉTIUM
ACTINIDES														
89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.04 <b>Th</b> THORIUM	91 231.04 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.03 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMÉRICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKÉLIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELÉVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBÉLIUM	103 (262) <b>Lr</b> LAWRENCIUM

Figure 1. Tableau périodique des éléments (IUPAC).

L'existence de ces radioéléments en milieu aqueux est particulière car les éléments transuraniens possèdent un large panel de degrés d'oxydation allant de la forme divalente à la forme heptavalente (**Tableau 2**). De plus, ils sont souvent considérés comme des analogues chimiques dans le cas de degrés d'oxydation identiques (par exemple Np(V) et Pu(V)) et de bons analogues chimiques des éléments lanthanide de même degré d'oxydation et de rayon ionique similaire (Nd(III) et Pu(III))

par exemple) [1]. Cependant, et contrairement aux éléments lanthanide, les éléments transuraniens de degré d'oxydation +5 et +6 forment des entités oxo-cations de forme linéaire ce qui limite leur analogie chimique.

**Tableau 1.** Caractéristiques des principaux isotopes d'éléments transuraniens d'intérêt.

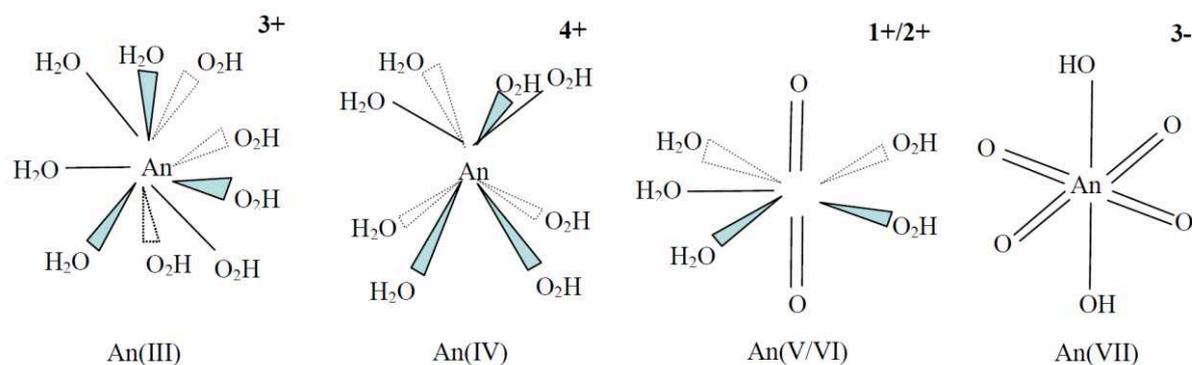
Elément	Numéro atomique	Configuration électronique	Principaux isotopes	Demi-vie (années)	Mode de désintégration
Neptunium	93	{Rn}5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	237	2,144 × 10 <sup>6</sup>	α, FS*
			238	87,75	α, FS
			239	24100	α, FS
Plutonium	94	{Rn}5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	240	6560	α, FS
			241	14,4	β <sup>-</sup>
			242	373000	α, FS
			244	8,08 × 10 <sup>7</sup>	α, FS

\*seul cet isotope est produit au sein des réacteurs

**Tableau 2.** Degrés d'oxydation du neptunium et du plutonium [2] (le degré d'oxydation le plus stable est reporté en gras).

	Np	Pu
	3	3
Principaux degrés d'oxydation	4	<b>4</b>
	<b>5</b>	5
	6	6
	7	7

Cette grande variété de degrés d'oxydation engendre de nombreuses différences en terme de propriétés physico-chimiques des éléments. Par exemple, le nombre de molécules d'eau au sein de la première sphère d'hydratation varie selon la valence de l'élément (**Figure 2**). Ainsi, la forme trivalente accueille 9 à 10 molécules d'eau alors que les formes pentavalentes et hexavalentes (actinyle) n'en accueillent que 4 ou 5 du fait de la liaison transdioxo qui ne permet l'accès aux molécules d'eau que dans le plan équatorial.



**Figure 2.** Première sphère d'hydratation des actinides selon leur degré d'oxydation.

Une propriété commune aux éléments lanthanide et actinide concerne la contraction actinidique (et lanthanidique) qui correspond à la diminution du rayon ionique en fonction de l'augmentation du numéro atomique. Dans le cadre du formalisme de Pearson, pour lequel l'interaction ionique est gouvernée par le rapport entre la charge et le rayon des ions, cette contraction accentue le contraste de réactivité entre un élément de numéro atomique élevé et un élément de numéro atomique plus faible [3]. Le caractère dur de l'actinide augmente donc du fait de la diminution de son rayon ionique et de l'augmentation de sa masse. Globalement, les actinides sont considérés comme des acides durs, réagissant préférentiellement avec des bases dures (ligands électrodonneurs) comme le fluor ou l'oxygène. La stabilité des complexes ainsi formés dépend essentiellement de la charge effective portée par l'actinide. Ainsi, de par l'absence d'encombrement stérique dans le cas de ligands de petite taille, la stabilité des complexes augmente selon l'ordre suivant :  $An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO_2^+$  [4]. Cet ordre s'explique par le fait que la charge effective atteint +3 et +4 respectivement pour  $An^{3+}$  et  $An^{4+}$  alors qu'elle est égale à +2,2 et +3,1 respectivement pour  $AnO_2^+$  et  $AnO_2^{2+}$ . De la même manière, la réactivité s'explique avec la basicité du ligand. Un ordre de réactivité des ligands vis-à-vis des actinides peut alors être établi :  $PO_4^{3-} > CO_3^{2-} > F^- > H_2PO_4^- > SCN^- > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-$ .

Pendant, la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) décrite par Pearson ne suffit pas pour comprendre complètement la réactivité des actinides et leur mode de coordination car elle ne prend en compte que les effets électrostatiques. En effet, il a été montré que les orbitales 6d et 5f des actinides pouvaient être impliquées dans la formation de liaisons covalentes [5]. La complexation en sphère interne est caractérisée par la substitution d'une molécule d'eau de la première sphère d'hydratation par une molécule de ligand lors de la formation d'une liaison covalente ou ionique. La complexation en sphère externe se caractérise quant à elle par une liaison faible actinide – ligand en dehors de la première sphère d'hydratation [6, 7].

### 1.1.2. Origines des actinides

Les actinides sont omniprésents au sein de l'environnement et contribuent à une partie de la radioactivité présente. Ne possédant pas d'isotope stable (ce sont tous des radioéléments), les actinides sont tous radioactifs. Certains d'entre eux, comme le thorium et l'uranium, sont d'origine naturelle et présents en quantités abondantes de par l'existence d'un « îlot de stabilité » pour les trois radionucléides :  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,405 \times 10^{10}$  ans),  $^{235}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 0,704 \times 10^9$  ans) et  $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 4,469 \times 10^9$  ans). Ces trois isotopes possèdent des temps de demi-vie suffisamment longs pour perdurer sur Terre depuis sa création à l'échelle pondérable, soit depuis environ 4,5 milliards d'années. Ces trois isotopes sont qualifiés de radionucléides primordiaux puisqu'ils sont à la tête des trois familles de décroissance radioactives naturelles nommées  $4n$  pour l'isotope  $^{232}\text{Th}$ ,  $4n+2$  pour  $^{238}\text{U}$  et  $4n+3$  pour  $^{235}\text{U}$ . En revanche, le père générateur de la famille  $4n+1$ , l'isotope  $^{237}\text{Np}$ , possède une période « trop courte » par rapport à l'âge de la Terre ( $T_{1/2} = 2,140 \times 10^6$  ans) impliquant que cette famille a totalement disparu et l'on parle de famille radioactive naturelle éteinte. Toutefois, cette dernière a été recréée en réacteur suite à la production de  $^{237}\text{Np}$ . De ces 3 radionucléides primordiaux découle la présence de nombreux autres radionucléides naturels reportés dans le **Tableau 3**.

Une autre partie de la radioactivité environnementale est d'origine anthropique. Les actinides caractéristiques de cette radioactivité sont des éléments instables généralement avec de courtes périodes de demi-vie. La plupart d'entre eux sont produits lors de l'irradiation du combustible à base d'uranium et/ou de plutonium dans les réacteurs nucléaires. Au sein du cycle du combustible civil français, les actinides mineurs et les produits issus de la fission sont vitrifiés dans des matrices de confinement alors que l'uranium et le plutonium sont valorisés par injection dans le cycle pour reformer du combustible. Dans le cas d'un cycle d'irradiation de trois ans d'une tonne de combustible uranium légèrement enrichi (3,5 % d' $^{235}\text{U}$ ) appelé UOX (Uranium OXide), 10 kg de transuraniens et 35 kg de produits de fission sont produits [1] (**Tableau 4**).

**Tableau 3.** Radionucléides (RN) issus des trois familles de décroissance radioactive naturelle contenues dans une tonne d'uranium naturel. Chaque famille s'arrête avant l'isotope stable du plomb correspondant [1].

Famille $4n$ ( $^{232}\text{Th}$ )			Famille $4n+2$ ( $^{238}\text{U}$ )			Famille $4n+3$ ( $^{235}\text{U}$ )		
RN	Demi-vie	par tonne de Th	RN	Demi-vie	par tonne de U	RN	Demi-vie	par tonne de U
$^{228}\text{Ra}$	5,76 a	402 $\mu\text{g}$	$^{234}\text{Th}$	24,1 j	14 $\mu\text{g}$	$^{231}\text{Th}$	1,06 j	29,9 ng
$^{228}\text{Ac}$	6,13 h	48,6 ng	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1,17 m	0,42 ng	$^{231}\text{Pa}$	$3,25 \times 10^4$ a	327 mg
$^{228}\text{Th}$	1,913 a	133 $\mu\text{g}$	$^{234}\text{U}$	$2,45 \times 10^5$ a	53,5 g	$^{227}\text{Ac}$	21,7 a	211 $\mu\text{g}$
$^{224}\text{Ra}$	3,66 j	690 ng	$^{230}\text{Th}$	$8 \times 10^4$ a	17,25 g	$^{227}\text{Th}$	18,7 j	506 $\mu\text{g}$
$^{220}\text{Rn}$	55 s	117 pg	$^{226}\text{Ra}$	1600 a	337 mg	$^{223}\text{Fr}$	22 m	5,5 pg
$^{216}\text{Po}$	0,15 s	620 fg	$^{222}\text{Rn}$	3,823 j	2,17 $\mu\text{g}$	$^{223}\text{Ra}$	11,4 j	303 ng
$^{212}\text{Pb}$	10,64 h	79 ng	$^{218}\text{Po}$	3,05 m	1,2 ng	$^{219}\text{Rn}$	3,96 s	1,2 pg
$^{212}\text{Bi}$	60,6 m	7,5 pg	$^{214}\text{Pb}$	26,8 m	10,1 ng	$^{215}\text{Po}$	$1,8 \times 10^{-3}$ s	0,5 fg
$^{212}\text{Po}$	$3 \times 10^{-7}$ s	400 zg	$^{214}\text{Bi}$	19,7 m	7,5 ng	$^{211}\text{Pb}$	36,1 m	630 pg
$^{208}\text{Tl}$	3,05 m	133 pg	$^{214}\text{Po}$	$1,64 \times 10^{-4}$ s	1 fg	$^{211}\text{Bi}$	2,14 m	37,4 pg
			$^{210}\text{Pb}$	22,3 a	4,37 mg	$^{207}\text{Tl}$	4,77 m	79 pg
			$^{210}\text{Bi}$	5 j	2,7 $\mu\text{g}$			
			$^{210}\text{Po}$	138,4 j	74 $\mu\text{g}$			

\* t : tonne, s : seconde, m : minute, h : heure, j : jour, a : année

Les actinides les plus lourds sont quant à eux produits par captures multiples sur le  $^{238}\text{U}$  au sein des réacteurs ou par fusion par bombardement d'éléments relativement lourds par des éléments légers dans les accélérateurs de particules. Ainsi, la synthèse de l'isotope  $^{252}\text{No}$  peut être réalisée par bombardement de  $^{208}\text{Pb}$  avec des atomes de  $^{244}\text{Ca}$  [8–10]. Une partie de ces actinides a été produite par succession de captures neutroniques et décroissances  $\beta^-$  lors de l'explosion d'armes thermonucléaires.

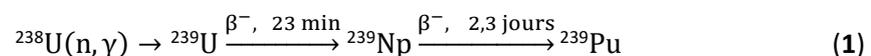
**Tableau 4.** Exemple de composition obtenue dans 1,134 tonne de combustible UOX à l'issue d'un passage en réacteur durant trois ans avec un taux de combustion de 33000 MW/jour [1].

Famille	Elément	Isotope	Quantité (g)	Activité ( $\times 10^9$ Bq)	
Actinide	Uranium	234	165,7	37,74	
		235	10 270	0,81	
		236	4 383	10,21	
		238	940 600	11,62	
	Neptunium	237	433	11,10	
	Plutonium	238	175,9	$1,11 \times 10^5$	
		239	5 673	$1,29 \times 10^4$	
		240	2 214	$1,87 \times 10^4$	
		241	490	$4,55 \times 10^6$	
		242	490	69,19	
		Américium	241	223	$2,82 \times 10^4$
			243	101	743,70
		Curium	244	24	$7,19 \times 10^4$
	245		1	7,70	
Actinides formés			14 374	$4,81 \times 10^6$	
Lanthanide	Lanthanides formés		11 291	$1,24 \times 10^7$	
Autres produits de fission (PF)	PF formés		22 529	$1,58 \times 10^7$	

## 1.2. Propriétés des actinides

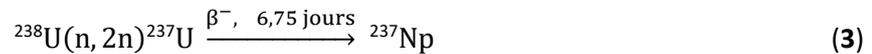
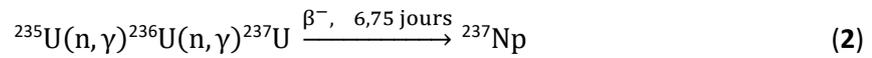
### 1.2.1. Cas du neptunium

Le neptunium fut découvert en 1939 par bombardement neutronique d'une cible de  $^{238}\text{U}$  [11]. Faisant suite à l'uranium au sein du tableau périodique, McMillan et Abelson lui donnèrent le nom de neptunium en référence à Neptune. L'uranium bombardé engendra la formation de deux radionucléides émetteurs  $\beta^-$  :  $^{239}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 23$  min) et  $^{239}\text{Np}$  ( $T_{1/2} = 2,3$  jours) [12, 13] :



Cet élément est aujourd'hui considéré comme un déchet, à l'instar des autres actinides mineurs, au sein du cycle du combustible.

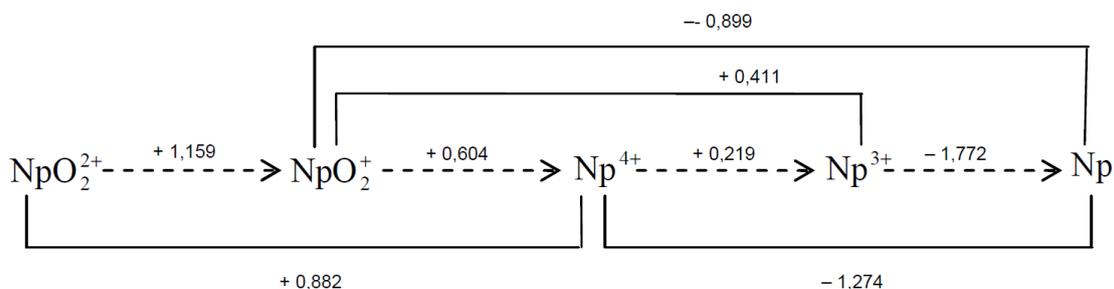
La littérature dénombre actuellement vingt-trois isotopes du neptunium allant de  $^{225}\text{Np}$  à  $^{244}\text{Np}$ . L'isotope aisément manipulable en quantité pondérable est  $^{237}\text{Np}$  car sa période de demi-vie est suffisamment longue ( $T_{1/2} = 2,144 \times 10^6$  ans) [14]. Il est produit au sein des réacteurs par la réaction à partir de  $^{235}\text{U}$  (2) et de  $^{238}\text{U}$  (3) selon les deux réactions :



Cet isotope du neptunium décroît principalement par désintégration alpha contrairement à ses autres isotopes de masse supérieure caractérisés par une décroissance  $\beta^-$ .

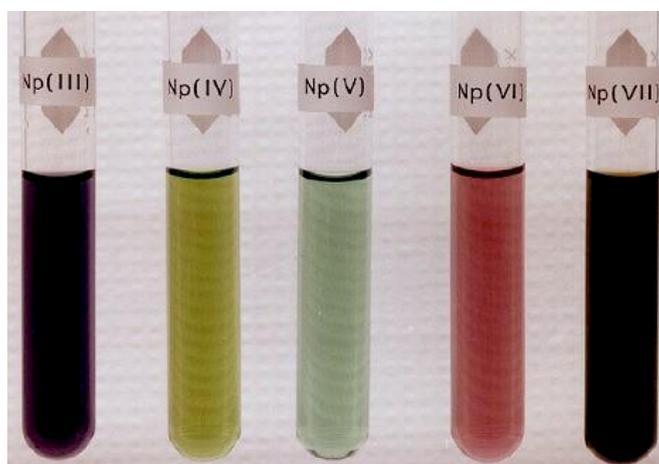
Au sein du cycle du combustible, le neptunium est séparé de l'uranium et du plutonium lors du retraitement du combustible irradié au moyen du procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction). A l'issue de cette étape d'extraction, il est entreposé avec les autres actinides, les produits de fission et d'activation pour décroissance de l'activité avant d'être confiné au sein d'une matrice vitreuse. A l'heure actuelle, il n'existe pas réellement d'application industrielle pour le neptunium à l'exception de la production d'isotopes du plutonium (tels que  $^{238}\text{Pu}$ ) par capture neutronique [15].

En solution, le neptunium existe sous cinq degrés d'oxydation différents, de +3 à +7 (**Tableau 2**). Toutefois, comme cela a été présenté dans le **Tableau 2**, le degré d'oxydation le plus stable du neptunium est +5. Ce dernier peut dismuter sous certaines conditions (notamment en milieu acide), conduisant à la formation de Np(IV) et de Np(VI). Le neptunium trivalent, uniquement stable en milieu très acide, a tendance à s'oxyder rapidement en Np(IV), lequel s'hydrolyse y compris dans des milieux acides. Ces deux formes peuvent être observées en l'absence de ligands complexants au sein du milieu étudié. Sous sa forme hexavalente, le neptunium peut être observé en milieu acide mais est rapidement réduit en Np(V). Ces deux formes commencent à s'hydrolyser pour des pH neutres. Compte tenu de la présence d'espèces colorées, il est aisé d'identifier l'état d'oxydation du neptunium en solution par diverses techniques dont la spectroscopie d'absorption UV-Visible (**Figure 4**).



**Figure 3.** Potentiels standards des différents couples mettant en jeu le neptunium (exprimés en V/ENH) à 25 °C et à force ionique nulle [16].

La réactivité du neptunium suit celle des autres actinides établie par la charge effective, à savoir selon la séquence  $\text{Np}^{4+} > \text{NpO}_2^{2+} > \text{Np}^{3+} > \text{NpO}_2^+$ . De la même manière, la stabilité des complexes formés avec des ligands monovalents suit l'acidité de Pearson :  $\text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . Les ligands divalents sont quant à eux plus complexants et suivent l'ordre suivant :  $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ .



**Figure 4.** Observation de solutions concentrées de neptunium présent à différents degrés d'oxydation [17].

Comme cela a été précisé précédemment, l'isotope  $^{237}\text{Np}$  est le père de la famille radioactive  $4n+1$ , éteinte de nos jours. Ainsi, les seules traces de neptunium présent naturellement proviennent de la réaction  $(n,2n)$  sur l'isotope  $^{238}\text{U}$  conduisant à la formation de  $^{237}\text{U}$  puis de  $^{237}\text{Np}$  par désintégration  $\beta^-$ . Dans ce cadre, de très faibles quantités de  $^{237}\text{Np}$  ont été identifiées au sein de gisements uranifères [18]. La présence naturelle de  $^{239}\text{Np}$  a également été indirectement démontrée par l'isolation d'une quantité de  $^{239}\text{Pu}$ , fils de  $^{239}\text{Np}$ , lequel aurait été formé par capture neutronique selon la relation (1) [19].

La majeure partie du neptunium présent au sein de l'environnement provient des essais nucléaires réalisés depuis la seconde guerre mondiale. En effet, la quantité de  $^{237}\text{Np}$  provenant des

essais nucléaires a été estimée à deux tonnes et demi. Cela correspondrait à une activité de surface de  $0,2 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2}$  sur les sols européens [14, 20]. De plus, l'activité volumique au sein de l'eau de mer a été estimée à  $6,5 \times 10^{-5} \text{ mBq} \cdot \text{L}^{-1}$  ce qui correspond à environ  $5 \times 10^{-15} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  [21]. Une très faible partie de l'activité présente dans les mers et les océans provient également des usines de retraitement de combustibles usés. A titre d'exemple, en 1999, les usines de la Hague en France et de Sellafield au Royaume-Uni ont rejeté respectivement  $8 \text{ g}$  ( $\approx 2 \times 10^8 \text{ Bq}$ ) et  $1,15 \text{ kg}$  ( $\approx 3 \times 10^{10} \text{ Bq}$ ) de neptunium [20].

La migration de cet actinide dans l'environnement est contrôlée, comme pour les autres métaux, par sa grande solubilité dans les eaux sous sa forme la plus stable  $\text{NpO}_2^+$  [14]. Son hydrolyse n'a lieu que pour des pH supérieurs à 8. Ainsi, la solubilité du neptunium est principalement affectée par la formation de complexes carbonatés et par les interactions avec la matière organique fortement présente dans l'environnement [22]. Il est également possible que dans des milieux anaérobiques,  $\text{Np(V)}$  se réduise en  $\text{Np(IV)}$  puis s'hydrolyse ce qui entraînerait l'immobilisation de ces complexes après adsorption dans le milieu concerné.

### 1.2.2. Cas du plutonium

Le plutonium fut fabriqué pour la première fois par bombardement d'ions deutérium sur une cible d'uranium  $^{238}\text{U}$  selon les relations (4) et (5) [23]. Il doit son nom à la planète naine Pluton.

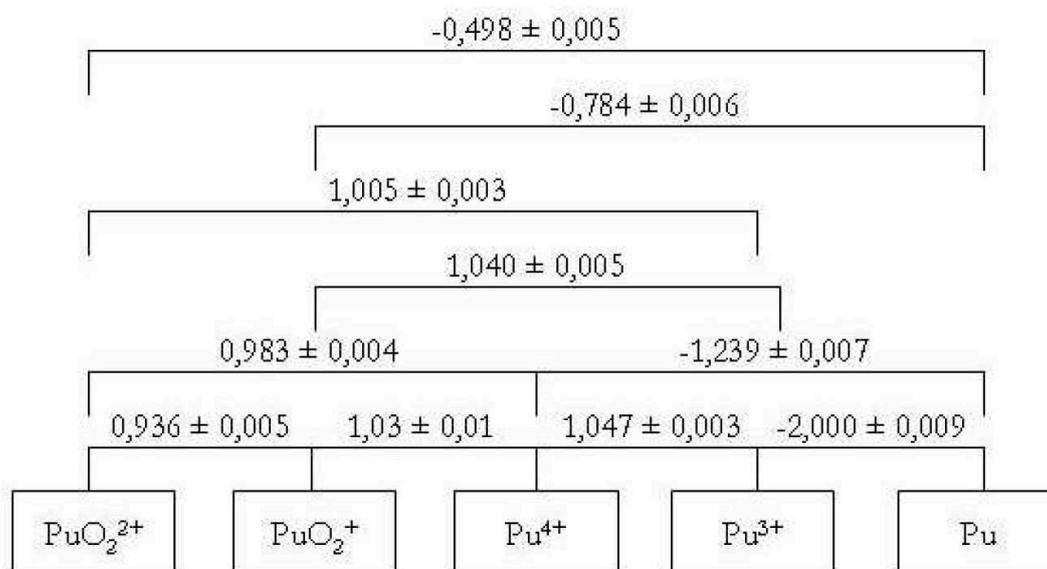


De nos jours, le plutonium est produit en quantité pondérable par transmutation de l'uranium au sein des réacteurs nucléaires. Le grand intérêt porté à cet actinide provient du fait qu'il peut être utilisé comme combustible dans le cycle nucléaire civil. Au sein du cycle nucléaire français, le plutonium est séparé des déchets et réinjecté en même temps que l'uranium pour recréer du combustible. Dans le cadre du traité de non-prolifération des armes-nucléaires garanti par l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique) qui vise à contrôler la prolifération de matière nucléaire à des fins militaires, le plutonium revêt une importance toute particulière.

Aujourd'hui, la littérature reporte vingt isotopes du plutonium allant de  $^{228}\text{Pu}$  à  $^{247}\text{Pu}$  [24]. Les principaux isotopes du plutonium (**Figure 4**) sont des émetteurs  $\alpha$  et fissionnent spontanément sauf dans le cas de  $^{241}\text{Pu}$  qui est un émetteur  $\beta^-$ . La production de  $^{239}\text{Pu}$ , isotope utilisé pour la production d'énergie, intervient par capture neutronique à partir de  $^{238}\text{U}$  au sein des réacteurs où il

est utilisé et contribue à hauteur de 40 % de la production d'énergie. La capacité de ce radionucléide à produire une très importante quantité d'énergie provient de sa grande section efficace lors de la réaction de fission par des neutrons thermiques. C'est pourquoi il est mélangé à de l'uranium à hauteur de 6 à 11% pour la fabrication de combustibles MOX (Mixed Oxides) utilisés dans certains réacteurs à eau pressurisée. Un autre isotope du plutonium, le  $^{238}\text{Pu}$ , possède également des propriétés de production d'énergie. Il a notamment été largement utilisé pour la fabrication de sources de chaleur et d'énergie pour les véhicules spatiaux et les satellites.

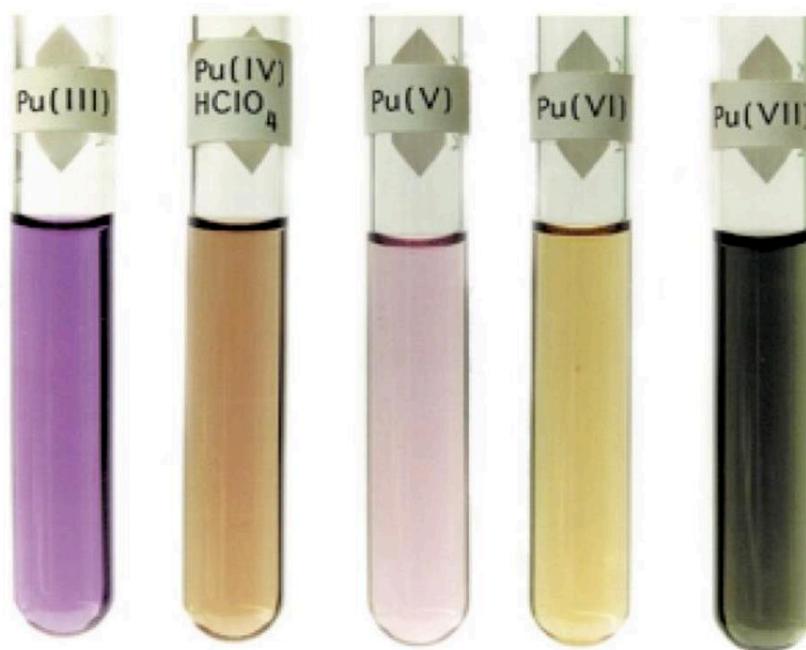
Il est rapidement apparu que, dans le cadre des recherches de purification des actinides, la compréhension de la chimie du plutonium en solution présentait un grand intérêt. En effet, contrairement au neptunium (**Figure 3**), les différences de potentiels standards associés aux différents degrés d'oxydation du plutonium sont faibles ce qui autorise la coexistence de plusieurs degrés d'oxydation en solution (**Figure 5**).



**Figure 5.** Potentiels standards des différents couples mettant en jeu le plutonium (exprimés en V/ENH) à 25 °C et à force ionique nulle [16].

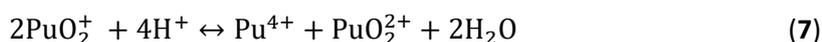
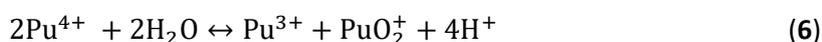
En solution, le plutonium peut exister sous différents états d'oxydation allant de +3 à +7 lorsque les conditions requises sont respectées. A l'instar du neptunium, les degrés d'oxydation du plutonium sont aisément identifiables et caractérisables par spectroscopie d'absorption UV-Visible (**Figure 6**). En milieu acide, les degrés d'oxydation les plus stables sont +3 et +4 et en l'absence de ligand complexant le plutonium aura tendance à s'hydrolyser. La forme Pu(III) tend naturellement à s'oxyder alors que la forme Pu(IV) est la plus stable. Toutefois, sous cette forme, le plutonium présente une forte tendance à l'hydrolyse, y compris en milieu acide (pH inférieur à 1). Dans des conditions environnementales neutres et non complexantes, la forme prédominante du plutonium

est  $\text{PuO}_2^+$  alors qu'un milieu alcalin va favoriser la formation d'espèces plus chargées. En effet, le degré d'oxydation +6 est stabilisé sous la forme  $\text{PuO}_2^{2+}$  et le degré d'oxydation +7 est stabilisé sous une forme hydrolysée  $\text{PuO}_4(\text{OH})_2^{3-}$  en milieu très basique [25]. Il a également été montré l'existence d'un état d'oxydation +8 en solution dans des conditions très basiques [26].



**Figure 6 :** Observation de solutions concentrées de plutonium présent à différents degrés d'oxydation [27].

De la même manière que pour le neptunium, le passage d'une forme plutonyle à une forme aquo et vice versa nécessite la rupture (ou la formation) peu favorisée de deux doubles liaisons actinide – oxygène (**Figure 2**). Cependant, les transformations entre les formes Pu(III) et Pu(IV) s'opèrent facilement et de manière réversible (simple échange d'électron) tout comme les transformations entre Pu(V) et Pu(VI). Les phénomènes d'oxydo-réduction sont donc difficiles à contrôler et il est possible, dans certaines conditions, de disposer d'une solution présentant simultanément le plutonium sous 4 degrés d'oxydation. En effet, dans une solution acide non complexante, le Pu(IV) dismute en Pu(V) et Pu(III) selon la relation (6). Le Pu(V) formé dismute alors en Pu(VI) et Pu(IV) selon la relation (7) et de nombreuses réactions d'oxydo-réduction entre ces 4 degrés d'oxydation peuvent se développer.



Les équilibres entre les différents degrés d'oxydation sont dépendants de nombreux paramètres au sein du milieu comme la concentration en élément actinide, la température, le pH, la force ionique ainsi que la présence ou non d'ions complexants.

Le potentiel ionique du plutonium étant très élevé, il est donc considéré comme un acide dur au sens de Pearson et forme des complexes très stables avec les bases dures telles que les ligands carbonate, fluorure et phosphate. Tout comme le neptunium et les autres actinides, la stabilité du plutonium suit la séquence suivante :  $\text{Pu}^{4+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{Pu}^{3+} > \text{PuO}_2^+$ . Les interactions métal – ligand peuvent intervenir en sphère interne ou externe selon le nombre de coordination qui va de 7 pour  $\text{PuO}_2^+$  à 12 pour  $\text{Pu}^{4+}$ .

Au sein de l'environnement, une très faible quantité de  $^{239}\text{Pu}$  et de  $^{244}\text{Pu}$  est d'origine naturelle. La majeure partie provient des retombées consécutives aux nombreux essais atmosphériques d'armes nucléaires. En effet, l'activité induite par ces retombées représente 13 PBq de  $^{239,240}\text{Pu}$ , 170 PBq de  $^{241}\text{Pu}$  et 0,3 PBq de  $^{238}\text{Pu}$  [28]. Des accidents de satellites et d'avions lanceurs d'engins contribuent également, mais en moindre proportion, à l'activité de plutonium dans l'environnement. Les sites de tirs sont également des zones du globe particulièrement contaminées du fait des nombreux essais réalisés sur ces derniers. A titre d'exemple, 6 TBq de  $^{239,240}\text{Pu}$  ont été dispersés de manière locale sur le Nevada Test Site [29]. Les essais nucléaires ayant été totalement interdits depuis la signature du TICE (Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires) en 1996, la contribution de ces derniers n'augmente évidemment plus. Cependant, d'autres accidents nucléaires liés à l'utilisation civile du plutonium sont à l'origine de sa dispersion dans l'environnement. C'est notamment le cas de l'accident de Tchernobyl en 1986 où l'activité mesurée à proximité de l'ancien emplacement des réacteurs était de  $4 \text{ kBq} \cdot \text{m}^{-2}$  en  $^{239}\text{Pu}$  plusieurs années après l'accident [30]. Dans ce dernier cas, l'explosion d'un réacteur de Tchernobyl a engendré une dissémination d'éléments très peu volatils comme les métaux lourds. Ces derniers ont alors été transportés sur de très nombreux kilomètres par voie atmosphérique [31]. Enfin, les usines de retraitement du combustible sont également responsables de rejets plutonifères dans l'environnement. Ainsi, en 1999, l'usine de retraitement de la Hague a rejeté 3,4 TBq de  $^{239,240}\text{Pu}$  sous forme d'effluent liquide [32]. La localisation des anciens essais atmosphériques, des différentes usines et des accidents peut expliquer les variations de concentration en plutonium constatées dans les mers et les océans (de  $10^{-14}$  à  $10^{-18} \text{ M}$ ) [33]. En 2005, les stocks mondiaux de Pu étaient estimés à 2000 tonnes et regroupaient l'usage civil et militaire (75 tonnes sont produites annuellement par les réacteurs civils).

Il est difficile d'appréhender le comportement du plutonium dans l'environnement en raison de la complexité de sa chimie et la coexistence de nombreux degrés d'oxydation. La forme prédominante  $\text{PuO}_2^+$  étant très soluble et donc très mobile dans des conditions standards, la

migration du Pu dans l'environnement n'est que très peu contrôlée par la complexation. La forme  $\text{Pu}^{3+}$  est obtenue dans des conditions réductrices tandis que la forme  $\text{Pu}^{4+}$  est stabilisée dans des conditions oxydantes et plus basiques. Sous sa forme Pu(III) et Pu(IV), le plutonium s'hydrolyse facilement et s'adsorbe alors rapidement à la surface de minéraux ce qui limite considérablement sa mobilité dans l'environnement. Il y a alors une accumulation de plutonium dans les couches les moins profondes de sols. Ce phénomène entraîne une migration verticale moyenne de cet élément estimée à  $0,4 \text{ cm. an}^{-1}$ , laquelle dépend essentiellement des propriétés du sol concerné (porosité, type de roche, ...) [34]. Une complexation du plutonium par la matière organique présente est également envisageable et conduit alors à l'obtention d'une espèce dont la mobilité est égale à celle du complexe formé [35].

## 1.3. La spéciation des actinides dans l'environnement

### 1.3.1. Généralités

Dans l'environnement, les actinides possèdent plusieurs degrés d'oxydation qui peuvent coexister ce qui complexifie la bonne compréhension de leur comportement. La chimie de ces éléments va ainsi varier selon le milieu étudié (eaux, sols, atmosphère) et les paramètres physico-chimiques de ce dernier (pH, température, présence de ligands complexants, conditions rédox, ...).

Dans les eaux, la migration des actinides dépend essentiellement de leurs états d'oxydation. Les eaux de surface, riches en oxygène, vont naturellement favoriser les degrés d'oxydation les plus élevés qui sont également les formes les plus mobiles alors que les eaux souterraines plutôt anoxiques favoriseront les degrés d'oxydation les plus faibles et donc les formes les moins solubles.

Dans les sols, la propension des actinides aux degrés d'oxydation +3 et +4 à s'adsorber sur les surfaces tend généralement à diminuer la mobilité de ces formes chimiques dans l'environnement. Les espèces aux degrés d'oxydation +5 et +6 bien moins impactées par ces phénomènes d'adsorption vont quant à elles migrer plus facilement. En effet, les interactions avec la matière organique et les ligands inorganiques ainsi que les effets de sorption jouent un rôle majeur dans la migration des actinides dans les sols. Ainsi, les actinides tels que le curium et l'américium principalement trivalents seront beaucoup moins solubles et mobiles que les éléments pentavalents voire hexavalents tels que l'uranium, le neptunium et le plutonium.

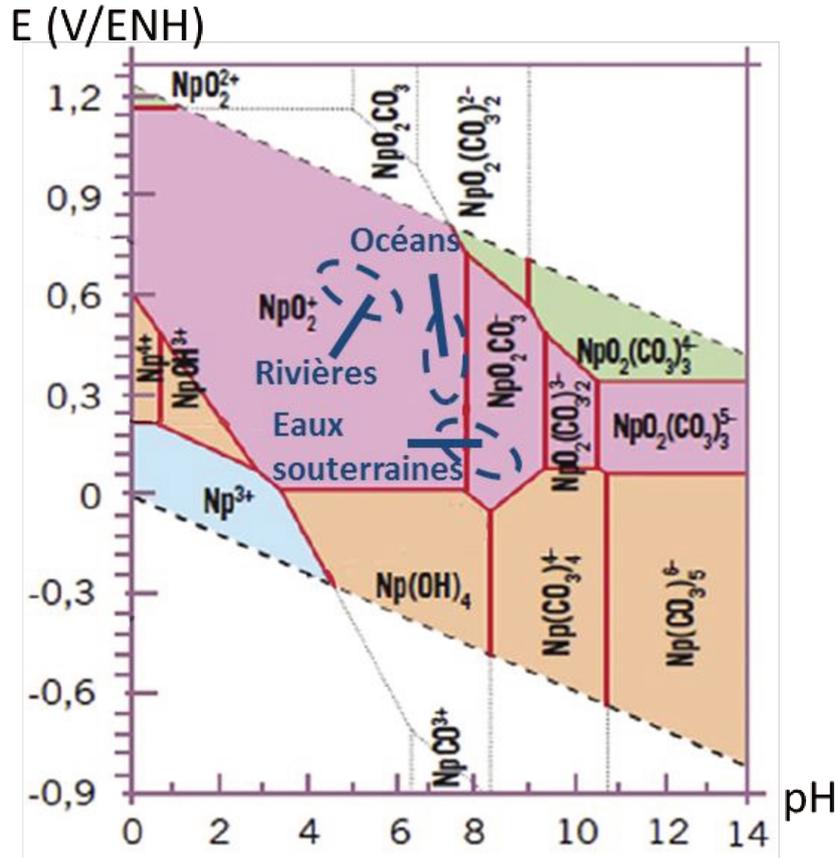
Dans l'air, la migration des métaux lourds dépend principalement de l'altitude à laquelle ils sont rejetés dans l'environnement. Par exemple, les essais atmosphériques d'armes nucléaires ainsi que la désintégration des satellites lors de leur rentrée dans l'atmosphère ont dispersé un grand nombre d'actinides dans les hautes couches atmosphériques qui ont alors mis jusqu'à plusieurs

années avant de se déposer à la surface du globe. Durant ce laps de temps relativement long, les vents transportent ces particules et les répartissent sur toute la planète. C'est ainsi que l'ensemble de l'hémisphère nord est marqué en neptunium, plutonium et américium. En revanche, les activités du cycle du combustible et les différents accidents de l'industrie civile ont conduits à des rejets à moindre altitude entraînant une contamination beaucoup plus localisée. Le comportement des actinides après leur dépôt à la surface de la Terre va alors dépendre du milieu dans lequel ils se trouvent.

### 1.3.2. Cas du neptunium

Le comportement du neptunium dans les sols est principalement régi par sa solubilité. De ce fait, la forme pentavalente est relativement soluble et migre donc rapidement. Par ailleurs, la présence d'agents complexants dans ce milieu tels que les ions carbonate et les composés organiques tend à augmenter la solubilité du neptunium qui peut atteindre  $10^{-4}$  M [4]. Dans ce cadre, une étude réalisée sur des échanges eau – sable et/ou acide a reporté des activités de  $4 \text{ Bq.kg}^{-1}$  dans un sol sec et de  $1 \text{ Bq.L}^{-1}$  dans l'eau [20]. Ce travail montre également que la migration du neptunium dans les sols diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu entre  $\text{pH} = 8$  et  $\text{pH} = 6,5$ . Dans des conditions anaérobies, le  $\text{Np(V)}$  peut se réduire pour former les espèces hydrolysées  $\text{Np(OH)}_4$  et  $\text{Np(OH)}_3^+$  beaucoup moins mobiles qui vont s'adsorber plus facilement.

Dans les eaux de surface riches en oxygène telles que les mers et les océans, c'est également la forme pentavalente du neptunium qui prédomine (**Figure 7**) [4].



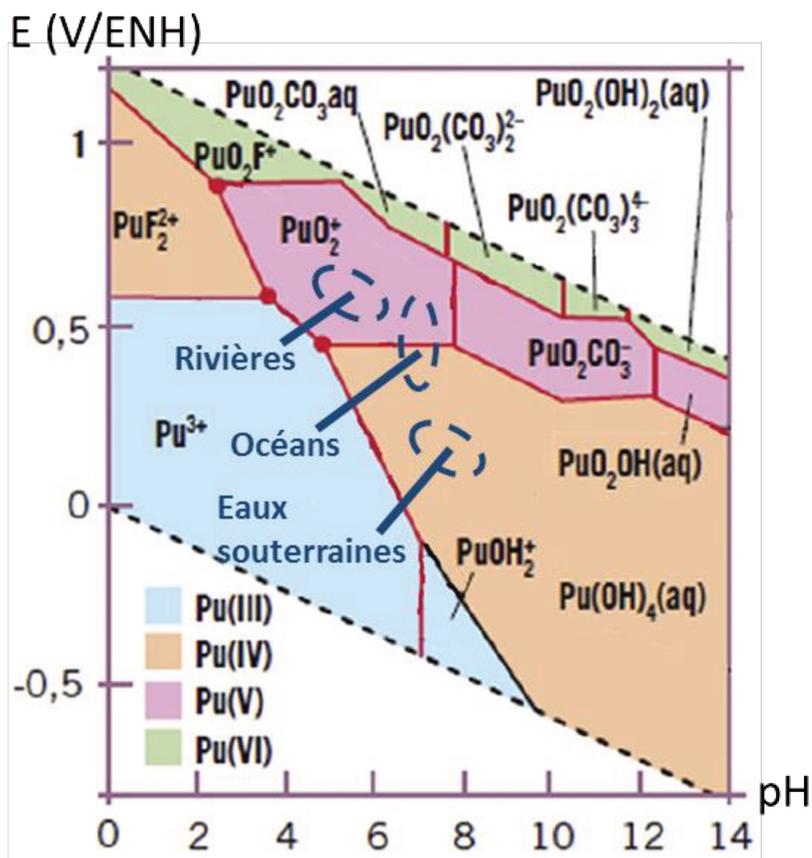
**Figure 7.** Diagramme de Pourbaix à 25 °C du neptunium ( $C_{\text{Np}} = 10^{-8} \text{ M}$ ) en milieu aqueux en présence d'anions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{OH}^-$  [36].

Les eaux naturelles n'atteignant que très rarement des pH supérieures à 8,5, il est peu fréquent d'observer l'hydrolyse du Np(V) dans ces milieux. Cependant, lorsque la concentration en ions carbonate dans l'eau est supérieure à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui est le cas pour la majeure partie des eaux du globe du fait des échanges avec le  $\text{CO}_2(\text{g})$  contenu dans l'air, les formes carbonatées du Np(V) sont prépondérantes. Il s'agit de  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)^-$ ,  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$  et de  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  [4]. La concentration en ions carbonate et l'hydrolyse peuvent d'ailleurs faire varier les valeurs des coefficients de distribution du neptunium entre l'eau et les sédiments marins de plusieurs ordres de grandeur. Lors de l'adsorption du neptunium sur ces sédiments, il est également possible d'observer la réduction de Np(V) en Np(IV). En revanche, les phénomènes d'adsorption du neptunium à la surface des sédiments n'apparaissent que plus rarement pour les autres éléments transuraniens. Des études réalisées sur un cours d'eau en aval d'une installation nucléaire aux Etats-Unis ont également montré que le neptunium pouvait s'associer avec des colloïdes de charge négative pour former des composés solubles [20].

### 1.3.3. Cas du plutonium

La mobilité du plutonium dans les sols a été étudiée de nombreuses fois [29] car c'est l'élément transurannique le plus important dans l'environnement d'un point de vue de sa radiotoxicité. Comme pour le neptunium, la migration du plutonium est principalement contrôlée par sa solubilité. Dans les sols, la forme tétravalente du plutonium (généralement  $\text{PuO}_2$ ) est la plus stable. Cette forme est très peu hydrosoluble et peut directement précipiter sous forme de  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  lequel se transforme progressivement en oxyde de plutonium hydraté lors d'une étape de vieillissement [16]. Ainsi, l'analyse de prélèvements de sols resolubilisés a montré que moins de 1 % du plutonium contenu dans ces milieux était soluble, notamment sous forme de complexes par interaction avec des acides organiques et des substances humiques [37–39]. Il existe cependant des différences de mobilités dépendant de la forme solide initiale et qui suit l'ordre décroissant suivant :  $\text{Pu}(\text{Cl})_4 > \text{Pu}(\text{NO}_3)_4 > \text{PuO}_2$  [40]. La forme la plus soluble et donc la plus mobile du plutonium,  $\text{PuO}_2^+$ , peut être stabilisée dans certains sols basiques et sous certaines conditions oxydantes. Un autre facteur déterminant dans la compréhension de la migration du plutonium au sein de sols est la présence de colloïdes. Ces derniers sont d'ailleurs responsables du transport rapide du plutonium dans les sols du Nevada Test Site aux Etats-Unis. De ce fait, ils sont la source de nombreuses études [35]. D'autres espèces comme les acides fulviques, issus de la décomposition de la matière organique, influencent la mobilité du Pu au sein des sols. Des ligands organiques, comme les sidérophores (chélatant du Fe(III)), produits par de micro-organismes jouent également un rôle dans la migration du plutonium dans ce milieu.

Comme cela a été mentionné pour le neptunium, la chimie du plutonium en milieu naturel reste complexe en raison de la coexistence de plusieurs degrés d'oxydation (**Figure 8**).



**Figure 8.** Diagramme de Pourbaix à 25 °C du plutonium ( $C_{Pu} = 10^{-8}$  M) en milieu aqueux en présence d'anions  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$  et  $OH^-$  [41].

Les ions plutonyle ( $PuO_2^+$  et  $PuO_2^{2+}$ ) étant plutôt favorisés dans des conditions oxydantes, comme c'est le cas dans des eaux de surface et des eaux de pluie, une étude a mesuré des quantités de plutonium sous ses formes « -yle » de 2 à 7 fois supérieures aux formes  $Pu^{3+}$  et  $Pu^{4+}$  dans l'océan Pacifique, la mer d'Irlande et le lac Michigan (USA) [42]. De plus, il a été montré que la forme pentavalente du plutonium est beaucoup plus importante dans ces milieux que la forme hexavalente. Quant à la dismutation du Pu(V), elle est grandement ralentie conjointement par la faible concentration en actinide et par un pH neutre à faiblement basique. Comme cela est observé pour le neptunium, les ions plutonyle s'associent avec les ligands carbonates.

A l'inverse, les formes  $Pu^{3+}$  et  $Pu^{4+}$  sont favorisées dans les eaux profondes et les nappes phréatiques pauvres en oxygène dissous. Ces formes chimiques sont beaucoup moins mobiles en raison de l'hydrolyse et de la forte adsorption de ces espèces sur les sédiments et les matières organiques. Le plutonium possède également une affinité importante avec le carbone, le fer et l'aluminium pour former des colloïdes et ainsi se fixer dans l'environnement [43].

Dans les eaux de mer, l'équilibre entre Pu(V) et Pu(IV) est très long à atteindre du fait d'une faible concentration en plutonium imputable majoritairement aux essais atmosphériques. Le degré d'oxydation +5 du plutonium représente 80 % du plutonium total solubilisé dans ce milieu. Malgré tout, le plutonium s'associe quasi irrémédiablement à hauteur de 95 % avec les sédiments [29].

## 1.4. Les différentes techniques appliquées à la spéciation des actinides

Pour appréhender les systèmes métal – ligand, les différentes techniques disponibles peuvent être regroupées en deux catégories distinctes : les techniques de partage et les techniques spectroscopiques. Ces deux types de techniques permettent d'étudier l'influence des ligands sur les actinides mais ne fournissent pas le même genre d'information. Les techniques de partage, qualifiées d'indirectes, permettent d'analyser l'influence d'une évolution de la concentration en ligand sur le comportement de l'actinide au sein des différentes phases. De nombreuses techniques usuelles telles que l'extraction liquide – liquide [44, 45], la séparation sur résine échangeuse d'ions [46] et les techniques chromatographiques [47, 48] sont regroupées dans les techniques dites de partage. Les techniques spectroscopiques, quant à elles, mettent en évidence les modifications apportées à la structure électronique des espèces lors de la complexation. C'est notamment le cas de la spectrophotométrie [45, 49, 50], de l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [49, 51] et de la SLRT (Spectroscopie de Luminescence Résolue en Temps) [52–54].

Les techniques spectroscopiques permettent d'obtenir principalement des informations sur la structure des complexes formés et la stabilité de ces derniers mais n'informent généralement pas sur les interactions en sphère externe. Les techniques de partage, en revanche, permettent de quantifier la stabilité des complexes quel que soit le type d'interaction en sphère interne ou externe. Des techniques autres que celles précédemment citées sont également employées pour analyser la spéciation et plus particulièrement pour obtenir des données thermodynamiques (potentiométrie, microcalorimétrie, ...). La liste établie ici ne se veut pas exhaustive mais rassemble les techniques fréquemment employées pour l'étude de la spéciation des actinides. En particulier, la méthode de solubilité et la spectrophotométrie UV-Vis sont des techniques utilisées pour l'étude de complexation des actinides par les ions carbonate.

### 1.4.1. Techniques de partage

Le principe de fonctionnement des techniques de partage repose sur le transfert de matière entre des phases de même état physique (extraction liquide – liquide) ou d'états physiques différents (résine échangeuse d'ions, HPLC).

L'extraction liquide – liquide est une technique couramment employée pour la spéciation des actinides et plus particulièrement pour l'étude des complexes labiles [44, 45, 55, 56]. Les actinides présents en solution et en présence éventuelle de ligands sont généralement mis en contact avec une phase organique contenant une molécule extractante. On observe alors une distribution des actinides entre les deux phases. Un coefficient de partage dépendant de la concentration de ligand et de la force d'interaction entre le métal et le ligand peut alors être calculé.

Le principe de la résine échangeuse d'ions est sensiblement identique à celui de l'extraction liquide – liquide où le solvant organique est remplacé par une résine présentant une affinité particulière pour les métaux d'intérêt [46, 57, 58]. La variation de concentration en ligands au sein de la phase aqueuse entraîne une modification de la distribution du métal entre la phase aqueuse et la résine qui permet alors de quantifier l'interaction métal – ligand.

D'autres techniques chromatographiques sont également utilisées pour entreprendre la spéciation des actinides car elles permettent de séparer les espèces complexées en amont de la détection. Ces séparations sont le plus généralement basées sur un partage des espèces entre une phase mobile et une phase stationnaire comme c'est le cas pour l'HPLC et la chromatographie ionique par exemple. L'électrophorèse capillaire (EC) quant à elle permet de séparer les espèces par application d'un champ électrique. La détection est ensuite réalisée par un détecteur interne (absorption UV-Vis en général) et/ou externe (couplage entre l'électrophorèse capillaire et l'ICP-MS par exemple). L'électrophorèse capillaire a notamment été régulièrement utilisée pour des études de spéciation des actinides, en particulier de l'uranyle [59, 60]. Cette technique ne présente pas, contrairement à l'HPLC, de phénomènes d'adsorption sur colonne [61].

### 1.4.2. Techniques spectroscopiques

Généralement, les techniques spectroscopiques reposent sur l'interaction entre un rayonnement (photons, électrons, ...) d'énergie connue et un échantillon afin via un transfert d'énergie pour modifier l'état de sa structure électronique. Le rayonnement alors émis ou transmis par l'échantillon lors de son retour à un état électronique stable est caractéristique de cet état ce qui permet d'obtenir des informations structurales. Les techniques spectroscopiques sont nombreuses mais celles les plus utilisées pour la spéciation des actinides sont la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie d'absorption X (EXAFS ou XANES) et la spectroscopie de luminescence résolue en temps.

La spectrophotométrie UV-Visible fait partie des techniques les plus utilisées pour analyser le comportement des actinides au sein des différents milieux. Le principe de cette technique repose sur l'exposition d'un échantillon à un rayonnement monochromatique, de longueur d'onde connue, situé

dans le domaine de l'UV-Visible (de 190 à 745 nm). Lorsque l'énergie du rayonnement incident et celui d'un niveau électronique de l'atome coïncident, des électrons de ce niveau sont arrachés et atteignent un état excité. Le retour à la stabilité, qui correspond à la désexcitation d'un électron excité vers un niveau électronique vacant, émet un rayonnement caractéristique de cette transition électronique. La détection est alors basée sur l'absorption du rayonnement incident ou sur l'émission du rayonnement lié à la désexcitation de l'électron. Les études de spéciation sont ainsi axées sur l'analyse de l'impact des atomes voisins (présence de ligands par exemple) sur les niveaux électroniques de l'atome d'intérêt car la complexation entraîne des variations caractéristiques des niveaux électroniques. Les avantages de cette technique résident dans son application à de nombreux éléments qui absorbent dans le domaine de l'UV-Visible et à son faible coût. Cependant, cette technique ne prend en compte que l'influence des atomes voisins au contact de l'atome considéré. Elle ne permet donc pas d'étudier les interactions en sphère externe [45, 49, 62, 63]. Les informations structurales obtenues au moyen de cette technique sont également moins complètes que celles obtenues par EXAFS.

La technique EXAFS est utilisée pour étudier la spéciation des actinides [49, 51]. Son principe repose sur l'utilisation d'un synchrotron émettant un rayonnement polychromatique de hautes intensité et énergie afin d'irradier un échantillon. Ce rayonnement permet d'arracher les électrons de cœur. L'éjection d'un électron depuis le cœur de l'atome conduit à observer un seuil d'absorption qui fournit des informations sur l'état électronique de l'élément d'intérêt ce qui permet, entre autre, de connaître son degré d'oxydation (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure). Au-delà de ce seuil apparaît une zone d'oscillations correspondantes aux interférences entre les photoélectrons produits avec les atomes environnants (EXAFS). Celle-ci renseigne sur l'environnement de l'atome considéré et plus particulièrement sur les distances interatomiques. L'avantage de cette technique, contrairement à la diffraction des rayons X (DRX), est son vaste domaine d'utilisation car l'EXAFS peut être utilisée à la fois sur des solides structurés, comme c'est le cas pour la DRX, mais également sur des éléments contenus au sein de phases liquides ou gazeuses. De plus, les informations structurales obtenues permettent de caractériser directement les liaisons chimiques entre l'élément d'intérêt et son environnement proche. En revanche, elles ne peuvent pas fournir des informations sur les interactions en sphère externe comme c'est le cas de la spectrophotométrie UV-Visible.

La SLRT est, quant à elle, intéressante car rapide, sensible et sélective. Le principe de cette technique repose sur l'excitation au moyen d'un laser pulsé suivie de la détection d'un signal de fluorescence pendant un temps imparti caractéristique des espèces excitées. L'utilisation d'un laser pulsé permet d'éviter l'un des problèmes majeurs inhérents à l'utilisation de la spectroscopie de luminescence à source d'excitation continue en éliminant les signaux lumineux parasites. Cela

permet l'analyse d'éléments à l'état de traces en raison d'une diminution très nette du bruit de fond. L'un des inconvénients de cette technique est qu'elle n'est applicable qu'aux espèces émettant un signal de fluorescence ce qui restreint l'étude, dans le cas des actinides, à l'uranyle, l'américium et au curium. De plus, comme c'est le cas pour les autres techniques spectroscopiques, la SLRT ne permet pas d'étudier les interactions au-delà de la sphère interne [54, 64].

### 1.4.3. Autres techniques

D'autres techniques ne reposant pas sur la spectroscopie ou le partage peuvent également être utilisées pour étudier la spéciation des actinides. Parmi celles-ci, trois techniques présentent un intérêt particulier car elles peuvent être employées pour étudier la complexation des actinides par les ligands inorganiques tels que les carbonates : la méthode de solubilité, la microcalorimétrie et la potentiométrie.

La méthode de solubilité est une technique couramment utilisée pour étudier la spéciation des actinides [65, 66]. Son principe repose sur l'équilibre entre une phase solide de stœchiométrie connue et une solution dont la teneur en élément d'intérêt est imposée par la solubilité. Cette solubilité varie selon les conditions chimiques de la solution (pH, température, ...) et les équilibres chimiques mettant en jeu l'élément étudié. Toute variation de solubilité correspond à un équilibre chimique dont est extrait la stœchiométrie du complexe formé et la constante de complexation. Il est impératif de maîtriser la structure cristalline du solide car cette dernière peut évoluer au cours de la mise en équilibre du solide avec la solution et en fonction des conditions physico-chimiques du milieu.

La microcalorimétrie est quant à elle reconnue comme étant la technique de référence pour réaliser la détermination directe des enthalpies et entropies de réaction [67, 68]. Son principe repose sur la mesure du flux de chaleur absorbé ou dégagé d'un milieu donné lors d'un processus chimique. En connaissant les quantités de matière mises en jeu dans ce processus chimique, il est possible de calculer directement la variation d'enthalpie associée à l'évolution du milieu. Lorsque l'équilibre est atteint, la relation basée sur la loi d'action des masses entre l'enthalpie libre de réaction ( $\Delta_r G^0$ ) et la constante de stabilité du complexe formé ( $K^0$ ) s'écrit :

$$\Delta_r G^0 = -R \times T \times \ln K^0 \quad (8)$$

Malgré son intérêt pour réaliser une détermination directe des constantes thermodynamiques, cette technique ne permet pas toujours d'obtenir des valeurs d'enthalpie car certaines réactions sont associées à de très faibles chaleurs de réaction. Il existe également d'autres sources de chaleur telles

que celle liée à la dilution de l'échantillon, qui nécessitent d'être prises en compte afin d'éviter tout biais dans la détermination des constantes thermodynamiques [68].

La potentiométrie est également utilisée pour étudier la spéciation des actinides [69–71]. Cette technique repose sur la variation du potentiel redox d'un couple d'espèces lors de leur complexation. En effet, par mesure de la variation du potentiel en fonction de la concentration en ligand et par ajustement mathématique des données, il est possible d'obtenir simultanément les constantes de stabilité des complexes d'un couple redox avec un ligand. La potentiométrie est une technique relativement sensible permettant de travailler à l'échelle des traces [72]. Néanmoins, il est difficile de discriminer l'espèce libre de l'espèce complexée lorsque les potentiels redox sont trop proches. Le potentiel de jonction à l'électrode peut également perturber les variations de potentiel déjà faibles et ainsi conduire à des erreurs de valeur [73].

#### 1.4.4. Bilan

En conclusion, il existe donc de nombreuses techniques applicables à la spéciation des actinides. Les techniques spectroscopiques (directes) sont préférées aux techniques de partage car elles préservent la spéciation de l'échantillon en demeurant non intrusives. Dans le cas de l'électrophorèse capillaire, la haute tension appliquée aux bornes du capillaire peut entraîner une augmentation de la conductance de l'électrolyte par dissociation des complexes formés (effet Wien [74]). Cet effet est négligeable dans nos conditions opératoires car il n'apparaît qu'à des champs électriques supérieurs à  $10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  (maximum  $10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  en EC). L'absence d'interactions avec la phase stationnaire préserve la spéciation initiale de l'échantillon. En effet, il a été montré que l'application d'une haute tension à un système ne le perturbe pas et permet d'obtenir des données thermodynamiques en accord avec celles obtenues par d'autres techniques [59, 61, 75].

La technique EC-ICPMS semble quant à elle adaptée à l'étude des interactions An(V)- et Pu(VI) – carbonates car ces dernières sont faibles et ont souvent lieu en sphère externe ce qui nécessite une technique possédant une très grande résolution. L'autre avantage de ce couplage réside dans la haute sensibilité de l'ICP-MS qui permet de travailler à l'échelle des ultra-traces. Il en résulte que l'EC-ICPMS est pratiquement la seule technique permettant d'étudier le Pu(V) car ce dernier diminue rapidement. Sachant que la vitesse de dismutation diminue d'un facteur  $10^n$  quand la concentration diminue de  $10^n$ , il est nécessaire de travailler à des concentrations extrêmement faibles ( $< 10^{-7} \text{ M}$ ) pour empêcher de telles réactions.



## Résumé

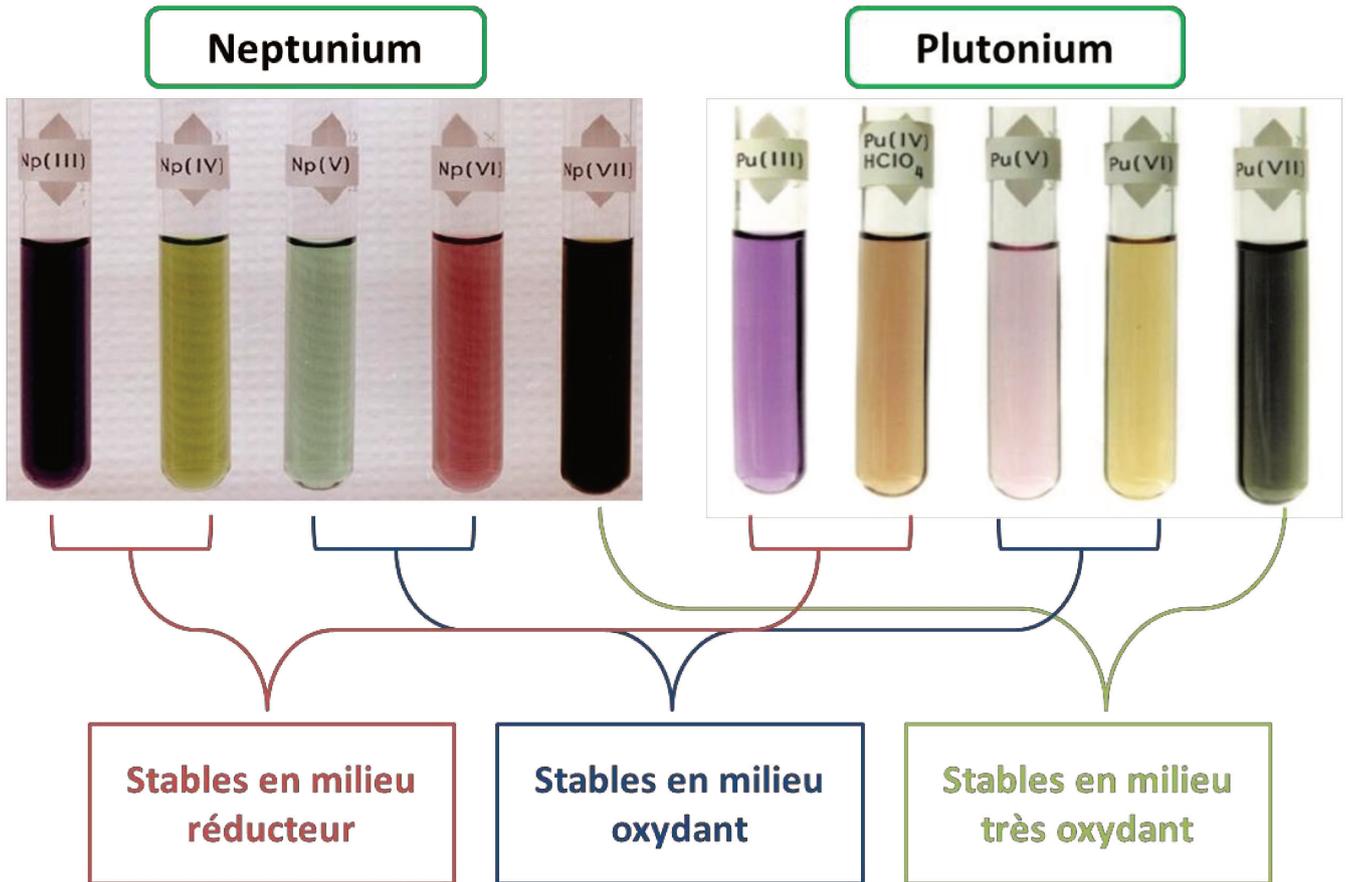
Les études sur la chimie des actinides initiées au début du XXème siècle demeurent d'un intérêt tout particulier pour deux secteurs industriels majeurs : l'énergie et la défense. Malgré les efforts entrepris et face à la complexité de la chimie de ces éléments, de nombreuses données font actuellement défaut. Le développement de nouvelles méthodes analytiques nécessaire à l'obtention de ces données manquantes est un travail de longue haleine en particulier dans le cas des actinides qui requièrent le respect de règles de sûreté particulières.

La complexité de la chimie des actinides provient essentiellement de leur grande richesse en terme de structure électronique. En solution, le neptunium et le plutonium présentent chacun cinq degrés d'oxydation possibles. De par les faibles écarts entre les valeurs de potentiels standards de certains couples redox de ces actinides, plusieurs degrés d'oxydation de ces éléments peuvent coexister en solution, ce qui est particulièrement le cas du plutonium.

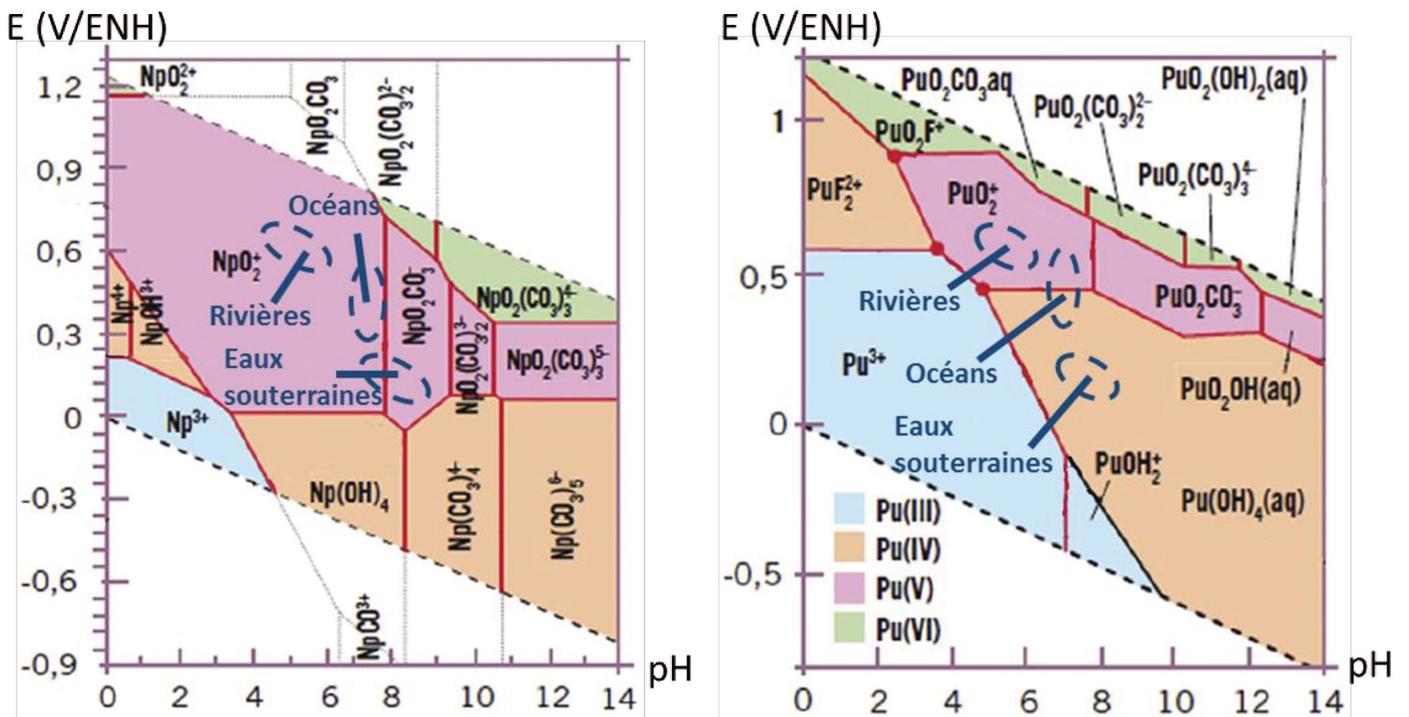
Dans l'environnement, le neptunium et le plutonium présentent des comportements relativement similaires. En effet, ces deux actinides sont beaucoup plus mobiles sous les formes actinyles (degrés d'oxydation +5 et +6) qu'à des degrés inférieurs (+3 et +4). Dans les différents milieux, le comportement chimique des actinides est principalement gouverné par la présence d'espèces complexantes. Les actinides étant considérés comme des acides durs au sens de Pearson, ils réagissent préférentiellement avec des bases dures telles que les carbonates ou les ions phosphate. Ces ligands inorganiques ne sont pas les seuls complexants présents au sein des sols et des eaux. En effet, des ligands organiques tels que les substances humiques jouent également un rôle important dans la compréhension de leur migration au sein de l'environnement.

Afin d'analyser le comportement des actinides en conditions environnementales, la technique couplant une électrophorèse capillaire et un ICP-MS a été retenue. La très haute résolution de l'EC permet de discriminer des espèces présentant des comportements chimiques relativement similaires et la haute sensibilité de l'ICP-MS autorise le travail à l'échelle des ultra-traces, donc proches des concentrations environnementales. Le couplage de ces deux techniques forme un ensemble robuste qui a d'ores et déjà fait ses preuves pour étudier la spéciation des actinides en solution à de très faibles concentrations.

## Fiche résumé



## Spéciation du neptunium et du plutonium



## Références

1. Adloff, J.-P., Guillaumont, R.: Fundamentals of radiochemistry. CRC Press edn. (1993).
2. Choppin, G.R.: Actinide speciation in aquatic systems. *Marine Chemistry*. **99**, 83 (2006).
3. Pearson, R.G.: Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*. **85**, 3533 (1963).
4. Choppin, G.R., Jensen, M.P.: The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements Vol. 4 ed Springer. 2524 (2006).
5. Kaltsoyannis, N., Hay, P.F., Li, J., Blaudeau, J.-P., Bursten, B.E.: The Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements Vol. 3 ed Springer. 1893 (2006).
6. Choppin, G.R., Graffeo, A.J.: Complexes in Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. II. Inner-Sphere Ion Pairs. *Inorganic Chemistry*. **4**, 1254 (1965).
7. Choppin, G.R., Strasik, W.F.: Complexes in Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. I. Inner-Sphere Ion Pairs. *Inorganic Chemistry*. **4**, 1250 (1965).
8. Seaborg, G.T.: Nuclear Synthesis and Identification of New Elements. *Journal of Chemical Education*. **62**, 392 (1965).
9. Belozerov, A.W. et al.: Spontaneous fission decay properties and production cross sections for the neutron deficient nobelium isotopes. *The European Physical Journal A*. **16**, 447 (2003).
10. Ghiorso, A. et al.: New Elements Einsteinium and Fermium, Atomic Numbers 99 and 100. *Physical Review*. **99**, 1048 (1955).
11. McMillan, E.: Radioactive recoils from uranium activated by neutrons. *Physical Review*. **55**, 510 (1939).
12. McMillan, E., Abelson, P.H.: Radioactive Element 93. *Physical Review*. **57**, 1185 (1940).
13. Segrè, E.: An unsuccessful search for transuranic elements. *Physical Review*. **55**, 1104 (1939).
14. Yoshida, Z., Johnson, S.G., Kimura, T., Krsul, J.R.: The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements Vol. 2 ed Springer. 699 (2006).
15. Yamana, H., Yamamoto, T., Kobayashi, K., Mitsugashira, T., Moriyama, H.: Production of pure '236' Pu tracer for the assessment of plutonium in the environment. *Journal of Nuclear Science and Technology*. **38**, 859 (2001).
16. Lemire, R.J., NEA Data Bank eds: Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium. Elsevier, Amsterdam : Oxford 2001, 845.
17. Hobard, D.E., Palmer, P.D.: The preparation and stability of pure oxidation states of neptunium, plutonium, and americium. Los Alamos report, LA-UR-86-967. (1986).
18. Peppard, D.F., Mason, G.W., Gray, P.R., Mech, J.F.: Occurrence of the (4n+1) series in nature. *Journal of the American Chemical Society*. **74**, 6081 (1952).
19. Peppard, D.F. et al.: Isolation of microgram quantities of naturally-occurring plutonium and examination of its isotopic composition. *Journal of the American Chemical Society*. 2529 (1951).

20. Roussel-Debet, S., Garnier-Laplace, J., Colle, C.: Fiche radionucléide, neptunium 237 et environnement. IRSN. (2001).
21. Holm, E., Aarkrog, A., Ballestra, S.: Determination of '237' Np in large volume samples of sea water by a radiochemical procedure. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **115**, 5 (1987).
22. Choppin, G.R.: Actinide speciation in the environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **273**, 695 (2007).
23. Seaborg, G.T., Wahl, A.C., Kennedy, J.W.: Radioactive Element 94 from deuterons on uranium. *Physical Review*. **69**, 367 (1946).
24. Clark, D.L., Hecker, S.S., Jarvinen, G.D., Neu, M.P.: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements Vol. 2* ed Springer. (2006).
25. Hummel, W., Anderegg, G., Rao, L., Puigdomenech, I., Tochiyama, O.: *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands Vol. 9* Elsevier. (2005).
26. Nikonov, M.V., Gogolev, A.V., Tananaev, G., Myasoedov, B.F.: Experimental data to the existence of plutonium (VIII) in alkaline solution. *Mendeleev Commun.* **15**, 50 (2005).
27. Clark, D.L.: *The chemical complexities of plutonium*. Los Alamos Science. **26**, 364 (2000).
28. UNSCEAR: *Ionizing radiation : sources and biological effects Annexe E : Exposures resulting from nuclear explosions*. 211 (1982).
29. Beaugelin-Sellier, K., Fraysse, B., Roussel-Debet, S.: Fiche radionucléides, plutonium et environnement. IRSN. (2002).
30. AEN-OCDE: *Tchernobyl. Evaluation de l'impact radiologique et sanitaire*. (2002).
31. UNSCEAR: *Sources, effects and risks of ionizing radiation*. (2013).
32. Qiao, J., Hou, X., Miro, M., Roos, P.: Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: a review. *Analytica Chimica Acta*. **652**, 66 (2009).
33. Guetat, P., Monfort, M., Ansoborlo, E., et al.: *Impact environnemental et sanitaire des isotopes du plutonium. Etude bibliographique et quantification. Rapport CEA R-6186*. (2008).
34. Komosa, A.: Migration of plutonium isotopes in forest soil profiles in Lublin region (Eastern Poland). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **240**, 19 (1998).
35. Kersting, A.B., Efurud, D.W., Finnegan, D.L., Rokop, D.J., Smith, D.K., Thompson, J.L.: Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature*. **397**, 56 (1999).
36. Vitorge, P., Poinssot, C.: Comparaison des comportements chimiques du neptunium et du plutonium dans des eaux naturelles. *L'actualité Chim.* **285–286**, 52 (2005).
37. Livens, F.R., Singleton, D.L.: Plutonium and americium in soil organic matter. *J. Environ. Radioactiv.* **13**, 323-339 (1991).
38. Leonard, K.S., Harvey, B.R., Woodhead, R.J., Brooks, T., McCubbin, D.: Assessment of an ultrafiltration technique for the fractionation of radionuclides associated with humic material. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **181**, 309-320 (1994).

39. Lee, M.L.H., Lee, C.W.: Association of fallout-derived '137' Cs, '90' Sr and '239,240' Pu with natural organic substances in soils. Influence of particle size, organic matter content and pH. *J. Environ. Radioactiv.* **47**, 253 (2000).
40. Druteikiene, R., Luksiene, B., Holm, E.: Migration of Pu-239 in soluble and insoluble forms in soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **242**, 731 (1999).
41. Hecker, S.S.: Nuclear Materials Research and Technology. Plutonium Science Challenges Future Researchers. *The Actinide Research Quarterly*. 9 (2000).
42. Orlandini, K.A., Penrose, W.R., Nelson, D.M.: Pu(V) as the stable form of oxidized plutonium in natural waters. *Marine Chemistry* **18**, 49-57 (1986).
43. Eyrolle, F., Charmasson, S.: Importance of colloids in the transport within the dissolved phase (<450 nm) of artificial radionuclides from the Rhône river towards the Gulf of Lions (Mediterranean Sea). *J. Environ. Radioactiv.* **72**, 273-286 (2004).
44. Halperin, J., Oliver, J.H.: Sulfate complexation of Np(V) in aqueous solution. *Radiochem. Acta.* **33**, 29 (1983).
45. Neck, V., Kim, J.I., Kannellakopoulos, B.: Thermodynamisches Verhalten von Neptunium(V) in konzentrierten NaCl<sup>-</sup> und NaClO<sub>4</sub><sup>-</sup> Lösungen. *Tech. Rep. Kfk.* **5301**, 37 (1994).
46. Gainar, I., Skyes, K.W.: The spectra and stability of some neptunium complex ions in water and methanol. *J. Chem. Soc.* 4452-4459(1964).
47. Seby, F., Charles, S., Gagean, M., Garraud, H., Donard, O.F.X.: Chromium speciation by hyphenation of high – performance liquid chromatography to inductively coupled plasma – mass spectrometry – study of the influence of interfering ions. *J. Anal. At. Spec.* **18**, 1097-1111 (2003).
48. Philippini, V., Vercouter, T., Aupiais, J., Topin, S., Ambard, C., Chaussé, A., Vitorge, P.: Evidence of different stoichiometries for the limiting carbonate complexes across the lanthanide(III) series: A capillary electrophoresis-mass spectrometry study. *ELECTROPHORESIS.* **29**, 2041 (2008).
49. Runde, W., Neu, M.P., Conradson, D.L., Clark, D.L., Palmer, P.D., Reilly, S.D., Scott, B.L., Tait, C.D.: Spectroscopic investigation of actinide speciation in concentrated chloride solution. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **465**, 693-703 (1997).
50. Bonin, L., Guillaumont, D., Jeanson, A., Den Auwer, C.: Thermodynamics and Structure of Actinide(IV) Complexes with Nitrilotriacetic Acid. *Inorg. Chem.* **48**, 3943-3953 (2009).
51. Allen, P.G., Bucher, J.J., Shuh, D.K., Edelstein, N.M., Reich, T.: Investigation of Aquo and Chloro Complexes of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Np<sup>4+</sup> and Pu<sup>3+</sup> by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Inorganic Chemistry.* **36**, 4676-4683 (1997).
52. Moulin, C., Beaucaire, C., Decambox, P., Mauchien, P.: Determination of uranium in solution at the ng.L<sup>-1</sup> level by time – resolved laser – induced spectrofluorometry: application to geological samples. *Analytica Chimica Acta.* **238**, 291-296 (1990).
53. Moulin, C., Decambox, P., Mauchien, P.: Determination of curium at 0.1 ng.L<sup>-1</sup> levels in a micellar medium by time – resolved laser – induced spectrofluorometry. *Analytica Chimica Acta.* **254**, 145-151 (1991).

54. Vercouter, T., Amekraz, B., Moulin, C., Giffaut, E., Vitorge, P.: Sulfate complexation of trivalent lanthanides probed by nanoelectrospray mass spectrometry and time – resolved laser – induced luminescence. *Inorganic Chemistry*. **44**, 7570-7581 (2005).
55. Rao, P.R.V., Gudi, N.M., Bagawde, S.V., Patil, S.K.: The complexing of Np(V) by some inorganic ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 235 (1979).
56. Inoue, Y., Tochiyama, O.: Studies of the formation of complexes of Np(V) with inorganic ligands by means of solvent extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone and 1-10-phenanthroline. II. Fluoro, sulfato and phosphate complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2228-2233 (1985).
57. Baybarz, R.D.: Dissociation constants of the transplutonium element chelates of diethylenetriaminepenta-acetic acid (DTPA) and the application of DTPA chelates to solvent extraction separations of transplutonium elements from the lanthanide elements. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1831-1839 (1965).
58. Brandeau, E.: Stabilitätskonstanten der Komplexe von Am(III), Cm (III) und Cf(III) mit diäthylentriaminpentaessigsäure. *Inorg. Nucl. Chem. Let.* **7**, 1177 (1971).
59. Petit, J., Gersteen, V., Beaucaire, C., Stambouli, M.: Metal complexes stability constant determination by hyphenation of capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry: the case of 1 : 1 metal-to-ligand stoichiometry. *J. Chromatogr. A.* 4113-4120 (2009).
60. Sladkov, V., Fourest, B.: Simultaneous determination of uranium carbide dissolution products by capillary zone electrophoresis. *J. Chromatogr. A.* 2605-2608 (2009).
61. Petit, J.: Apports des techniques analytiques couplées à la connaissance de la spéciation de l'uranium en conditions naturelles. Thèse, Ecole Centrale Paris, Paris. 2009ECAP0018 (2009).
62. Kim, J.L., Neck, V., Klenze, R., Sekine, T., Kannellakopoulos, B.: Hydrolyse, Carbonat- und Humat-Komplexierung von Np(V). *Tech. Rep. RCM 01091.* 61 (1991).
63. Giffaut, E.: Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides. Effets de la radiolyse et de la température. Thèse, Paris 11, Orsay. 1994PA112259 (1994).
64. Philippini, V.: Mise en évidence d'un changement de stoechiométrie du complexe carbonate limite au sein de la série des lanthanides(III). Thèse, Paris 11, Orsay. 2007PA112273 (2018).
65. Pashalidis, I., Runde, W., Kim, J.I.: A Study of Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems. *Radiochimica Acta.* **61**, 141-146 (1993).
66. Pashalidis, I., Czerwinski, K.R., Fanghänel, T., Kim, J.I.: Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems. Determination of Stability Constants. *Radiochimica Acta.* **76**, 55-62 (1997).
67. Rizkalla, E.N., Sullivan, J.C., Choppin, G.R.: Calorimetric studies of Americium(III) complexation by amino carboxylates. *Inorg. Chem.* **28**, 909-911 (1989).
68. Miguirditchian, M.: Etude thermodynamique de la complexation des ions actinides(III) et lanthanides(III) par des ligands polyazotés en milieu homogène. Thèse, Paris 11, Orsay. 2003PA112285 (2004).

69. Danesi, P.R., Chiariza, R., Scibona, G., D'alessandro, G.: Stability constants of nitrate and chloride complexes of Np(IV), Np(V) and Np(VI) ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 3503 (1971).
70. Merciny, E., Gatez, J.M., Duyckaerts, G.: Constantes de formation des complexes de stoechiométrie 1 : 1 et 1 : 2 ainsi que des complexes mixtes formés entre le plutonium(III) et divers acides amino-polyacétiques. *Anal. Chim. Acta.* **100**, 329 (1978).
71. Nair, G.M., Joshi, J.K.: Stability constants of some carboxylate complexes of plutonium(III) and samarium(III). *J. Indian Chem. Soc. Vol. LVIII.* 311 (1981).
72. Yik, Y.F., Li, S.F.Y.: Capillary electrophoresis with electrochemical detection. *J. Chromatogr. A.* **11**, 325 (1992).
73. Danesi, P.R., Chiariza, R., Scibona, G., D'alessandro, G.: Re-evaluation of the stability constants of Np(V) and Np(VI) chloride complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 2396 (1974).
74. Onsager, L., Kim, S.K.: Wien effect in simple strong electrolytes. *J. Phys. Chem.* **61**, 198-215 (1957).
75. Delorme, A.: Le couplage électrophorèse capillaire spectromètre de masse à source plasma en tant qu'instrument de spéciation des actinides à l'état de traces. Thèse, Paris 11, Orsay. 2003PA112213 (2004).

---

Couplage EC-ICP-MS pour la  
spéciation des actinides



## 2.1. Introduction

L'électrophorèse capillaire (EC) est une technique de séparation électrocinétique appartenant à la famille des techniques de partage. Elle permet de séparer chimiquement sous l'effet d'un champ électrique des ions chargés que ce soit en phase aqueuse ou organique en fonction de leur rapport charge sur taille. Dans le cadre de la spéciation des métaux et en particulier des actinides, l'EC présente de multiples avantages vis-à-vis des autres techniques de séparation comme par exemple l'extraction liquide-liquide. En effet, l'électrophorèse capillaire possède une résolution très élevée (plusieurs centaines de milliers de plateaux théoriques) ce qui permet une séparation très efficace des différents complexes présents dans les milieux étudiés. De plus, l'absence de phase solide évite tout transfert de matière entre les deux phases et préserve donc la spéciation. Enfin, la rapidité d'analyse ainsi que la faible quantité d'échantillon nécessaire autorise l'étude de la spéciation de certains actinides sans avoir à manipuler les échantillons dans des enceintes confinées.

L'association entre l'électrophorèse capillaire et la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (ICP-MS) grâce aux interfaces de couplage est apparue dans les années 90 avec les travaux d'Olesik [1]. Elle permet de travailler à des concentrations très faibles en éléments actinide ( $10^{-10}$  M) et d'étudier leur comportement à l'échelle des ultra-traces en raison de la haute sensibilité des détecteurs multi-élémentaires de l'ICP-MS. Dans ce domaine de concentrations, les réactions de dismutation et la formation de complexes polynucléaires sont presque inexistantes du fait des très lentes vitesses de réaction ce qui, conjugué aux avantages de l'EC, permet une analyse de la spéciation des actinides.

Cependant, l'EC et l'ICP-MS fonctionnent différemment et requièrent donc une interface de couplage. Tout d'abord, les débits de fonctionnement des deux appareils diffèrent de manière significative ( $\text{sub } \mu\text{L. min}^{-1}$  pour l'EC et  $\text{mL. min}^{-1}$  pour l'ICP-MS). Il faut donc mettre au point une interface adaptant le débit de sortie de l'EC au débit de nébulisation de l'ICP-MS. De plus, il est nécessaire d'assurer la continuité électrique au sein de l'ensemble du capillaire jusqu'au nébuliseur afin de préserver le champ électrique nécessaire à la séparation électrophorétique. Ces contraintes ont engendré l'apparition tardive des interfaces commerciales vers les années 2000.

## 2.2. L'électrophorèse capillaire

Dans le cadre de ces travaux, une électrophorèse capillaire PA 800 plus, Beckman Coulter, Brea, Californie, USA a été utilisée (**Figure 9**).



Figure 9. Représentation de l'électrophorèse capillaire PA 800 plus (Beckman Coulter).

### 2.2.1. Principe

L'électrophorèse correspond à la migration d'espèces chargées dans un milieu parcouru par un courant électrique. Par application d'une différence de potentiel aux extrémités d'un capillaire plongeant dans une solution conductrice appelée électrolyte, il est possible de séparer des ions en fonction de leur vitesse de migration. Cette vitesse  $v$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est proportionnelle au champ électrique  $E$  ( $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) appliqué au sein du capillaire :

$$v = \mu \times E \quad (9)$$

où  $\mu$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est la mobilité électrophorétique de l'ion concerné.

La mobilité électrophorétique d'un ion est constante dans un milieu donné et dépend de deux forces opposées qui régissent le mouvement de l'ion en solution. La force électrostatique résultant de l'application d'un champ électrique à un ion chargé est :

$$F = z_i \times e \times E \quad (10)$$

où  $z_i$  est la charge de l'ion et  $e$  la charge élémentaire ( $e = 1.6021892 \times 10^{-19}$  C).

La force de frottement est, quant à elle, proportionnelle à la viscosité dynamique du milieu (Pa.s), à la vitesse de migration de l'ion  $v$  et à son rayon hydrodynamique  $r$  (cm). Cette force

entraînant un ralentissement de l'espèce chargée dans l'électrolyte est donnée par la loi de Stokes. Elle est définie pour un ion sphérique selon :

$$F = 6\pi \times \eta \times r \times v \quad (11)$$

La résultante de ces deux forces s'annule presque instantanément de sorte que :

$$z_i \times e \times E = 6\pi \times \eta \times r \times v \quad (12)$$

Ainsi, en combinant les équations (9) et (12), la mobilité électrophorétique constante d'un ion dans un milieu donné s'exprime :

$$\mu = \frac{z_i \times e}{6\pi \times \eta \times r} \quad (13)$$

De cette relation, nous en déduisons que plus un ion est chargé et plus il est rapide. De la même façon, pour des ions de même charge, l'ion le plus volumineux sera également le plus lent. Ces affirmations ne prennent cependant pas en compte les interactions entre les ions et ne sont vraies qu'à dilution infinie. De nombreux paramètres comme la température et la force ionique influencent la mobilité des espèces chargées et nécessitent d'être pris en compte pour une meilleure compréhension des phénomènes observés.

La mesure de la vitesse de migration d'une espèce  $v_i$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est réalisée entre le point d'injection et celui de détection. La distance entre ces deux points est notée  $l$  (cm) et le temps de migration de l'espèce entre ces deux points est noté  $t_i$  (s) :

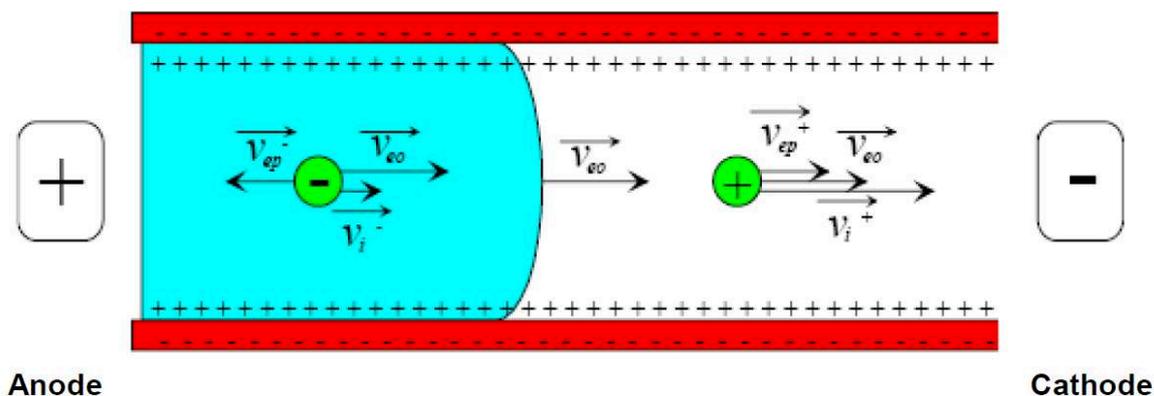
$$v_i = \frac{l}{t_i} \quad (14)$$

Cette vitesse s'exprime comme la somme de deux vitesses que sont la vitesse électroosmotique  $v_{eo}$  qui traduit la vitesse de l'électrolyte au sein du capillaire et la vitesse électrophorétique  $v_{ep}$  qui est la vitesse de migration de l'ion étudié :

$$\vec{v}_i = \vec{v}_{eo} + \vec{v}_{ep} \quad (15)$$

Le vecteur vitesse électroosmotique pour un capillaire en silice est toujours dirigé vers la cathode. Le vecteur vitesse électrophorétique est dirigé vers l'électrode de signe opposé à celui de

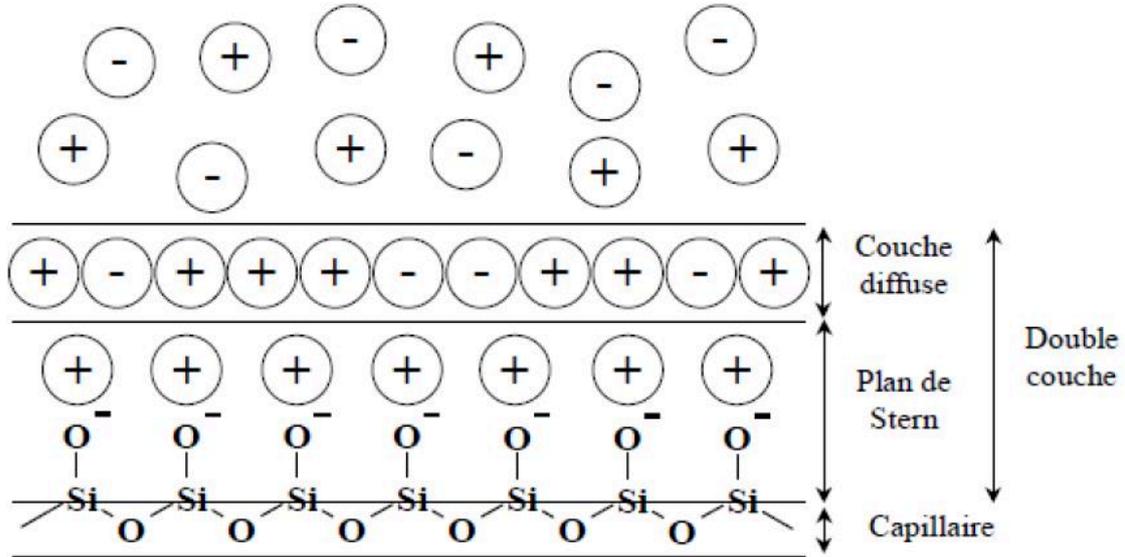
l'ion considéré. Il est donc possible que les deux vecteurs vitesse soient de sens opposés. Toutefois, le vecteur vitesse électroosmotique étant généralement plus grand que le vecteur vitesse électrophorétique, la migration des ions se fait majoritairement dans le sens du flux électroosmotique [2] (**Figure 10**).



**Figure 10.** Représentation du mouvement des ions en solution au sein d'un capillaire sous l'effet d'un champ électrique [3].

### 2.2.2. Mobilités électroosmotique et électrophorétique

Le flux électroosmotique correspond au transport de molécules de solvant à travers le capillaire en raison de la présence d'une double couche électrique à l'interface solide-liquide (**Figure 11**). Cette interface est composée de la paroi du capillaire, partie solide chargée négativement (groupements silanols) et d'une partie liquide composée de la couche de Stern, laquelle est chargée positivement et liée à la phase solide et d'une couche de diffusion qui, du fait d'un excédent de cations, va migrer vers la cathode. En effet, l'application d'un champ électrique  $\vec{E}$  parallèlement à cette interface va engendrer le mouvement des charges excédentaires qui entraîneront les molécules de solvant.



**Figure 11.** Schéma détaillé de l'interface solide-liquide au sein d'un capillaire [4].

L'écoulement de vitesse linéaire  $\vec{v}_{eo}$ , proportionnel à  $\vec{E}$  s'exprime suivant la loi de Helmholtz-Smoluchowski [5] :

$$\vec{v}_{eo} = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \times \zeta}{\eta} \vec{E} \quad (16)$$

où  $\varepsilon_r \varepsilon_0$  est la constante diélectrique du milieu ( $C^2 \cdot J^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),  $\eta$  la viscosité dynamique du solvant et  $\zeta$  le potentiel zêta (V). Le potentiel zêta est directement lié à la densité surfacique de charge  $\sigma$  et à l'épaisseur de la double couche électrique  $\delta$  (longueur de Debye) par la relation :

$$\zeta = \frac{\delta \times \sigma}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (17)$$

ce qui revient à exprimer la vitesse  $\vec{v}_{eo}$  et l'écoulement électroosmotique  $\mu_{eo}$  ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ ):

$$\vec{v}_{eo} = -\frac{\delta \times \sigma}{\eta} \vec{E} = \mu_{eo} \times \vec{E} \quad (18)$$

L'écoulement électroosmotique est donc proportionnel à la densité surfacique de charge et est dirigé par le sens du champ électrique lorsque le capillaire est porteur de charges négatives ( $\sigma < 0$ ) et le sens opposé lorsque  $\sigma$  est positif. La vitesse électroosmotique  $v_{eo}$  est calculée grâce au temps de migration  $t_{eo}$  (s) que met un traceur moléculaire neutre (acétone, éthanol, eau, ...) pour parcourir la longueur  $l$  (cm) entre le point d'injection et le détecteur selon la relation (14).

Toute espèce chargée en solution soumise à un champ électrique se déplace avec une vitesse linéaire  $\vec{v}_{ep}$  selon :

$$\vec{v}_{ep} = \mu_{ep} \times \vec{E} \quad (19)$$

où  $\mu_{ep}$  est la mobilité électrophorétique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) de l'espèce concernée. Ce type de transport appelé électromigration s'effectue dans le sens du vecteur champ électrique pour les cations et dans le sens inverse pour les anions. Les caractéristiques des espèces qui influent majoritairement la mobilité électrophorétique sont leur charge et leur taille. D'autres paramètres influencent également  $\mu_{ep}$  comme par exemple le pH, la présence de complexant, la force ionique et la nature du solvant. La température présente également un effet très prononcé sur la mobilité électrophorétique (augmentation d'environ 2% par degré) [6].

En prenant en compte les équations (14), (15), (18) et (19), le temps de migration  $t_i$  d'une espèce chargée  $i$  peut s'exprimer de la manière suivante :

$$t_i = \frac{l}{(\mu_{ep} + \mu_{eo}) \times E} \quad (20)$$

Dans le cas d'une séparation effectuée avec un capillaire de longueur  $L$  (cm) à une tension (V), le temps de migration,  $t_i$ , s'écrit :

$$t_i = \frac{l \times L}{(\mu_{ep} + \mu_{eo}) \times V} \quad (21)$$

Une espèce neutre, quant à elle, possède un temps de migration correspondant au simple transport par électroosmose :

$$t_{eo} = \frac{l \times L}{\mu_{eo} \times V} \quad (22)$$

A partir des relations (21) et (22) il est alors possible de déterminer expérimentalement les mobilités électrophorétiques des espèces en solution :

$$\mu_{ep} = \frac{l \times L}{V} \left( \frac{1}{t_i} - \frac{1}{t_{eo}} \right) \quad (23)$$

Cependant, et dans le cas de formes chimiques multiples  $j$  pour une même espèce  $i$ , il est nécessaire de prendre en compte les mobilité électrophorétiques de chaque forme  $j$  et les coefficients de dissociation  $\alpha$  de l'espèce  $i$  sous la forme  $j$ . Une mobilité globale  $\mu_g$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est alors calculée selon l'équation suivante :

$$\mu_g = \sum_j (\alpha_j \times \mu_j) \quad (24)$$

### 2.2.3. Effet de la force ionique sur la mobilité

La théorie de Debye-Hückel-Onsager [7, 8] décrit une dépendance entre la mobilité et la force ionique de l'électrolyte lorsque seulement deux espèces d'ions sont présentes à des concentrations inférieures ou égales à  $10^{-2}$  M. Cependant, cette théorie ne s'applique que dans très peu de situations. La variation des mobilités devient très difficile en dehors de ces conditions et il est nécessaire d'étendre le domaine de correction de force ionique. Afin de répondre à ce besoin, Onsager et Fuoss [9] ont développé une théorie qui décrit le comportement de  $n$  ions entre eux. L'équation Onsager-Fuoss obtenue par cette théorie relie directement la mobilité électrophorétique à la force ionique et à la nature des ions en présence pour une force ionique inférieure à 0,1 M :

$$\mu = \mu_0 - \left( \frac{e^3}{12\pi} \sqrt{\frac{\mathcal{N}}{(\varepsilon kT)^3}} \times z\mu_0 \sum_{n=0}^{\infty} C_n R^{(n)} + \frac{e^2}{6\pi\eta} \sqrt{\frac{\mathcal{N}}{\varepsilon kT}} |z| \right) \frac{\sqrt{I}}{1 + \frac{Ba}{\sqrt{2}} \sqrt{I}} \quad (25)$$

où  $\mu_0$  est la mobilité électrophorétique absolue de l'ion  $i$  à dilution infinie,  $\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro ( $\mathcal{N} = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  la permittivité de la solution,  $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1,380662 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $\sum_{n=0}^{\infty} C_n R^{(n)}$  la contribution de tous les autres ions au freinage électrostatique de l'ion considéré,  $I$  la force ionique et  $\frac{Ba}{\sqrt{2}}$  un paramètre ajustable généralement pris égal à 1,5. Cependant, l'influence d'un ion sur la mobilité de l'ion  $i$  est notable uniquement lorsque la concentration de cet ion est supérieure à 1% de la concentration de l'ion  $i$ .

### 2.2.4. Effet de la température sur la mobilité

La température est un paramètre omniprésent dans l'équation (25), directement et à travers d'autres paramètres (tels que  $\mu_0$ ,  $\eta$  et  $\varepsilon$ ). Il est sans doute le paramètre primordial à contrôler en électrophorèse capillaire car il influence à la fois les propriétés physiques des solvants et les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés.

L'application d'un champ électrique au sein d'un capillaire rempli d'électrolyte conducteur entraîne inévitablement une élévation de la température au sein de ce capillaire. Afin de pallier cet

effet indésirable, les électrophorèses capillaires sont équipées d'un système de refroidissement qui limite l'augmentation de la température. Il est donc indispensable de pouvoir évaluer avec précision la température réelle au sein du capillaire. Pour cela, Grossman et Colburn [10] ont développé une méthode permettant d'évaluer le profil de température et l'évolution de cette dernière à l'intérieur du capillaire. Cette méthode revient à résoudre l'équation de la balance d'énergie induite par le principe de conservation de l'énergie. Cette équation simplifiée établit que la quantité d'énergie accumulée au sein d'un volume connu est égale à la différence des flux d'énergie thermique entrant et sortant. En considérant une tranche de capillaire cylindrique cela revient à écrire :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r q_r) = S_e \quad (26)$$

où  $q_r$  ( $W \cdot m^{-2}$ ) représente le flux d'énergie à la position radiale  $r$  (m) et  $S_e$  est la puissance générée par unité de volume ( $W \cdot m^{-3}$ ). Dans le cas de l'effet Joule engendré par la séparation électrophorétique,  $S_e$  est proportionnel à la densité de courant  $I$  ( $A \cdot m^{-2}$ ) et à la conductivité électrique de l'électrolyte  $k_e$  ( $S \cdot m^{-1}$ ) :

$$S_e = \frac{I^2}{k_e} \quad (27)$$

Grossman et Colburn ont également montré que  $k_e$  pouvait être considéré constant au sein du capillaire. Par intégration de l'équation (26) et en supposant que le flux d'énergie ne peut être infini au centre du capillaire,  $q_r$  s'exprime comme suit :

$$q_r = \frac{S_e \times r}{2} \quad (28)$$

ce qui se traduit par une augmentation linéaire du flux de chaleur avec  $r$ . Afin d'exprimer  $q_r$  en fonction de la température (K), une transformation de Fourier est réalisée sur la conduction de chaleur :

$$q_r = -k_b \frac{dT}{dr} \quad (29)$$

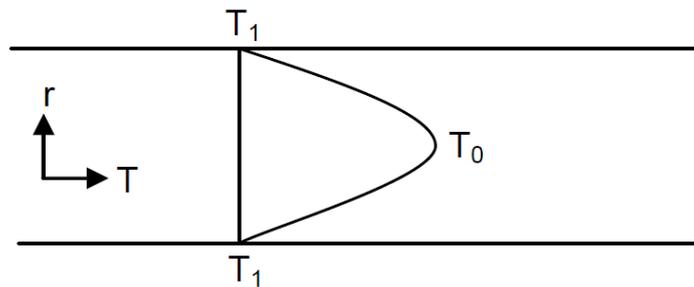
où  $k_b$  ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) représente la conductivité thermique de l'électrolyte. En combinant les relations (28) et (29), il est alors possible de relier la température  $T_r$  à la position radiale  $r$  et la température  $T_1$  au niveau de la paroi interne du capillaire :

$$T_r - T_1 = \frac{S_e \times R_1^2}{4k_b} \left( 1 - \left( \frac{r}{R_1} \right)^2 \right) \quad (30)$$

Au centre du capillaire, la position radiale étant nulle ( $r = 0$ ), le gradient de température entre la paroi interne du capillaire et le centre de ce dernier s'écrit :

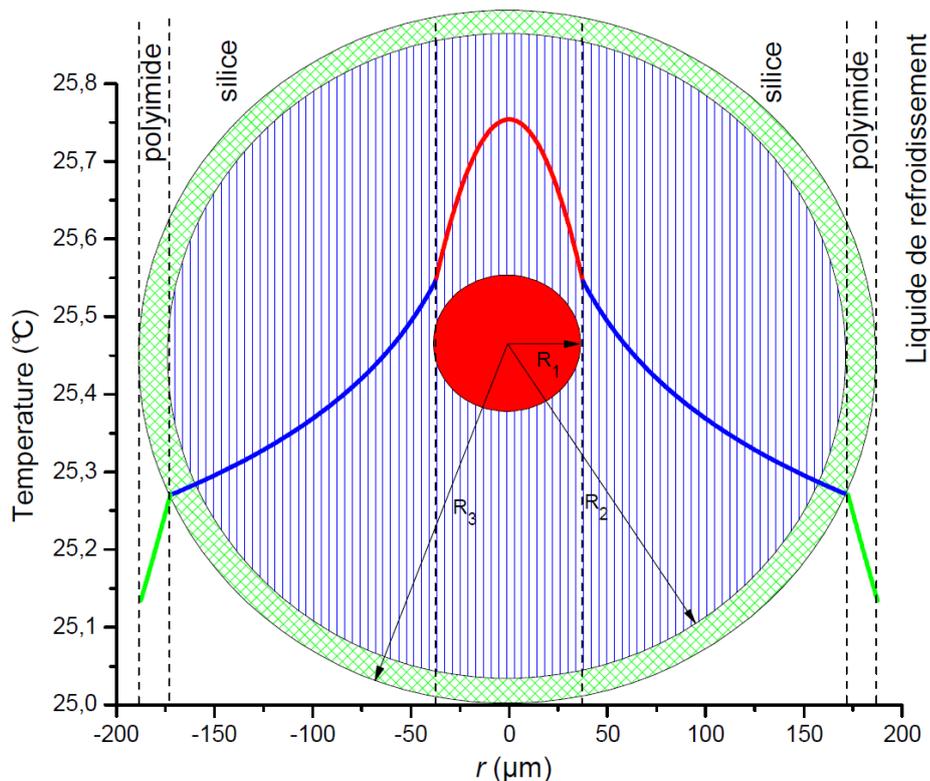
$$T_0 - T_1 = \frac{S_e \times R_1^2}{4k_b} \quad (31)$$

Nous obtenons ainsi un profil parabolique de la température au sein de l'électrolyte parcourant le capillaire (**Figure 12**). Cependant, ce simple modèle ne permet pas d'estimer précisément la température à l'intérieur du capillaire à partir de la température de consigne puisque d'autres couches de matériaux interfèrent.



**Figure 12.** Représentation du profil de température au sein de l'électrolyte parcourant le capillaire [3].

Ainsi, il est nécessaire d'évaluer la capacité thermique de chaque partie du capillaire. Durant ces travaux, les capillaires utilisés sont composés de deux matériaux : la silice fondue et le polyimide. La **Figure 13** représente une coupe du capillaire avec le profil de température et permet de distinguer les quatre couches en jeu pour la compréhension de l'élévation de température : la partie creuse du capillaire dans laquelle circule l'électrolyte (10 – 50  $\mu\text{m}$  de rayon), la silice greffée (122,5 – 162,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), le polyimide (15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) et le liquide de refroidissement qui enveloppe le capillaire.



**Figure 13.** Schéma de coupe d'un capillaire et le profil de température interne pour une solution de perchlorate de sodium à 0,20 M lors d'une séparation électrophorétique de 7 kV à 25 °C [3].

L'élévation de température entre la paroi externe du capillaire et son centre se détermine en sommant les différences de température aux extrémités de chaque zone :  $T_0 - T_1$  ( $R_1$ ) entre le centre du capillaire et la paroi interne,  $T_1 - T_2$  ( $R_2$ ) entre les extrémités de la couche de silice,  $T_2 - T_3$  ( $R_3$ ) entre les extrémités de la couche de polyimide et  $T_3 - T_a$  entre la paroi externe et le liquide de refroidissement. Par intégration de l'équation (26) et de la même manière que pour la partie creuse du capillaire (30), la différence de température au sein de la silice s'écrit :

$$T_2 - T_1 = \frac{S_e \times R_1^2}{2k_s} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \quad (32)$$

où  $k_s$  est la conductivité thermique de la silice. La différence de température aux extrémités de la couche de polyimide s'écrit :

$$T_3 - T_2 = \frac{S_e \times R_1^2}{2k_p} \ln\left(\frac{R_3}{R_2}\right) \quad (33)$$

où  $k_p$  est la conductivité thermique du polyimide.

En considérant que la puissance thermique générée au sein du capillaire se disperse uniformément au niveau de l'interface capillaire – liquide de refroidissement, la différence de température s'exprime alors :

$$T_a - T_3 = \frac{S_e \times R_1^2}{2R_3 \times h} \quad (34)$$

où  $h$  ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) représente le coefficient de transfert de chaleur du liquide de refroidissement. De la somme de toutes ces composantes résulte la différence de température entre le centre et l'extérieur du capillaire :

$$T_0 - T_a = \frac{S_e \times R_1^2}{2} \left( \frac{1}{2k_b} + \frac{1}{k_s} \ln \frac{R_2}{R_1} + \frac{1}{k_p} \ln \frac{R_3}{R_2} + \frac{1}{R_3 \times h} \right) \quad (35)$$

L'électrolyte étant majoritairement constitué d'eau, sa conductivité thermique peut être considérée équivalente à celle de l'eau pour une température inférieure à 100 °C :

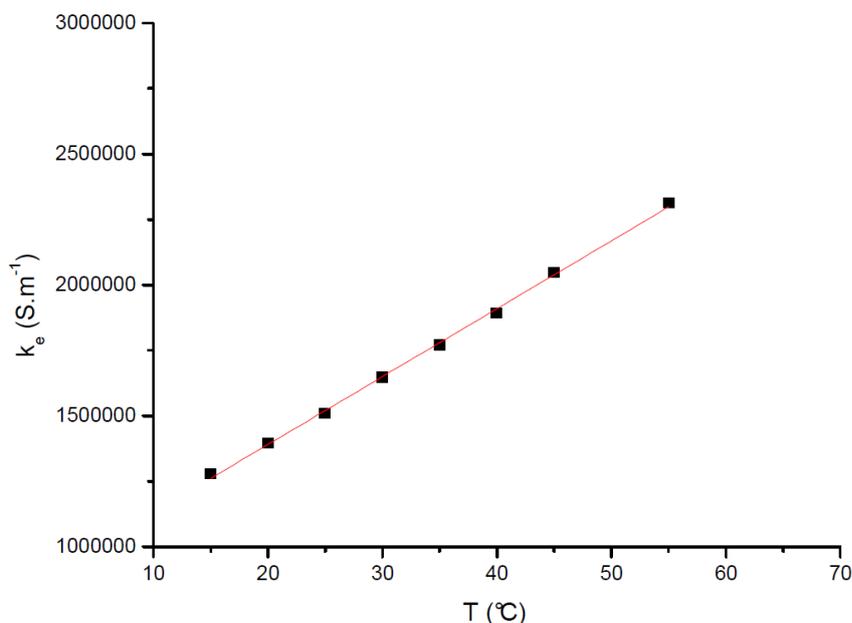
$$k_b = k_{eau} = 0,5605 + 1,998 \times 10^{-3} T - 7,765 \times 10^{-6} T^2 \quad (36)$$

A 25 °C, la valeur de  $k_b$  est de l'ordre de 0,615  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  tandis que les conductivités thermiques de la silice et du polyimide sont estimées respectivement à  $k_s = 1,50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $k_p = 0,155 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [10]. Pour effectuer le calcul de la puissance générée par unité de volume  $S_e$ , il est nécessaire de connaître la conductivité électrique de l'électrolyte  $k_e$  qui s'exprime selon :

$$k_e = \frac{L \times i}{S \times V} \quad (37)$$

où  $L$  est la longueur totale du capillaire,  $i$  est l'intensité du courant parcourant le capillaire (A),  $S$  est l'aire de la section du capillaire ( $\text{m}^2$ ) et  $V$  est la tension appliquée lors de la séparation (V). Cependant, cette relation ne prend pas en compte l'effet Joule induit par la circulation du courant au sein du capillaire. Afin d'obtenir une valeur de  $k_e$  faisant abstraction de l'effet Joule, la conductivité électrique de l'électrolyte a été déterminée à différentes températures pour des tensions suffisamment faibles pour ignorer les apports thermiques qu'elles engendrent. Une régression linéaire de  $k_e$  en fonction de la température permet de corriger sa valeur par itération jusqu'à obtenir une valeur constante pour  $T_0 - T_a$  (Figure 14). Dans l'équation (35), le terme qui régit l'élévation de température au sein du capillaire est celui faisant intervenir le coefficient de transfert de chaleur de l'environnement extérieur du capillaire  $h$ . Pour le système EC-ICP-MS, ce paramètre est

de l'ordre de  $1180 \pm 88 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  [12]. Lors de ces travaux de thèse, le gradient de température à l'intérieur du capillaire n'a jamais excédé  $0,3 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des élévations globales toujours inférieures à  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

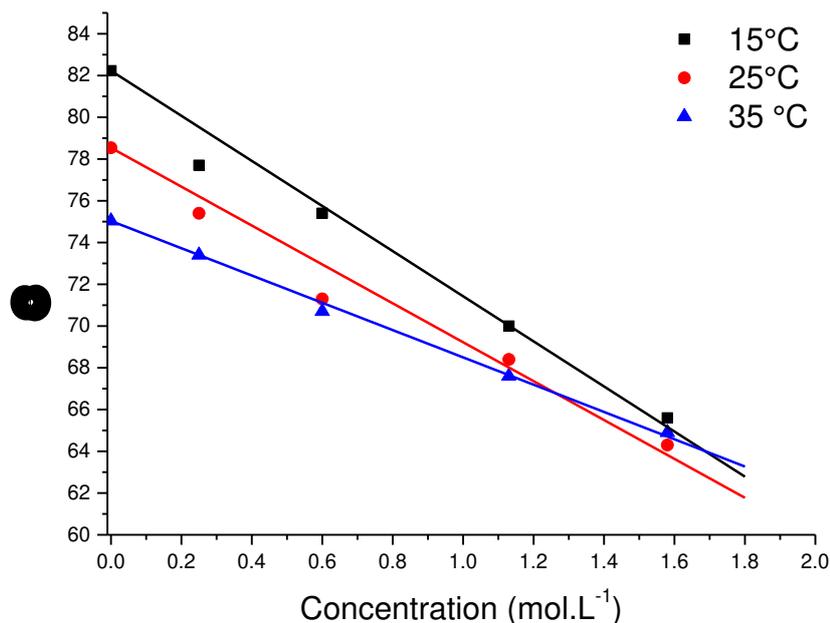


**Figure 14.** Variation de la conductivité électrique d'un électrolyte de perchlorate de sodium présent à la concentration de 0,20 M en fonction de la température.

La permittivité relative  $\varepsilon$  d'une solution, ici un électrolyte, différente de celle de référence ( $\varepsilon_{vide} = 1$ ) diminue les interactions coulombiennes entre les ions en présence d'un facteur  $\varepsilon$ . La mobilité électrophorétique étant impactée par la présence d'autres ions en solution, il est important d'estimer la contribution de la permittivité dans l'équation (25). Cependant, peu de données expérimentales existent concernant la permittivité dite statique. Des travaux réalisés par Lileev et Lyashchenko sur le perchlorate d'ammonium ont permis d'évaluer la variation de la permittivité d'une solution de ce sel en fonction de sa concentration et de la température (Figure 15) [13]. Plus récemment, une étude systématique des données pour chaque ion à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a été proposée par Marcus pour calculer la permittivité d'une solution en fonction de la concentration en sel de cette dernière [14]. Une relation linéaire prenant en compte la permittivité de l'eau  $\varepsilon_{eau} = 78,54$  et la concentration en sel de la solution  $C$  ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) pour ( $0 < C < 1$ ) permet de calculer la permittivité relative d'une solution :

$$\varepsilon = \varepsilon_{eau} - \delta C \quad (38)$$

où  $\delta = \delta_+ + \delta_-$  (aussi noté  $\delta_{+/-}$ ) représente la contribution somme du cation et de l'anion.



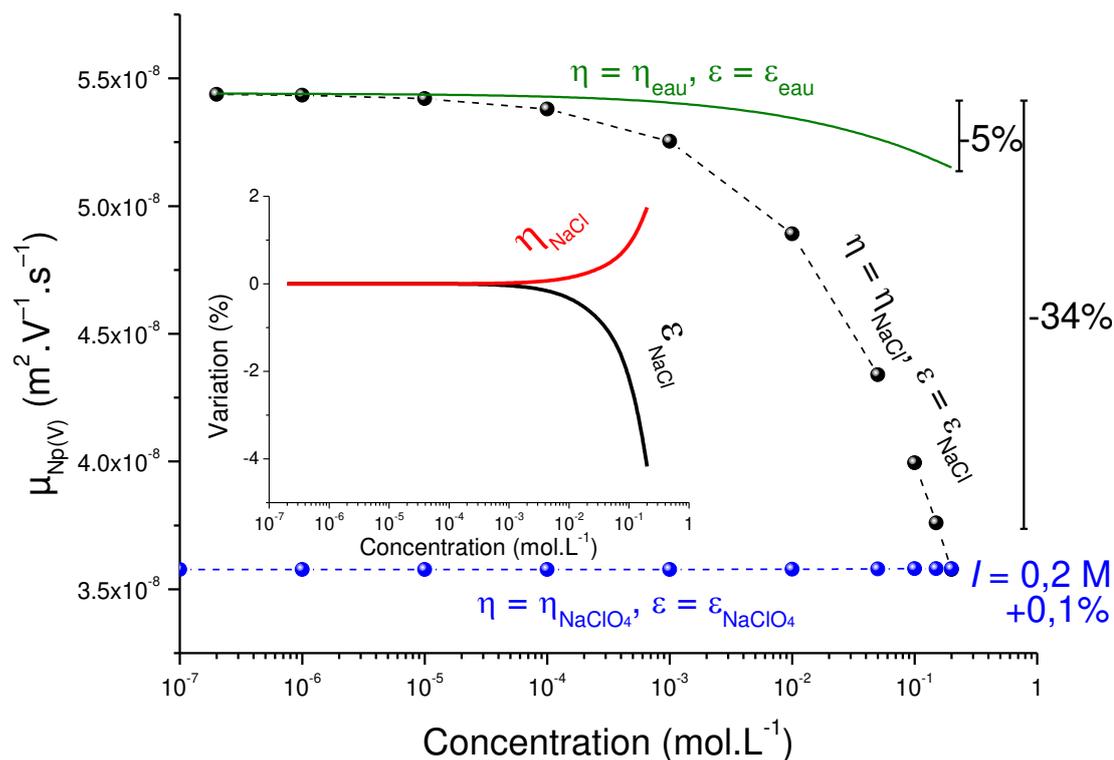
**Figure 15.** Variation de la permittivité statique d'une solution de perchlorate d'ammonium à différentes concentrations et températures [13].

Concernant les travaux sur le perchlorate d'ammonium et l'eau réalisés par Lileev et al, il a été montré une diminution de la permittivité d'environ 0,5% par degré. D'après l'équation (38), la nature du sel en solution joue un rôle important dans la variation de la permittivité puisque selon les données obtenues par Marcus [14] la pente  $-\delta$  est de  $-9$  pour le perchlorate d'ammonium ( $\delta_{NH_4Cl} = \delta_{NH_4^+} + \delta_{Cl^-}$ ) et de  $-22$  pour le chlorure de calcium ( $\delta_{CaCl_2} = \delta_{Ca^{2+}} + \delta_{Cl^-}$ ). Ainsi, la permittivité de  $CaCl_2$  diminuera deux fois plus rapidement que celle de  $NH_4Cl$ . Il est également important de préciser que dans le cas des analyses en électrophorèse capillaire, la force ionique utilisée est généralement de l'ordre de 1 à 100 mM ce qui induit, pour  $NaClO_4$  par exemple, une variation de l'ordre de 2% de la permittivité. Cette variation va engendrer une légère accélération de la mobilité qui demeure négligeable par rapport à l'effet de la viscosité.

### 2.2.5. Effet de la viscosité sur la mobilité

Après la température, la viscosité constitue le paramètre le plus influant sur les valeurs de mobilités électrophorétiques. En effet, à température identique, une augmentation de la viscosité de 2% entraîne une diminution de la mobilité de 34% pour une solution de chlorure de sodium entre 0 et 0,2 M (Figure 16). La Figure 16 montre également que la nature de l'électrolyte n'affecte pas la mobilité s'il est majoritaire et que sa concentration est constante. Il apparaît donc judicieux de fixer la concentration du sel de fond pour que ce dernier impose sa permittivité et sa viscosité de sorte

que les variations de mobilité ne puissent être imputées à une modification de la composition de l'électrolyte lors de la séparation électrophorétique.



**Figure 16.** Effets de la permittivité et de la viscosité sur la mobilité de Np(V) en milieu NaCl à différentes concentrations et à 25 °C [11]. La variation théorique de la mobilité de Np(V) en milieu NaCl est représentée en noir avec  $\epsilon_{\text{NaCl}} = 78,54 - 12 \times C_{\text{NaCl}}$  et  $\eta_{\text{NaCl}}$  (Tableau 5) [15]. La variation théorique de la mobilité de Np(V) en milieu NaClO<sub>4</sub> est représentée en bleu avec  $\eta_{\text{NaClO}_4} = 78,54 - 17 \times C_{\text{NaClO}_4}$  et  $\eta_{\text{NaClO}_4}$  (Tableau 5) [16]. La variation théorique de la mobilité de Np(V) dans l'eau pure est représentée en vert.

Pour des expériences durant lesquelles l'électrolyte utilisé reste inchangé, la variation de viscosité n'a pas d'importance. L'ajout d'un sel de fond en concentration suffisante dans l'électrolyte est donc obligatoire car la variation de la concentration en ligand induit une variation de la viscosité de celui-ci.

**Tableau 5.** Formules de calcul pour la viscosité de solutions de NaCl et de NaClO<sub>4</sub>.

Sel	Equation	Paramètres	Référence
NaCl	$\ln \frac{\eta}{\eta_{\text{eau}}} = Am + BCm^2 + Cm^3$ $A = a_0 + a_1T + a_2T^2$ $B = b_0 + b_1T + b_2T^2$ $C = c_0 + c_1T$	$a_0 = -0,21319213$ $a_1 = 1,3651589 \cdot 10^{-3}$ $a_2 = -1,2191756 \cdot 10^{-6}$ $b_0 = 0,069161945$ $b_1 = -2,7292263 \cdot 10^{-4}$ $b_2 = 2,0852448 \cdot 10^{-7}$ $c_0 = -2,5988855 \cdot 10^{-3}$ $c_1 = 7,7989227 \cdot 10^{-6}$	[15]
NaClO <sub>4</sub> *	$\eta(25, C) = \eta_{\text{eau}}[1 + a\sqrt{C} + bC + cC^2]$	$a = 0,00702$ $b = 0,0151$ $c = 0,029507$	[16]

m : molalité (kg. mol<sup>-1</sup>) et T : température (K)

\* contrairement à NaCl, il n'a pas été trouvé dans la littérature fait état d'une dépendance en température et en concentration pour ce sel.

### 2.3. L'ICP-MS

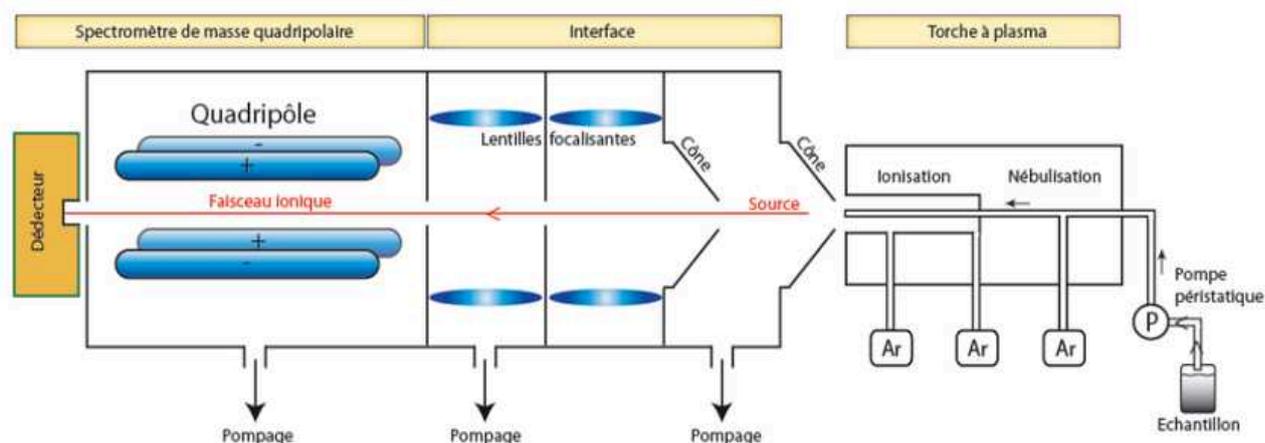
Dans le cadre de ces travaux, un spectromètre de masse à source plasma couplée inductivement (ICP-MS : inductively coupled plasma mass spectrometer) (XSeries II, Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) a été utilisé (**Figure 17**).



**Figure 17.** Représentation de l'ICP-MS XSeries II (Thermo Scientific).

### 2.3.1. Principe

L'ICP-MS est une technique fréquemment utilisée puisqu'elle est relativement simple et rapide d'utilisation. L'instrument est constitué de trois parties principales : la source d'ionisation (plasma), l'interface (cônes et lentilles) et le spectromètre de masse (quadripôle et détecteur). La **Figure 18** ci-dessous présente schématiquement les différentes parties d'un ICP-MS.



**Figure 18.** Schéma de fonctionnement hors couplage d'un ICP-MS [17].

L'échantillon en solution est aspiré jusqu'au nébuliseur afin d'être transformé en aérosol composé de microgouttelettes au moyen d'un gaz inerte : l'argon. Ces gouttelettes sont transportées par ce même gaz au travers de la chambre de nébulisation dont le rôle est de filtrer les gouttelettes selon leur taille afin de ne laisser passer que les plus fines. Lorsque l'aérosol atteint la torche à plasma dont la température avoisine les 7000 °C, le solvant est très rapidement évaporé et les éléments d'intérêt sont atomisés puis ionisés.

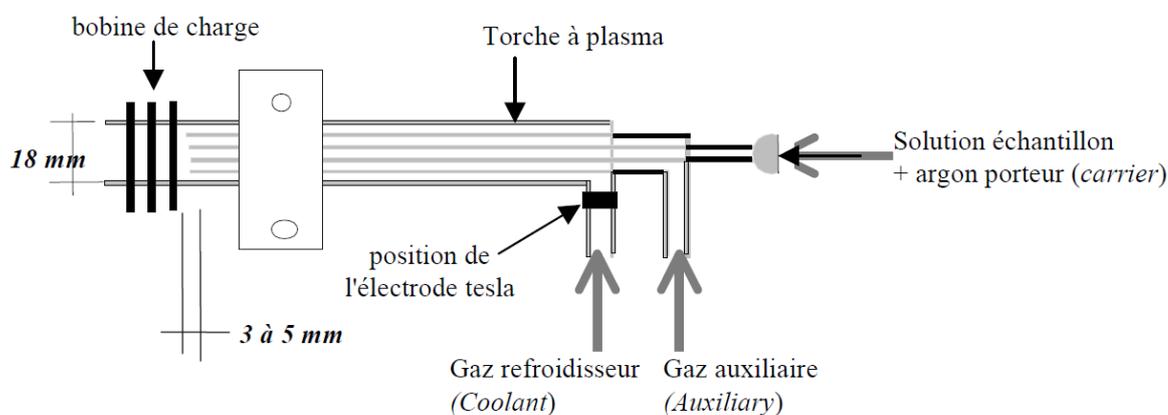
L'interface composée de deux cônes (cône d'échantillonnage et cône d'écrêtage) et d'une série de lentilles électromagnétiques permet dans un premier temps d'extraire les ions des particules non-ionisées puis de les accélérer et enfin de les focaliser jusqu'au séparateur de masse. Le rôle de ce dernier est de sélectionner les éléments désirés en fonction du rapport  $m/z$  afin d'être détectés et quantifiés en aval du système par un multiplicateur d'électrons.

### 2.3.2. La source d'ionisation

Les ions introduits dans le spectromètre de masse de l'appareil sont issus du plasma généré par couplage inductif. Ce dernier est généré à l'aide de la combinaison de trois parties essentielles au fonctionnement de la source d'ionisation : le générateur radio-fréquence (RF), la bobine de charge et la torche à plasma. Le générateur RF, mis au point par Henry Radio (USA), permet de générer une

puissance de 2000 W à la fréquence normalisée de 27,12 MHz. La fréquence est contrôlée par quartz et la puissance est obtenue en connectant de nombreux étages de commande en série. Le circuit de sortie est accordé afin d'optimiser le rendement dans une charge résistive de 50  $\Omega$ m.

La bobine de charge est positionnée à l'extrémité la plus proche de l'interface d'échantillonnage du plasma. Elle est parcourue par un courant produit par le générateur RF qui entraîne un échauffement nécessitant un refroidissement par eau. Pour démarrer le plasma, des électrons libres produits par une bobine Tesla sont dispersés au sein des flux d'argon afin de dépasser la résistance diélectrique de ce gaz. L'étincelle nécessaire à l'allumage du plasma est produite par une bobine haute tension dans le boîtier torche alimentée par un circuit oscillateur. Le plasma est entretenu par des champs électromagnétiques variables à l'intérieur de la bobine de charge. Ces champs accélèrent les électrons libres présents dans l'argon circulant dans la partie interne de la bobine de charge afin de produire et maintenir le plasma stable. La torche à plasma est positionnée longitudinalement de telle sorte que les performances de cette dernière soient optimales. La **Figure 19** présente schématiquement la position de la torche et celle de la bobine de charge à l'intérieur de l'appareil.



**Figure 19.** Schéma de positionnement des composants de la source d'ionisation de l'ICP-MS [3].

Pour le bon fonctionnement de la torche à plasma, trois flux d'argon distincts sont nécessaires :

- Un flux de nébulisation (*carrier*) qui affecte directement les performances analytiques. En effet, en augmentant le débit du gaz, le temps de présence de l'échantillon dans le plasma est amoindri ce qui induit une perte notable de sensibilité et l'énergie des ions s'accroît ce qui affecte les niveaux des ions interférents. Cependant, pour que la torche à plasma ionise les éléments en solution, il faut que le débit de gaz soit suffisamment important pour produire un aérosol composé de microgouttelettes. L'ionisation est d'autant plus efficace

que les gouttelettes sont fines. Afin d'obtenir des performances optimales, le débit du gaz de nébulisation est maintenu à  $0,80 \text{ L. min}^{-1}$  ;

- Un flux auxiliaire (*auxiliary*) qui permet de stabiliser le plasma et le propager vers l'avant de la torche afin d'éviter une augmentation trop importante de la température au niveau de la torche et risquer de la faire fondre. Le débit du gaz auxiliaire est fixé à  $1 \text{ L. min}^{-1}$  ;
- Un flux de refroidissement (*coolant*) qui empêche l'échauffement du tube externe de la torche. Le débit du gaz de refroidissement est fixé à  $14 \text{ L. min}^{-1}$ .

Un écran en platine est fixé entre la torche à plasma et la bobine de charge afin d'améliorer la sensibilité du signal. Un bonnet de verre est positionné par-dessus cet écran de platine afin de protéger la torche de la haute tension appliquée à l'interface. Les phénomènes se produisant au sein du plasma sont très complexes et conduisent encore aujourd'hui à de nombreux travaux. Malgré tout, cette source d'ionisation est particulièrement efficace car le soluté d'intérêt est très rapidement séparé du solvant puis atomisé et ionisé à plusieurs milliers de degrés. Cela permet l'analyse d'un très grand nombre d'éléments du tableau périodique avec des rendements d'ionisation proche de 100%.

### 2.3.3. L'interface

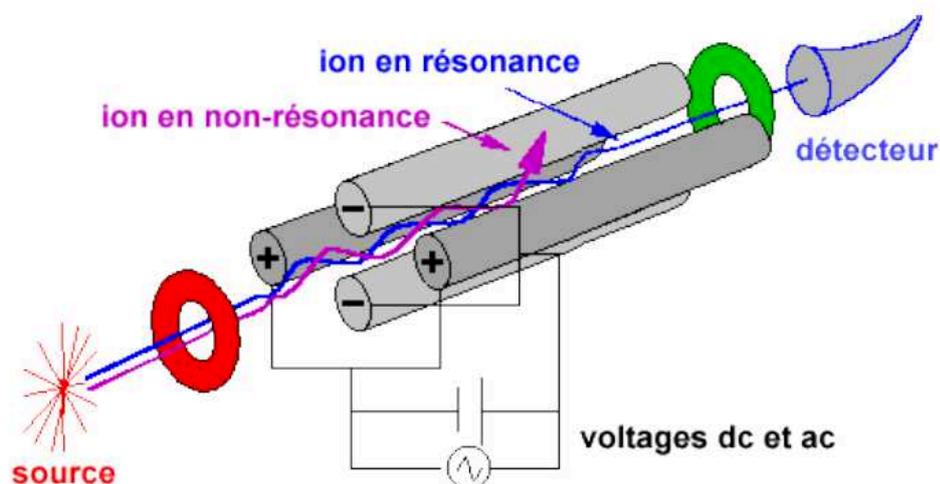
Le rôle de l'interface consiste à transférer les éléments d'intérêt ionisés par le plasma vers les lentilles focalisantes et le quadripôle qui fonctionnent sous un vide poussé de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar. Les ions pénètrent dans l'interface à travers un cône d'échantillonnage possédant en son centre un orifice de 1,1 mm de diamètre et en sortent à travers un cône d'écrêtage doté d'une ouverture de 0,7 mm de diamètre. Ces cônes sont constitués de nickel pur mais doivent être toutefois manipulés avec une grande précaution. Lorsque la flamme du plasma vient lécher l'entrée de l'interface au niveau du cône d'échantillonnage, une couche d'oxyde se forme. Ces oxydes, s'ils sont récupérés, peuvent perturber la qualité du signal. Il est donc primordial de prélever l'échantillon au cœur du plasma. Pour cela, un vide primaire de quelques mbar est initié à l'arrière du cône d'échantillonnage grâce à une pompe primaire. La différence de pression à travers l'orifice du cône d'échantillonnage engendre une détente du plasma entre les deux cônes comme un jet supersonique. Le jet est enfermé par un système d'onde de choc qui isole le plasma au sein de cette chambre de détente. En effet, un front de choc (disque de Mach) se forme derrière l'ouverture du cône d'échantillonnage qui permet d'arrêter le flux de plasma prélevé. Il est impératif que la pointe du cône d'écrêtage ne soit pas trop éloignée de l'orifice du cône d'échantillonnage afin de limiter les pertes d'échantillon par

diffusion excessive dans la chambre de détente. Comme précisé précédemment, l'état mécanique des cônes constitue un point fondamental pour garantir un transport optimal du plasma.

Les lentilles focalisantes permettent de modeler la forme du faisceau d'ions incident. En effet, au-delà du cône d'écrêtage le faisceau d'ions possède un profil circulaire. Cependant, et pour une transmission plus efficace des ions à travers la fente précédant le quadripôle, un profil plan du faisceau ionique est préférable. Le réglage de la tension de ces lentilles ioniques est sensible mais permet d'accroître significativement la quantité d'ions atteignant le spectromètre de masse.

### 2.3.4. Le spectromètre de masse

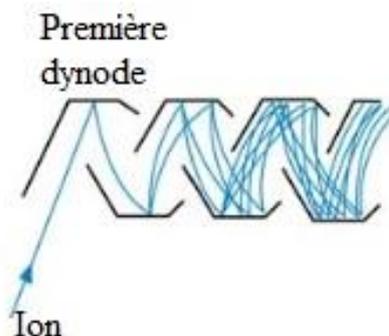
Le spectromètre de masse de l'ICP-MS est composé de deux éléments principaux : le quadripôle et le multiplicateur d'électrons. Le quadripôle est composé de quatre cylindres sous tension eux-mêmes constitués de molybdène et de céramique d'aluminium. Comme le montre la **Figure 20**, les barres opposées sont au même potentiel alors que les voisines sont à des potentiels opposés. En alternant le courant électrique entre les cylindres à une fréquence précise, les ions présentant un rapport  $m/z$  précis entrent en résonance en adoptant une trajectoire stable et sinusoidale puis ils sont sélectivement guidés vers le détecteur. Si le rapport  $m/z$  de l'ion d'intérêt à un potentiel connu n'est pas le bon, il sera déstabilisé et éjecté par collision avec les barreaux du quadripôle.



**Figure 20.** Schéma de fonctionnement d'un quadripôle [18].

Le multiplicateur d'électrons à dynode discontinue est constitué d'un empilement de plaques de dynodes recouvertes d'un métal spécial reliées en alternance avec des couches de résistances épaisses. Le tout est fixé dans un boîtier en céramique et acier inoxydable. Lors de la collision d'un

ion positif sur une dynode parcourue par un courant négatif ou inversement, celle-ci émet plusieurs électrons secondaires qui vont à leur tour rentrer en contact avec la dynode suivante et ainsi de suite jusqu'à atteindre environ  $10^7$  électrons par ion initial (**Figure 21**). Ce système permet d'amplifier de manière importante le signal obtenu à partir d'échantillon de très faible teneur en élément d'intérêt.



**Figure 21.** Schéma de fonctionnement d'un multiplicateur d'électron à dynode discontinue [19].

### 2.3.5. Performances

L'ICP-MS fait partie des techniques d'analyse les plus sensibles et est d'ailleurs couramment utilisé pour l'analyse des éléments à l'échelle des traces voire des ultra-traces. Par exemple, dans le cadre de ces travaux, sa limite de détection en plutonium est de l'ordre de  $10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup>. Concernant la résolution de l'appareil, celle-ci nous importe peu puisque la méthode d'analyse de spéciation par le couplage EC-ICP-MS ne nécessite pas une haute résolution mais plutôt une très haute sensibilité. Nous choisissons donc de réduire au maximum la résolution au profit d'une sensibilité plus élevée.

## 2.4. Le couplage

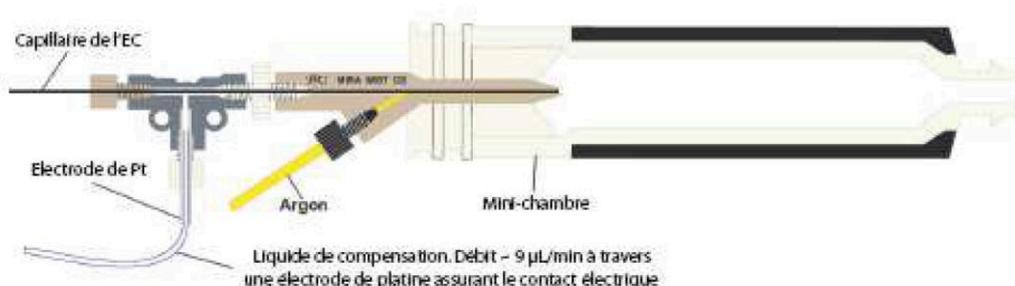
### 2.4.1. L'interface de couplage

Comme cela a été présenté dans l'introduction, le couplage EC-ICP-MS a été développé depuis les travaux d'Olesik [1]. Cette technique fut très tôt appliquée à la spéciation car elle présente l'atout indéniable de combiner la haute sensibilité d'un ICP-MS et la haute résolution de l'électrophorèse capillaire. En effet, Elle permet de travailler à des concentrations très faibles en métaux. Cependant, conserver les avantages intrinsèques des deux appareils engendre quelques complications qui doivent être résolues :

- Il est nécessaire d'adapter le débit de sortie de l'électrophorèse capillaire (100 nL.min<sup>-1</sup>) à celui de l'entrée de l'ICP-MS (10 µL.min<sup>-1</sup>) ;

- Il est nécessaire d'assurer la continuité du circuit électrique entre les extrémités du capillaire lors de la séparation électrophorétique ;
- Il faut limiter au maximum les effets de succion et les volumes morts qui perturbent la résolution des pics des électrophorégrammes.

Burgener Research commercialise depuis 2004 une interface de couplage nommée Mira Mist CE<sup>®</sup>. Dans le cadre des travaux réalisés au cours de ce travail, cette interface présentée sur la **Figure 22** a été utilisée.



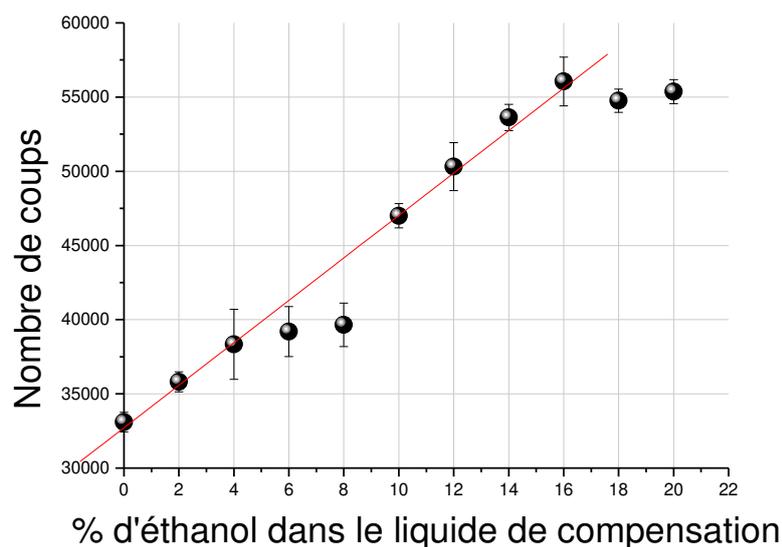
**Figure 22.** Représentation de l'interface commerciale Mira Mist CE<sup>®</sup> (Burgener Research, Mississauga, Ontario, Canada).

Afin de pallier la différence de débits entre l'EC et l'ICP-MS, un liquide de compensation est introduit dans le système au moyen d'un pousse-seringue (Pico Plus, Harvard Apparatus, Holliston, Massachusetts, USA) (**Figure 23**). En effet, de précédents travaux [20] ont montré qu'utiliser un système d'introduction tel que celui-ci augmentait la stabilité du signal et réduisait les risques de bouchage du système. Ainsi, le liquide de compensation est introduit à débit constant ( $9 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) dans le corps en forme de T et en téflon<sup>®</sup> du nébuliseur (**Figure 24**).



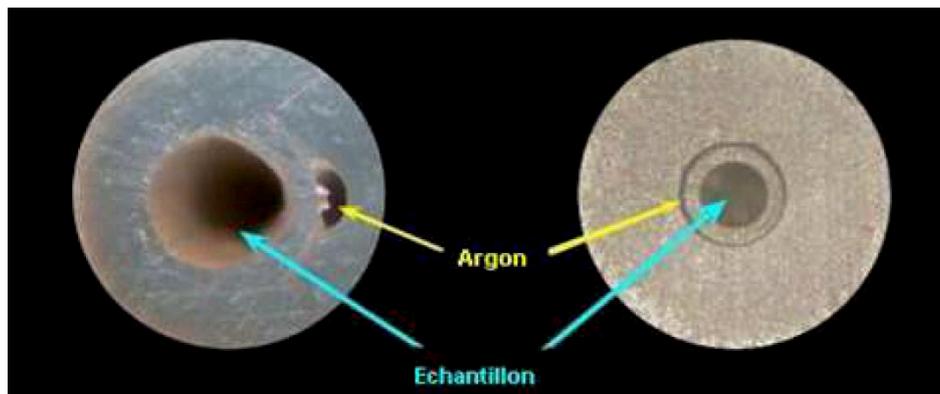
**Figure 23.** Représentation du pousse-seringue Pico Plus (Harvard Apparatus).

L'ajout dans le système d'un liquide de compensation permet également d'assurer la continuité du circuit électrique. En effet, le liquide de compensation circule dans un tuyau en plastique puis passe à travers une électrode en platine avant de pénétrer au cœur du nébuliseur. Cette électrode en platine étant reliée électriquement à l'EC, lorsque le liquide de compensation et la solution en sortie de capillaire se mêlent en amont de la sortie du nébuliseur, la continuité du courant électrique est maintenue. Il est donc nécessaire que l'électrolyte et le liquide de compensation soient tous deux conducteurs. Pour ce faire, le liquide de compensation choisi est composé d'acide nitrique 0,5 M auquel est ajouté de l'éthanol pur à hauteur de 10% en volume. L'acide nitrique possède une bonne conductivité et possède des propriétés nettoyantes, c'est pourquoi il est communément utilisé en ICP-MS. L'ajout d'éthanol permet d'abaisser la tension de surface et ainsi d'augmenter la qualité de la nébulisation en favorisant la formation de gouttelettes plus fines. Au-delà de cette fraction volumique de 10%, des dégradations surviennent, associées à la charge de carbone trop importante apportée par l'éthanol. Par ailleurs, en deçà de 10%, le signal perd en stabilité et la sensibilité diminue (**Figure 24**).



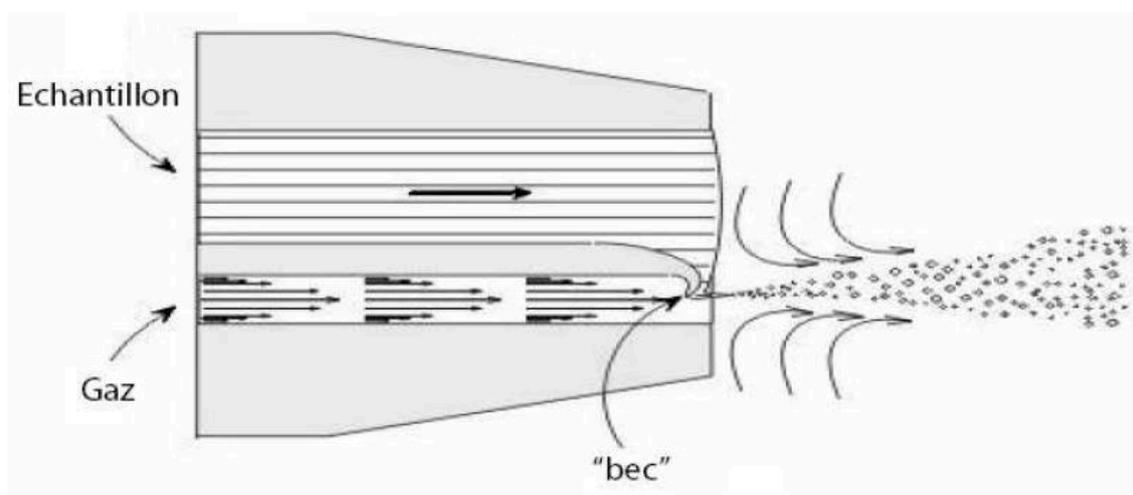
**Figure 24.** Sensibilité en fonction de la proportion d'éthanol au sein du liquide de compensation dans le cas de  $^{238}\text{U}$  [21].

Le choix du nébuliseur est primordial car ce dernier est en charge de la production des gouttelettes dont la taille doit être la plus petite possible. Ces gouttelettes se forment par pulvérisation de la solution au moyen d'un flux d'argon à haute vitesse. Le choix porté sur le Mira Mist CE<sup>®</sup> est dû au principal avantage de ce dernier qui est l'élimination du flux laminaire grâce à un fonctionnement en parallèle. En effet, la plupart des nébuliseurs utilisés pour ce genre de couplages, comme les nébuliseurs PFA (Elemental Scientific, Omaha, Nebraska, USA) ou Meinhard (Glass Expansion, Romainmôtier, Suisse), sont concentriques ce qui implique que l'arrivée d'argon et celle de l'échantillon soient concentriques (**Figure 25**).



**Figure 25.** Nébuliseur parallèle (gauche) et nébuliseur concentrique (droite) à la même échelle (Burgener).

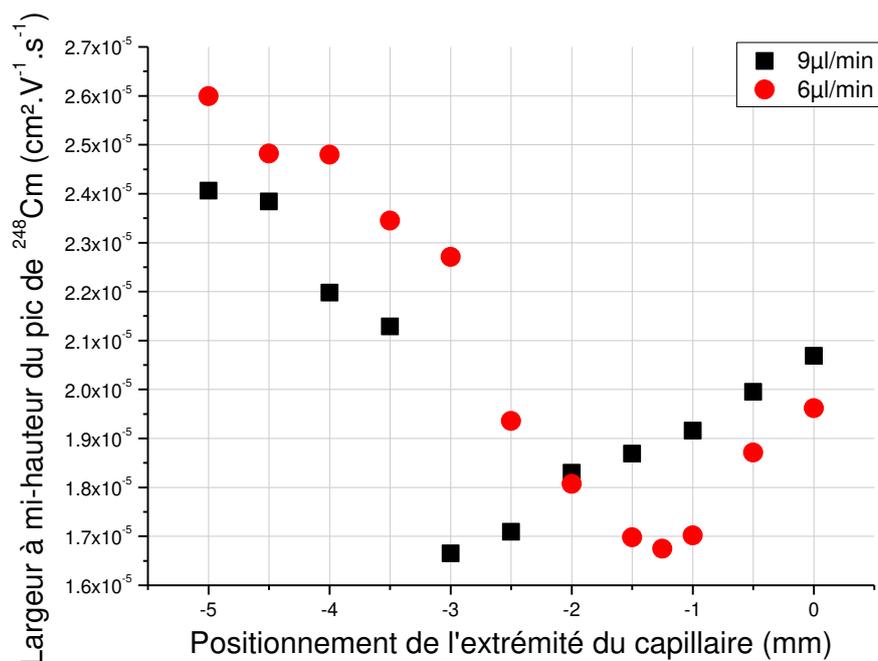
Les nébuliseurs concentriques possèdent une résistance mécanique relativement élevée ce qui facilite leur manipulation et leur utilisation. Cependant, l'arrivée concentrique de l'argon entraîne un effet de succion qui perturbe la résolution des électrophorégrammes. L'avantage des nébuliseurs parallèles réside dans l'arrivée en un point unique parallèlement à l'arrivée de la solution mais ces derniers présentent une fragilité importante à l'extrémité du nébuliseur qui, si elle est abîmée, est rendue irrémédiablement inutilisable (**Figure 26**). Afin d'optimiser le mélange entre le liquide de compensation et la solution contenant l'échantillon, le capillaire est positionné 1 mm en retrait du nez du nébuliseur (**Figure 27**).



**Figure 26.** Schéma de fonctionnement de la pointe d'un nébuliseur parallèle (Burgener).

En effet, de précédents travaux ont montré que cette précaution permettait de limiter le volume mort et assurait une bonne nébulisation [22]. Le débit du liquide de compensation est réglé à

( $9 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) afin de respecter le débit de fonctionnement du nébuliseur Mira Mist<sup>®</sup> et de tirer avantage de la dilution partielle de l'échantillon [23]. Diminuer le débit du liquide de compensation permettrait en effet de réduire la dilution de l'échantillon mais perturberait davantage la nébulisation et engendrerait notamment une perte de stabilité du signal. Afin d'empêcher le bouchage du capillaire, une pression imposée par l'EC est appliquée au sein du capillaire. Cet ajout de pression au système n'entraîne pas de modification des mobilités électrophorétiques mesurées. Dans le cadre de ces travaux, des capillaires de diamètre interne égal à  $50 \mu\text{m}$  ont été utilisés car ils dissipent la chaleur produite par effet Joule plus facilement que les capillaires de diamètre interne plus élevé.



**Figure 27.** Largeur à mi-hauteur du pic d'électrophorégramme de  $^{248}\text{Cm}$  en fonction du débit de liquide de compensation et de la position de l'extrémité du capillaire par rapport au nez du nébuliseur [21].

La chambre de nébulisation utilisée est proposée par le fabricant du nébuliseur Mira Mist<sup>®</sup>. Contrairement aux chambres de nébulisation communément employées en ICP-MS, celle-ci se distingue par l'absence de drain. Du fait du faible débit du nébuliseur, la totalité du mélange échantillon – liquide de compensation est entraîné jusqu'à la torche à plasma. La connexion entre la chambre de nébulisation et la torche de l'ICP-MS est rendue possible au moyen d'un tuyau souple en silicone assurant le transport des microgouttelettes jusqu'à cette dernière.

### 2.4.2. Avantages et inconvénients

Le couplage EC-ICP-MS est une technique qui a bien évolué depuis son élaboration par Olesik [1] notamment au niveau de sa robustesse et sa précision. Ainsi, de nombreuses études de spéciation dont certaines concernant le plutonium dans l'environnement ont vu le jour [24–28]. Cette technique présente malgré tout certains inconvénients. En effet, la tension nécessaire à la séparation électrophorétique peut perturber la spéciation des éléments au sein de l'échantillon. Toutefois, de précédents travaux ont démontré que les perturbations engendrées demeuraient suffisamment faibles par rapport aux incertitudes associées aux données obtenues [4]. Un autre inconvénient de cette technique repose dans l'utilisation de capillaires qui sont généralement, et dans le cadre de ces travaux, composés de silice greffée. En effet, la silice greffée est stable entre pH 3 et 11 [5] mais elle peut engendrer l'adsorption d'une partie de l'analyte. Travailler au-delà de cette gamme de pH reste malgré tout possible en dépit d'une dégradation accélérée de la silice.

## 2.5. Conditions expérimentales

Toutes les solutions utilisées ont été préparées à partir de quantités de solides pesées et dissoutes dans de l'eau distillée à 18,2 M $\Omega$ . cm.

### 2.5.1. Choix de l'électrolyte

Le choix de l'électrolyte est primordial pour le bon déroulement des analyses ainsi que pour leur interprétation. Son rôle est dans un premier temps d'assurer la continuité du courant électrique et dans un second temps de maintenir les mobilités électroosmotique et électrophorétiques constantes. Il faut également que l'électrolyte n'interfère pas dans la spéciation initiale de l'échantillon analysé. Pour les études de spéciation, l'électrolyte le plus communément employé est composé d'un sel de fond inerte de perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ) et du ligand en concentration variable selon les conditions opératoires. D'autres sels de fond comme les ions triflate ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), connus pour leur inertie plus importante que celle des ions perchlorate, peuvent être utilisés. Cependant, leur coefficient d'activité en solution et leurs paramètres de correction de milieu sont méconnus. Pour ces travaux, le perchlorate de sodium a été utilisé.

### 2.5.2. Les solutions tampon-pH

L'ajout d'une solution tampon pH au sein de l'électrolyte est souvent recommandé en électrophorèse capillaire car l'application d'une haute tension engendre l'électrolyse de l'eau et donc des variations de pH. Il est d'ailleurs conseillé, malgré la présence d'un couple tampon pH, de limiter

à une heure l'exposition d'un électrolyte à la haute tension [5]. Dans le cadre de ces travaux de thèse sur la spéciation du plutonium en milieu carbonate, les tampons pH nécessaires à la calibration du potentiomètre et à la stabilité du pH lors de la séparation électrophorétique sont basés sur les couples acide/base des espèces carbonatées en milieu aqueux. Contrairement à des travaux précédents concernant la spéciation du Pu en milieu carbonate [3], aucun tampon de Good, du nom de leur découvreur [29], n'a été utilisé. En effet, lors d'une étude précédente [30], il a été vérifié que le pouvoir tampon de l'acide carbonique était suffisant pour ne pas observer de modification du pH de l'électrolyte après l'électrolyse survenant durant la séparation.

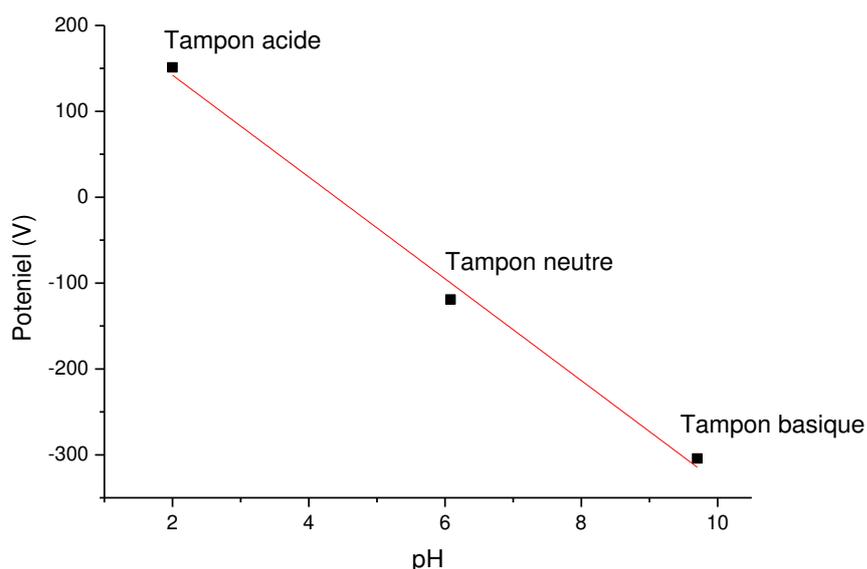
Dans le cadre de cette étude, les tampons carbonates suivants ont été fraîchement préparés et ajustés à la force ionique appliquée dans toutes les études de spéciation selon le procédé suivant :

- Tampon acide<sup>1</sup> : une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 M est mélangée à une quantité appropriée de perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ) afin d'atteindre une force ionique de 0,20 M ;
- Tampon neutre : une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) de concentration 0,5 M est mélangée à une quantité appropriée de  $\text{NaClO}_4$  comme précédemment. Par la suite, le mélange subit un bullage avec du  $\text{CO}_{2(g)}$  afin de produire suffisamment de  $\text{CO}_{2(aq)}$  pour atteindre l'équilibre chimique entre  $\text{CO}_{2(aq)}$  et  $\text{HCO}_3^-$  ;
- Tampon basique : une solution de  $\text{NaHCO}_3$  à une concentration de 0,5 M est mélangée à une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M. Le mélange est ajusté à la force ionique de 0,20 M par ajout d'une quantité appropriée de  $\text{NaClO}_4$ .

La mesure potentiométrique au sein de ces solutions tampon pH permet, grâce aux valeurs de pH théoriques de ces mêmes tampons, de remonter au pH de ces trois solutions et ainsi de déterminer les paramètres manquants de la relation de Nernst appliquée à notre système (**Figure 28**). Ainsi, il est possible de déterminer le pH de n'importe quel échantillon ou électrolyte afin de connaître précisément les espèces carbonatées présentes en solution. La mesure du potentiel est réalisée avec une électrode recombinaisonnée en milieu  $\text{NaClO}_4$ , laquelle permet de supprimer le potentiel de jonction induit par la force ionique [31].

---

<sup>1</sup> Le terme « tampon acide » est un abus de langage ici car il n'y a pas en solution de réelle espèce jouant le rôle de tampon. En revanche, la concentration en acide est suffisamment importante pour fixer le pH durant la séparation électrophorétique.



**Figure 28.** Représentation graphique de la relation de Nernst reliant le potentiel et le pH de solutions tampon carbonate à 25 °C et à une force ionique de 0,20 M.

Les constantes d'acidité des réactions gouvernant le pH des solutions tampon neutre et basique varient avec la température et la force ionique. En effet, il est primordial de prendre en compte ces paramètres lors de la détermination du pH de chacun de ces tampons pour associer les mobilités électrophorétiques aux bonnes espèces carbonatées. La température des solutions (solutions tampons, électrolytes et échantillons) a été contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté dont la plage de fonctionnement s'étalait de 5 à 80 °C, et couvrait le domaine 15-55 °C de fonctionnement de l'électrophorèse capillaire. Les données thermodynamiques associées aux différentes réactions acido-basique impliquant les différents couples carbonate sont nécessaires à la prise en compte de la température dans le calcul des constantes d'acidité. Pour ajuster ces constantes en fonction de la force ionique désirée, une extrapolation au moyen de la Théorie d'Interaction Spécifique (TIS) (chapitre 2.6.3) a été réalisée. Toutes ces corrections ont été réalisées à partir des données thermodynamiques répertoriées dans la littérature [32].

### 2.5.3. Electrolytes et échantillons

Selon les valeurs de pH et de force ionique désirées, l'électrolyte est constitué de proportions variables de :

- Bicarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) pour atteindre une concentration totale en espèces carbonatées de 0,1 M au sein de la solution ;
- Acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) à une concentration de 1 M par dilution d'une solution commerciale à 70% pour fixer le pH ;
- Perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ) pour ajuster la force ionique à 0,20 M

Les électrolytes sont préparés fraîchement car le pH varie légèrement sur une journée du fait de l'équilibre binaire liquide-vapeur qui peut provoquer la dissolution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique dans l'électrolyte ou sa remobilisation sous forme de  $\text{CO}_2$  puis son transfert vers la phase vapeur.

Les échantillons ont été préparés par mélange d'une faible quantité de la solution d'actinide (10  $\mu\text{L}$ ), dont la préparation diffère selon l'actinide et l'état de valence désirés, d'une grande quantité d'électrolyte (190  $\mu\text{L}$ ) et d'une goutte de diméthylformamide (DMF). Le choix du DMF en tant que marqueur électroosmotique vient du fait qu'il ne présente pas de propriétés complexantes vis-à-vis des métaux. De par la différence de mobilité entre le DMF et les analytes, la durée de contact entre les deux est très limitée ce qui conduit à penser que son influence sur la migration de ces analytes est négligeable.

### 2.5.4. Conditions de séparation

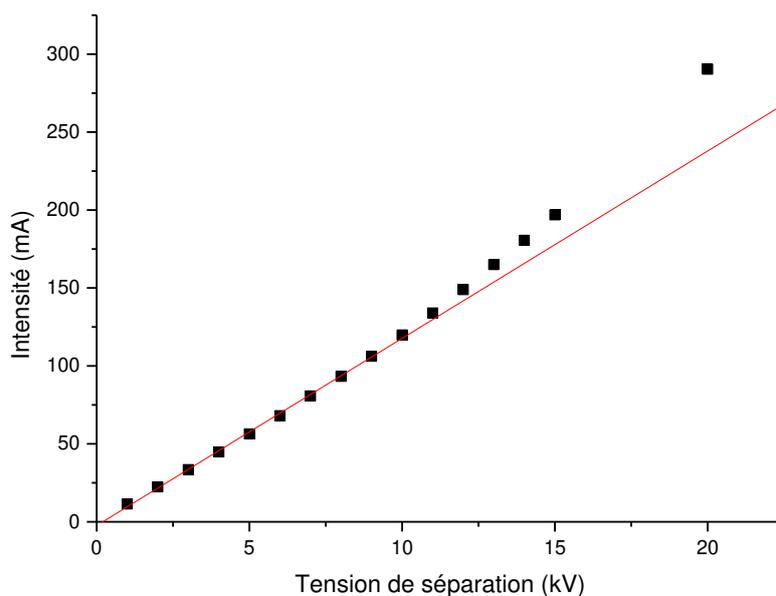
De nombreux paramètres influencent la séparation électrophorétique ainsi que la qualité de l'analyse par ICP-MS et nécessitent un contrôle précis pour pouvoir étudier la spéciation d'actinides. Certains de ces paramètres sont communs à toutes les séparations réalisées en EC :

- La longueur  $l$  entre l'entrée du capillaire et la fenêtre de détection UV de l'EC. Celle-ci permet de calculer la mobilité électrophorétique d'après la relation (15) ;
- La phase d'injection qui dure 4 secondes à 55 mbar ;
- La séparation qui dure 15 minutes à 83 mbar ;
- Le débit du liquide de compensation fixé à 9  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  ;
- La pression de nébulisation imposée à 6 bars ;

- Les paramètres internes à l'ICP-MS qui garantissent l'obtention du signal le plus élevé et le plus stable. Il est nécessaire de réaliser leur réglage avant la première analyse de la journée afin de s'assurer du bon fonctionnement de l'ICP-MS.

D'autres paramètres comme la longueur totale du capillaire  $L$  (comprise entre 65 et 75 cm), la température du système  $T$  (comprise entre 15 et 55 °C) et la tension de séparation  $V$  nécessitent d'être contrôlés précisément afin de prévenir toute erreur éventuelle sur l'analyse des résultats obtenus. Parmi ces paramètres, la détermination de la tension de séparation nécessite une attention particulière. En effet, la tension de séparation doit respecter deux critères importants pour que le contrôle de l'analyse soit total : un effet Joule modéré dont l'atténuation par le liquide de refroidissement empêche de dépasser la consigne de température de plus d'un degré et la linéarité de la loi d'Ohm. Afin de s'assurer de ce dernier point, une analyse identique à celle présentée sur la **Figure 29** est réalisée sur l'électrolyte à la force ionique de 0,20 M et pour différentes températures. En faisant varier la tension de séparation, l'intensité du courant qui parcourt le capillaire varie également et sa valeur est directement donnée par le logiciel de l'électrophorèse capillaire. La déviation de la droite par rapport à l'axe des points permet d'identifier la tension de séparation à partir de laquelle la linéarité de la loi d'Ohm n'est plus vérifiée. La tension qui sera appliquée lors des séparations sur le système étudié est obtenue en combinant à la fois le respect de la linéarité de la loi d'Ohm et la condition de température.

Les capillaires utilisés présentent un diamètre de 50 ou 75  $\mu\text{m}$  et sont constitués de silice greffée et de polyimide. Avant la première utilisation, le capillaire est preconditionné avec une solution de HCl 1 M puis une solution de NaOH 1 M et enfin avec de l'eau distillée. Avant chaque utilisation, le capillaire est rincé pendant 3 minutes avec l'électrolyte sous une pression de 689 mbar afin de s'assurer de l'élimination des traces de complexes d'actinide qui auraient pu s'adsorber sur les parois du capillaire. Une pré-poussée dont la durée et la pression appliquée dépendent de la température du système est réalisée afin de placer l'échantillon dans la partie thermo-régulée de la cartouche avant le début de la séparation électrophorétique.



**Figure 29.** Vérification de la loi d’Ohm dans une solution de perchlorate de sodium à  $I = 0,20$  M et à  $25$  °C. La tension limite de séparation déduite de ce graphique est de  $10$  kV.

## 2.6. Détermination des constantes de complexation

### 2.6.1. Comportement des complexes en EC

Au sein d’un capillaire soumis à un champ électrique les espèces en présence se séparent en zones distinctes. Le déséquilibre engendré va perturber l’équilibre chimique de ces espèces qui tendront à le retrouver. Cependant, le nouvel état d’équilibre à atteindre peut différer de l’état d’équilibre initial ce qui entraînera une modification de la spéciation. L’ajout du ligand d’intérêt directement au sein de l’électrolyte permet généralement de préserver la spéciation initiale de l’échantillon. De ce fait, le métal reste tout au long de la séparation électrophorétique dans un environnement identique à celui de l’échantillon. Le comportement d’un complexe ML, composé d’un métal M et d’un ligand L, lors de la séparation électrophorétique est régi par les réactions de formation (39) et de dissociation (40) de ce même complexe :



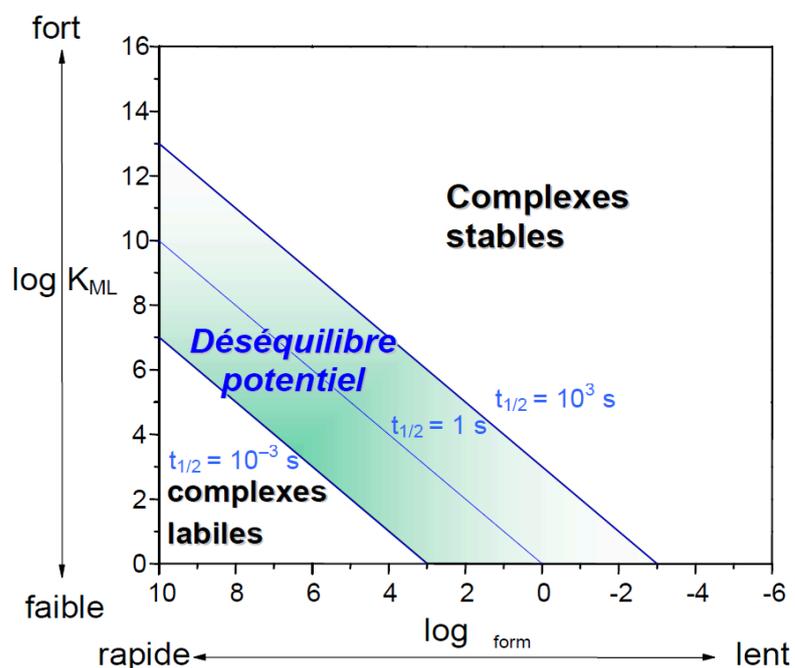
où  $k_f$  et  $k_d$  sont respectivement les constantes cinétiques associées à la formation et à la dissociation du complexe ML. La constante  $K_{ML}$  régissant l'équilibre chimique entre ML, M et L est alors définie comme suit :

$$K_{ML} = \frac{k_f}{k_d} \quad (41)$$

En considérant qu'il n'y a pas de recombinaison entre le métal et le ligand à l'issue de la dissociation, une cinétique du premier ordre a permis de définir un temps de demi-vie du complexe  $t_{1/2}$  (s) par Sonke et Salters [33] :

$$-\frac{d[ML]}{dt} = k_d \times [ML] \quad (42)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_d} \quad (43)$$

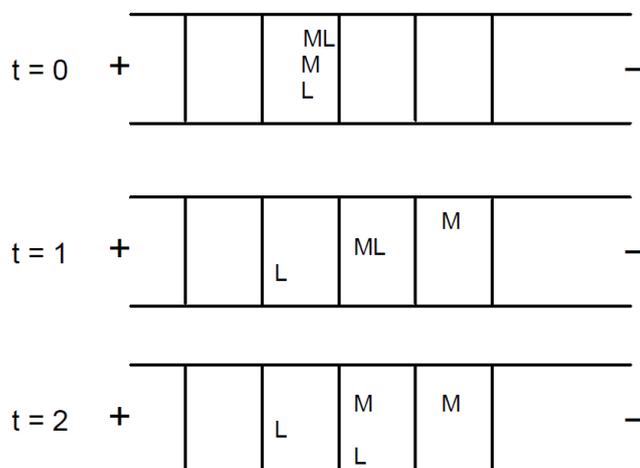


**Figure 30.** Comportement des complexes lors de la séparation électrophorétique en fonction de leur temps de demi-vie [33].

A partir de ce calcul du temps de demi réaction, Sonke et Salters ont proposé un diagramme (**Figure 30**) permettant de prédire le comportement d'un complexe lors de la séparation électrophorétique. Les auteurs de ces travaux [33] parviennent à la conclusion que lorsque  $t_{1/2} < 10^{-3}$  s le complexe est considéré comme étant labile tandis qu'il est considéré comme stable lorsque

$t_{1/2} > 10^3$  s. Lorsque  $10^{-3} < t_{1/2} < 10^3$  s, le comportement du complexe dépend essentiellement des conditions de séparation.

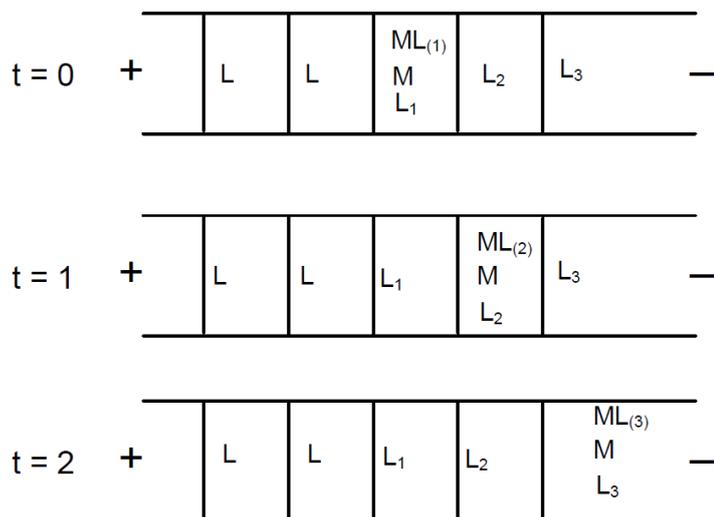
Un complexe est considéré comme étant labile vis-à-vis de la séparation électrophorétique lorsque la présence de ligand dans l'électrolyte est nécessaire à sa détection. Ce phénomène peut être défini en schématisant les plateaux théoriques au sein du capillaire comme des bandes de séparation.



**Figure 31.** Schéma représentant le comportement d'un complexe ML labile en l'absence de ligand au sein de l'électrolyte. t=0 : le complexe, le ligand et le métal sont localisés dans la même tranche d'électrolyte. t=1 : le métal migre plus rapidement que le complexe qui migre lui-même plus rapidement que le ligand. t=2 : l'absence de ligand dans l'électrolyte entraîne la dissociation totale du complexe. L'unité de temps associée à ces étapes correspond à un pas de temps nécessaire au changement de bande de migration du complexe.

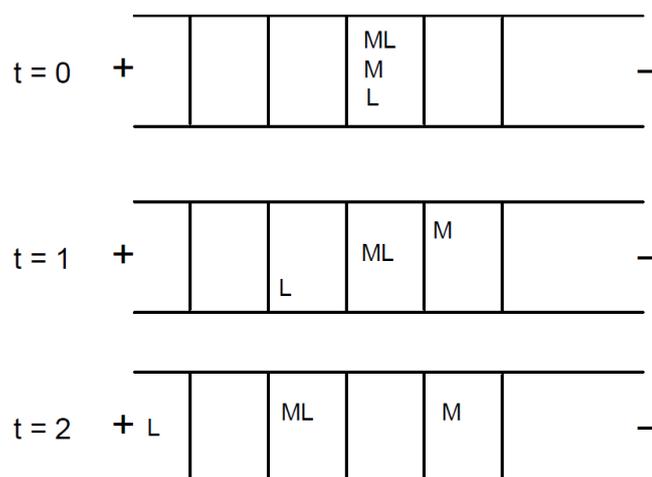
Si le ligand n'est pas présent au sein de l'électrolyte, le déséquilibre engendré par le changement d'environnement chimique du métal entre l'échantillon et l'électrolyte ainsi que la cinétique de dissociation du complexe entraînent la dissociation totale du complexe (**Figure 31**). Il en résulte alors la détection d'un pic unique sur l'électrophorégramme caractéristique de la migration du métal libre.

Dans le cas où le ligand est présent au sein de l'électrolyte, il n'y a pas de changement d'environnement chimique. Ainsi, la concentration en ligand est préservée tout au long de la séparation et le métal s'échange alors de manière continue entre sa forme libre M et sa forme complexée ML sans séparation possible du fait d'une cinétique d'échange trop rapide (**Figure 32**). Il en résulte alors la détection d'un pic unique sur l'électrophorégramme caractéristique de l'équilibre entre le métal, le ligand et le complexe.



**Figure 32.** Schéma représentant le comportement d'un complexe ML labile en présence de ligand au sein de l'électrolyte. t=0 : le complexe, le métal et le ligand L<sub>1</sub> (ligand complexé) sont localisés dans la même tranche d'électrolyte. t=1 : Le complexe et le métal migrent plus rapidement que L<sub>1</sub>, le ligand du complexe est alors remplacé par le ligand L<sub>2</sub> contenu dans la tranche d'électrolyte suivante. t=2 : même chose entre L<sub>2</sub> et L<sub>3</sub>.

Un complexe est considéré comme étant stable à l'échelle de la séparation électrophorétique s'il ne se dissocie pas en l'absence de ligand au sein de l'électrolyte. En effet, la constante de stabilité du complexe est suffisamment élevée pour que celui-ci ne se dissocie pas durant la séparation. Ainsi, la forme métal et les espèces complexées migrent séparément (**Figure 33**). Il en résulte alors la détection d'autant de pics sur l'électrophorégramme que d'espèces en présence.



**Figure 33.** Schéma représentant le comportement d'un complexe ML stable.  $t=0$  : le complexe, le métal et le ligand sont localisés dans la même tranche d'électrolyte.  $t=1$  : le métal migre plus rapidement que le complexe qui migre plus rapidement que le ligand.  $t=2$  : pas de dismutation du complexe, les trois espèces migrent à des vitesses différentes.

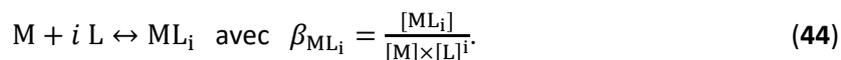
Le comportement des complexes lors de la séparation électrophorétique apporte également des renseignements concernant leur charge et/ou leur taille mais aussi sur l'influence de la concentration en ligand ce qui permet d'accéder à la stœchiométrie de ces complexes et à leur constante de stabilité.

### 2.6.2. Traitement des données

La mobilité électrophorétique d'une espèce est calculée à partir de la relation (23) (chapitre 2.2.2). Il est donc nécessaire de déterminer à la fois le temps de migration de l'espèce  $t_i$  et le temps de migration des espèces neutres  $t_{e0}$ . Le temps  $t_i$  correspond au temps de migration de l'espèce  $i$  entre le début de la séparation électrophorétique et sa détection par le spectromètre de masse de l'ICP-MS. Le temps  $t_{e0}$  correspond au temps de migration d'un marqueur neutre (DMF) entre la mise sous tension du capillaire et la détection par le détecteur UV de l'EC à la distance  $l$  (chapitre 2.5.4). Ces temps de migration sont déterminés simultanément par un ajustement gaussien des pics électrophorétiques avec une incertitude de l'ordre de 0,5 s.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les complexes actinides – carbonates sont labiles à l'échelle de la séparation électrophorétique. La partie concernant le traitement des données sera donc plus détaillée pour ces complexes labiles. Dans le cas des complexes labiles, la position du pic observé rend compte de la répartition de l'espèce  $i$  entre ses différentes formes  $j$ . La mobilité de cette espèce est alors définie par la relation (24) (chapitre 2.2.2).

Pour un complexe  $ML_i$  formé à partir d'un métal M et de i ligands L, la constante de stabilité  $\beta_{ML_i}$  s'exprime selon la relation :



La relation (24) peut alors s'écrire :

$$\mu_g = \sum_0^n (\alpha_{ML_i} \times \mu_{ML_i}) \quad (45)$$

où  $\mu_g$  représente la mobilité électrophorétique globale déterminée à partir de la position du pic moyen,  $\mu_{ML_i}$ , la mobilité électrophorétique de l'espèce  $ML_i$  et  $\alpha_{ML_i}$ , la proportion en espèce  $ML_i$  par rapport aux autres espèces définies selon l'équation :

$$\alpha_{ML_i} = \frac{[ML_i]}{\sum_{j=0}^n [ML_j]}. \quad (46)$$

En remplaçant la concentration du complexe par la constante de stabilité du complexe et la concentration en ligand (44), l'équation (46) devient :

$$\alpha_{ML_i} = \frac{\beta_{ML_i} \times [L]^i}{\sum_{j=0}^n (\beta_{ML_j} \times [L]^j)}. \quad (47)$$

A partir des relations (45) et (47), il est alors possible d'exprimer la mobilité électrophorétique globale en fonction des constantes de stabilité et des mobilités électrophorétiques de chaque complexe ainsi que de la concentration en ligand :

$$\mu_g = \frac{\sum_{i=0}^n (\beta_{ML_i} \times [L]^i \times \mu_{ML_i})}{\sum_{j=0}^n (\beta_{ML_j} \times [L]^j)}. \quad (48)$$

Les constantes de stabilité sont alors déterminées par ajustement linéaire des valeurs de mobilités électrophorétiques globales en fonction de la concentration en ligand. Cependant, les valeurs des mobilités des espèces  $ML_i$  sont souvent inconnues ou connues dans des conditions différentes de température et de force ionique. Un modèle développé par Anderko et Lencka vient partiellement combler ce manque de données [34]. L'application de ce modèle nécessite une première approximation qui consiste à considérer que le volume de la sphère d'hydratation du complexe est égal à la somme des volumes des sphères d'hydratation des ions constitutifs du

complexe. Les auteurs établissent alors une relation entre le rayon de Stokes du complexe  $r_c$  et ceux des constituants du complexe  $r_i$  :

$$r_c^3 = \sum_{i=0}^n r_i^3 \quad (49)$$

où  $r_i$  est déterminé à partir de la conductivité équivalente limite  $\lambda_i^0$  de l'espèce concernée :

$$r_i = \frac{F^2 \times |z_i|}{6\pi \times N_A \times \eta \times \lambda_i^0} \quad (50)$$

où  $F$  est la constante de Faraday,  $z_i$  la charge de l'ion,  $N$  le nombre d'Avogadro et  $\eta$  la viscosité du solvant. En remplaçant le rayon de Stokes par la relation (50), la relation (49) devient :

$$\lambda_c^0 = \frac{|z_c|}{\left[ \sum_{i=1}^n \left( \frac{z_i}{\lambda_i^0} \right)^3 \right]^{1/3}} \quad (51)$$

où  $z_c$  et  $\lambda_c^0$  représentent respectivement la charge globale et la conductivité équivalente limite du complexe. Les travaux réalisés par Anderko et Lencka montrent un écart de maximum 25% entre les mobilités estimées grâce à leur modèle et des valeurs déterminées expérimentalement.

### 2.6.3. Correction de la force ionique

Lorsque la force ionique d'une solution est non nulle, l'activité d'une espèce au sein de cette solution ne correspond plus à sa concentration. En effet, des interactions entre l'espèce et les molécules de solvant sont à prendre en compte pour estimer précisément son activité. C'est notamment le cas en électrophorèse capillaire car il existe alors des interactions électrostatiques avec les électrolytes. De manière mathématique, l'activité  $a_i$  d'une espèce  $i$  s'exprime en fonction de sa concentration molaire  $C_i$  et du coefficient d'activité  $\gamma_i$  qui prend en compte les interactions avec les constituants de l'électrolyte :

$$a_i = C_i \times \gamma_i \quad (52)$$

Ainsi, la relation (44) devient :

$$\beta_{ML_i} = \frac{[ML_i]}{[M] \times [L]^i} \times \frac{\gamma_{ML_i}}{\gamma_M \times (\gamma_L)^i} \quad (53)$$

Cependant, les coefficients d'activité sont généralement intégrés dans la valeur de la constante de stabilité du complexe à la force ionique considérée et la relation (46) reste applicable. Les coefficients d'activité associés aux ions d'un électrolyte ne peuvent cependant pas être mesurés mais ils restent nécessaires à l'extrapolation des constantes dans un milieu donné. Pour ce faire, de nombreuses théories, dont les domaines d'application sont variables, ont été développées pour déterminer ces coefficients d'activité en introduisant des termes supplémentaires traduisant des interactions entre les ions. De ce fait, plus le nombre d'interactions ion – ion est élevé et meilleure est la modélisation du milieu.

La Théorie de l'Interaction Spécifique (TIS) constitue une extension du modèle de Debye-Hückel qui ne tient compte que des interactions à courte distance entre un ion et les ions de charge opposée. En première approximation, ces interactions sont considérées symétriques et indépendantes de la force ionique :

$$\log(\gamma_i) = -z_i^2 \times D + \sum_j \varepsilon_{ij} \times m_j \quad (54)$$

où  $D = \frac{A \times \sqrt{I}}{1 + B \times a_i \times \sqrt{I}}$  représente le paramètre de Debye et  $\sum_j \varepsilon_{ij} \times m_j$ , la somme des paramètres empiriques  $\varepsilon_{ij}$ , appelés coefficients d'interaction spécifique, caractéristiques des interactions entre espèces  $i$  et  $j$  de charges opposées. Le domaine de validité de ce modèle est assez étendu (typiquement pour  $I < 4 \text{ mol. kg}^{-1}$ ).

Dans le cadre de ce travail, les études de spéciation ont été réalisées à une force ionique de 0,20 M soit 0,202 m. La TIS a été retenue pour l'extrapolation à force ionique nulle des différentes constantes déterminées par la suite car les modèles théoriques sans paramètre ajustable (Debye-Hückel, Davies) ne sont plus valides pour de telles valeurs de forces ioniques.

De ce fait, si l'on considère la réaction de complexation décrite dans l'équation (44), le paramètre de correction de force ionique s'écrit :

$$\log\left(\frac{\gamma_{ML_i}}{\gamma_M \times (\gamma_L)^i}\right) = -z_{ML_i}^2 \times D + \sum_j \varepsilon_{ML_i,j} \times m_j - \sum_k \varepsilon_{M,k} \times m_k - i \times \sum_p \varepsilon_{L,p} \times m_p \quad (55)$$

où  $j$ ,  $k$  et  $p$  représentent respectivement les contre ions du complexe  $ML_i$ , du métal  $M$  et du ligand  $L$ . L'équation (55) peut s'écrire plus simplement :

$$\log\left(\frac{\gamma_{ML_i}}{\gamma_M \times (\gamma_L)^i}\right) = -\Delta z^2 \times D + \Delta(\varepsilon_{ij} \times m_j) \quad (56)$$

La correction de force ionique de la constante de stabilité du complexe  $\beta_{ML_i}$  s'effectue alors en considérant la relation suivante :

$$\log \beta_{ML_i} - \Delta z^2 \times D = \log \beta_{ML_i}^0 - \Delta(\varepsilon_{ij} \times m_j) \quad (57)$$

Les paramètres  $A$  et  $Ba_i$  contenu dans le paramètre de Debye sont respectivement égaux à 0,509 et 1,5 selon les recommandations de l'AEN [35]. Les erreurs issues de l'utilisation de la TIS proviennent majoritairement des incertitudes associées aux coefficients d'interaction spécifique,  $\varepsilon_{ij}$ . Cependant, de par la simplicité de mise en œuvre de ce modèle, de nombreux paramètres TIS sont disponibles et couramment réévalués ce qui permet d'affiner les incertitudes associées.

Dans le cadre de ces travaux, la force ionique a été fixée par ajout d'un sel de fond inerte au sein de l'électrolyte (i.e.  $\text{NaClO}_4$ ) dont la concentration est supérieure à celle des réactifs. De ce fait, l'influence du ligand sur le milieu est négligée. Le terme  $\Delta(\varepsilon_{ij} \times m_j)$  apparaissant dans l'équation (57) peut être remplacé par :

$$\Delta\varepsilon_{ij} \times I = \left( \sum_j \varepsilon_{ML_i,j} - \sum_k \varepsilon_{M,k} - i \times \sum_p \varepsilon_{L,p} \right) \times I \quad (58)$$

Ainsi, le terme  $\Delta\varepsilon_{ij} \times I$  dépend essentiellement de la force ionique et non de la composition de l'électrolyte. La valeur de  $\log \beta_{ML_i}^0$  est alors obtenue par régression linéaire de  $\log \beta_{ML_i} - \Delta z^2 \times D$  en fonction de la force ionique en considérant l'équation (57).

## Résumé

Afin d'établir les diagrammes de spéciation du plutonium dans des conditions environnementales et à différentes températures, il a été nécessaire de choisir une technique associant à la fois résolution et sensibilité. A ce titre, l'électrophorèse capillaire constitue une technique séparative très résolutive permettant d'analyser la spéciation des actinides. Cependant, la sensibilité de cette technique ne permet pas de travailler à des concentrations suffisamment faibles pour atteindre les teneurs en éléments lourds rencontrées dans l'environnement. Il a donc été nécessaire de pallier ce problème en couplant cet outil à un autre appareil beaucoup plus sensible.

Dans ce cadre, l'ICP-MS présente une sensibilité qui lui permet d'atteindre l'échelle des ultra-traces ( $10^{-10}$  M) et ainsi de détecter les très faibles quantités d'analytes obtenues en sortie d'électrophorèse capillaire. L'ionisation par plasma des microgouttelettes produites par le nébuliseur, la séparation électromagnétique des ions formés qui s'en suit et la détection sur multiplicateur d'électrons font de l'ICP-MS une technique complémentaire de l'EC.

Pour réaliser la liaison entre ces deux appareils, une interface de couplage a été développée il y a plusieurs années. Cette dernière permet de résoudre un grand nombre de problèmes inhérents au couplage des deux appareils dont celui relevant de la différence de débit de fonctionnement de l'EC et de l'ICP-MS. En effet, grâce à l'ajout d'un liquide de compensation, le débit sortant de l'électrophorèse capillaire est ajusté à celui de fonctionnement de l'ICP-MS. L'ajout de ce liquide permet également d'assurer la continuité du circuit électrique de l'EC. La nébulisation parallèle permet quant à elle d'éviter les effets de succion qui peuvent perturber l'analyse et la qualité du signal.

Malgré tous ces avantages, de nombreux paramètres influencent les données obtenues comme la température, la viscosité ou encore la force ionique ce qui nécessite une attention toute particulière. La tension appliquée au système provoque également des perturbations sur le pH et la température au cœur du capillaire, il est donc primordial de maîtriser ces effets pour comprendre au mieux les phénomènes en présence. Le couplage EC-ICPMS constitue donc un outil performant pour réaliser la détermination des constantes de stabilité. Toutefois, il doit être utilisé en disposant d'une très bonne compréhension de la physico-chimie des systèmes étudiés.

## Fiche résumé

### Séparation



- 👍 Adaptation du débit
- 👍 Continuité électrique
- 👎 Extrémité fragile
- 👎 Légère dilution



### Interface

- 👍 Très haute résolution
- 👍 Conservation de la spéciation
- 👎 Haute tension
- 👎 Adsorption sur silice

### Détection



- 👍 Haute sensibilité
- 👍 Adapté pour l'analyse des An
- 👎 Faible résolution

DMF  
Acide/base  
Actinide  
Carbonates  
Sel



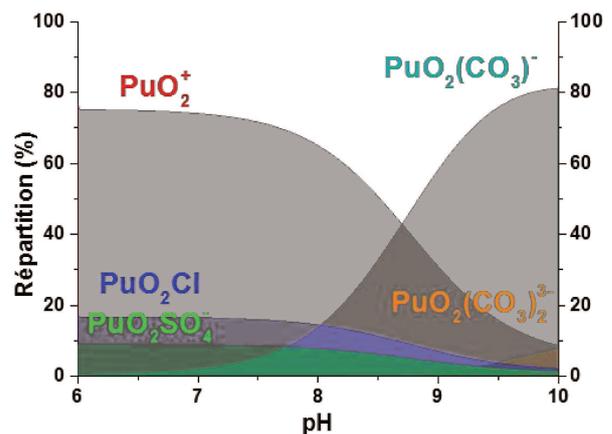
Analyse par EC-ICPMS

Calcul des mobilités

Détermination des constantes de stabilité

Extrapolation à force ionique nulle

Etablissement des diagrammes de spéciation



## Références

1. Olesik, J.W., Kinzer, J.A., Olesik, S.V.: Capillary electrophoresis inductively coupled plasma spectrometry for rapid elemental speciation. *Anal. Chem.* **67**, 1 (1995).
2. Gareil, P.: L'électrophorèse de zone et la chromatographie électrocinétique capillaires – principes et notions fondamentales. *Analysis*. **18**, 221 (1990).
3. Topin, S.: Etude des interactions entre les éléments transuraniens et quelques ligands environnementaux par le couplage électrophorèse capillaire – spectrométrie de masse à source plasma générée par couplage inductif. Thèse, Paris 11, Orsay. 2009PA112099 (2009).
4. Delorme, A.: Le couplage électrophorèse capillaire spectromètre de masse à source plasma en tant qu'instrument de spéciation des actinides à l'état de traces. Thèse, Paris 11, Orsay. 2003PA112213 (2004).
5. Kok, W.: Capillary electrophoresis : instrumentation and operation. *Chromatographia*. **51**, 1 (2000).
6. Knox, J.H.: Thermal effects and band spreading in capillary electro-separation. *Chromatographia*. **63**, 329 (1988).
7. Onsager, L.: Zur Theorie der Electrolyte I. *Physik Zeitschrift*. **27**, 388 (1926).
8. Onsager, L.: Zur Theorie der Electrolyte I. *Physik Zeitschrift*. **28**, 277 (1927).
9. Onsager, L., Fuoss, R.M.: Irreversible Processes in Electrolytes. Diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes. *Journal of Physical Chemistry*. **36**, 2689-2778 (1932).
10. Grossman, P.D., Colburn, J.C.: *Capillary electrophoresis theory and practice*. Academic Press. (1992).
11. Aupiais, J., Chartier, F.: *Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES*. Chapitre 6, Elsevier, à paraître. (2019).
12. Aupiais, J.: Electrophoretic Mobilities of the Isotopes of Chloride and Bromide Ions in Aqueous Solution at 25 °C and Infinite Dilution. *J. Solution Chem.* **40**, 1629-1644 (2011).
13. Lileev, A., Lyashchenko, A.: Dielectric properties of ammonium salt aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* **150**, 4 (2009).
14. Marcus, Y.: Evaluation of the static permittivity of aqueous electrolytes. *J. Solution Chem.* **42**, 2354 (2013).
15. Mao, S., Duan, Z.: The viscosity of aqueous alkali-chloride solutions up to 623 K, 1,000 bar, and ionic strength. *Int. J. Thermophys.* **30**, 1510 (2009).
16. Nightingale, E.R.J.: Viscosity of aqueous sodium perchlorate solutions. *J. Phys. Chem.* **63**, 742 (1959).
17. Bour, I.: Histoire thermique des massifs ardennais et bohémien : Conséquences sur la dynamique de l'Europe de l'Ouest au méso-cénozoïque. Thèse, Paris 11, Orsay. (2010).

18. Lebrun, R.: La spectrométrie de masse : Une technique d'étude structurale des protéines. Cours L2, Plate-forme Protéomique de l'Institut de Microbiologie de la Méditerranée, FR3479 CNRS-AMU. (2013).
19. MS MS: Détecteurs destructifs, spectrométrie de masse. <https://masse-spec.fr/detecteurs-non-destructifs>. (2016).
20. Ambard, C.: La spéciation du plutonium à l'état de traces par le couplage électrophorèse capillaire – spectrométrie de masse à source plasma couplée par induction. Thèse, Paris 11, Orsay. 2007PA112026 (2007).
21. Brunel, B.: Optimisation de la sensibilité de l'électrophorèse capillaire couplée à un spectromètre de masse de type ICPMS pour la détection d'espèces d'actinides en solution. Rapport de stage, CEA/DAM Île-de-France. (2010).
22. Petit, J.: Apports des techniques analytiques couplées à la connaissance de la spéciation de l'uranium en conditions naturelles. Thèse, Ecole Centrale Paris, Paris. 2009ECAP0018 (2009).
23. Yanes, E.G., Miller-Ihli, N.J.: Use of a parallel path nebulizer for capillary-based microseparation techniques coupled with an inductively coupled plasma mass spectrometer for speciation measurements. *Spectrochimica Acta B*. **59**, 883 (2004).
24. Ambard, C., Delorme, A., Baglan, N., Aupiais, J., Pointurier, F., Madic, C.: Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium. *Radiochimica Acta*. **93**, 665-673 (2005).
25. Topin, S., Aupiais, J., Moisy, P.: Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS. *ELECTROPHORESIS*. **30**, 1747 (2009).
26. Topin, S., Aupiais, J., Baglan, N., Vercouter, T., Vitorge, P., Moisy, P.: Trace Metal Speciation by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sulfate and Chloride Complexes of Np(V) and Pu(V). *Analytical Chemistry*. **81**, 5354 (2009).
27. Topin, S., Aupiais, J., Baglan, N.: Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS. *Radiochimica Acta*. **98**, 71-75 (2010).
28. Brunel, B., Philippini, V., Mendes, M., Aupiais, J.: Actinide oxalate complexes formation as a function of temperature by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Radiochimica Acta*. **103**, 27-37 (2015).
29. Good, N.E., Winget, G.D., Winter, W., Connoly, T.N., Izawa, S., Singh, R.M.M.: Hydrogen ion buffers for biological research. *Biochemistry*. **5**, 467 (1996).
30. Brunel, B.: Détermination des grandeurs thermodynamiques  $\Delta_rH^\circ$  et  $\Delta_rS^\circ$  relatives au système plutonium(V)/carbonate par couplage électrophorèse capillaire - ICP-MS. Rapport de stage, CEA/DAM Île-de-France. (2011).
31. Vercouter, T.: Complexes aqueux de lanthanides (III) et actinides (III) avec des ions carbonate et sulfate. Etude thermodynamiques par spectrométrie laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation électrospray. Thèse, Evry. 2005EVRY0003 (2005).

32. Guillaumont, R., Mompean, F.J., OECD Nuclear Energy Agency eds: Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. , North-Holland, Amsterdam 2003, 919.
33. Sonke, J.E., Salters, V.J.M.: Disequilibrium effects in metal speciation by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS); theory, simulations and experiments. *Analyst*. **129**, 731 (2004).
34. Anderko, A., Lencka, M.M.: Computation of electrical conductivity of multicomponent aqueous systems in wide concentration and temperature ranges. *Chem. Res.* **36**, 1932 (1997).
35. Grenthe, I., Puigdomenech, I.: Modeling in aquatic chemistry. Amsterdam ; Elsevier B. V. (1997).

# Chapitre 3

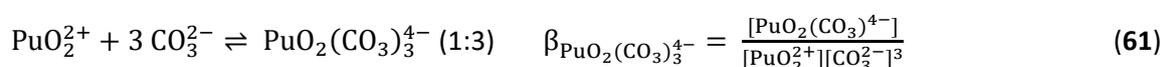
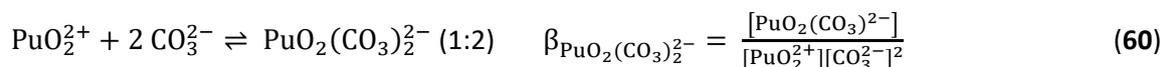
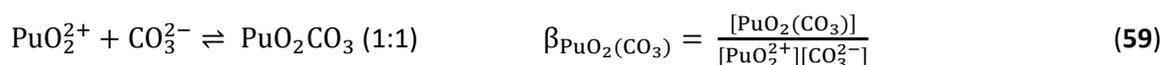
---

Complexation du plutonium  
hexavalent par les ions  
carbonate



### 3.1. Introduction

L'importante présence des espèces carbonatées dans l'environnement et plus particulièrement dans les eaux de surface est due à la solubilisation d'une fraction du dioxyde de carbone atmosphérique dans l'eau, laquelle obéit à la loi de Henry. Ce ligand inorganique étant très abondant dans ce milieu d'intérêt (environ  $10^{-3}$  M de carbonates dans les océans), il est primordial de comprendre au mieux ses interactions avec les différents actinides. Dans des conditions environnementales ou industrielles telles que les eaux de surface ou dans le cadre du stockage de déchets nucléaires en surface ou en profondeur, le plutonium existe sous différentes formes physico-chimiques à des degrés d'oxydation variés (de +3 à +6) [1]. Dans le cas des formes plutonyl ( $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) notamment, les données thermodynamiques sont soit imprécises soit méconnues. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes consacrés à la forme hexavalente du plutonium et à ses interactions possibles avec les espèces carbonate afin d'améliorer la compréhension du devenir de cet actinide dans les eaux de surface et les matrices de déchets radioactifs dans le cadre du stockage peu profond de matière nucléaire où les conditions oxydantes favorisent l'existence de cet état d'oxydation. La littérature recense trois complexes impliquant le plutonium (VI) et les ions carbonate. Les réactions de formation ainsi que les constantes de stabilité reportées sont décrites ci-dessous :

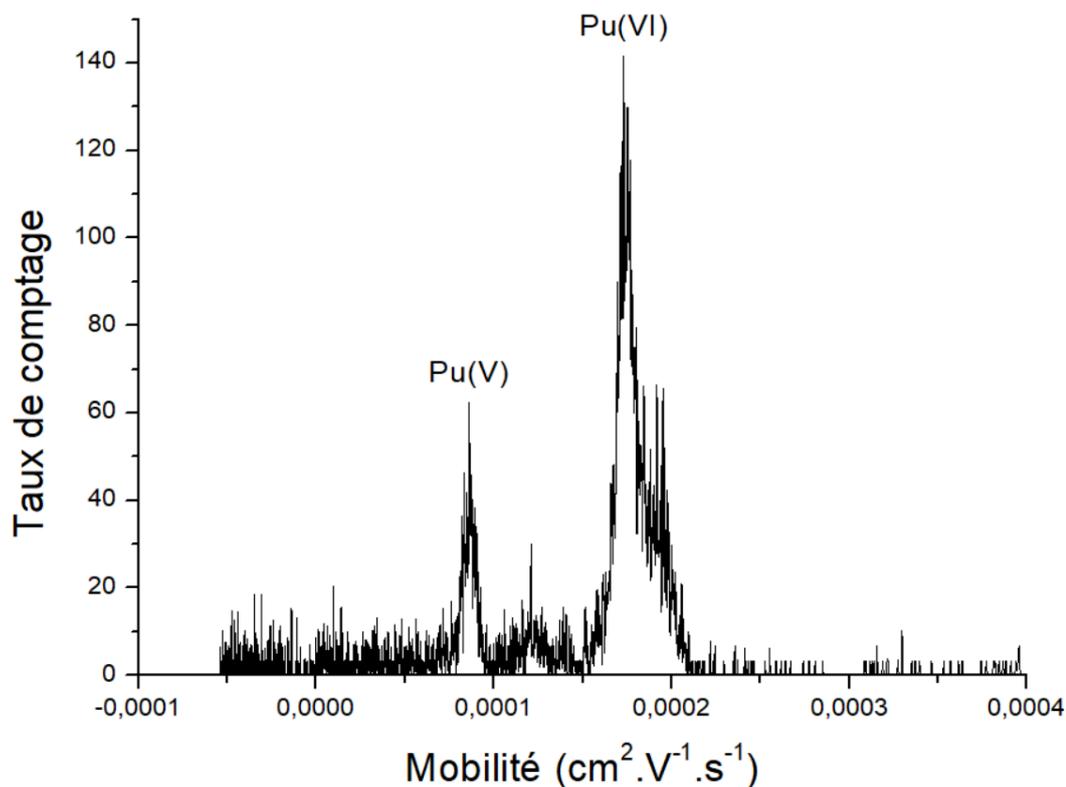


Le bilan de l'état de l'art souligne que peu de travaux ont été réalisés sur les interactions Pu(VI)-carbonates en milieu aqueux. Toutefois, quelques valeurs de constantes de stabilité ont été obtenues. Ainsi, des expériences de solubilité menées en milieu perchlorate ( $\text{NaClO}_4$ ) à 0,101 m ont permis d'aboutir au jeu de données suivant :  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)} = 8,7 \pm 0,3$  ;  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} = 14,1 \pm 0,5$  et  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} = 17,8 \pm 0,2$  [2]. D'autres mesures de solubilité, réalisées à force ionique plus élevée (i.e. 3,507m), ont conduit à  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)} = 8,6 \pm 0,3$  ;  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} = 13,6 \pm 0,7$  et  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} = 18,2 \pm 0,4$  [3]. Les mesures de solubilité sont communément utilisées pour déterminer des constantes de stabilité. Cependant, en extrapolant les valeurs citées précédemment à force ionique nulle grâce à la Théorie d'Interaction Spécifique (TIS), les données pour les complexes

1:1 et 1:2 divergent au-delà de leurs incertitudes respectives affichées, à savoir respectivement pour ces deux études :  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)} = 9,5 \pm 0,3$  ;  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^-} = 14,9 \pm 0,5$  et  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} = 17,7 \pm 0,2$  [2] ainsi que  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)} = 9,0 \pm 0,3$  ;  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^-} = 13,6 \pm 0,7$  et  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} = 15,1 \pm 0,4$  [3]. Compte tenu de l'utilisation d'une même technique d'analyse pour ces deux études, l'OCDE préconise l'emploi des valeurs citées précédemment en les moyennant. Ainsi, l'AEN, en s'appuyant sur ces deux jeux de valeurs et en appliquant la TIS recommande donc d'utiliser les données suivantes :  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)} = 9,5 \pm 0,5$  ;  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^-} = 14,7 \pm 0,5$  et  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} = 18,0 \pm 0,5$  [4].

Le couplage EC-ICP-MS, employé depuis plusieurs années à l'étude de spéciation des actinides, est un outil permettant d'identifier précisément les interactions métal – ligand. Les constantes de stabilité déterminées à partir de ce couplage sont généralement obtenues avec une précision meilleure que  $\pm 0,5$  en unité logarithmique [5–9], nous utiliserons cette technique pour l'étude du système Pu(VI) – carbonate. En effet, ce couplage entre une électrophorèse capillaire et un ICP-MS présente plusieurs avantages parmi lesquels, on peut citer:

- La séparation électrophorétique étant un processus physique, la spéciation de l'élément est préservée en l'absence de transfert de masse entre la phase aqueuse et la phase solide car il n'y a pas de réelle phase stationnaire contrairement à d'autres techniques chromatographiques comme l'HPLC [10].
- La limite de détection de l'ICP-MS étant très basse, il est possible de travailler à l'échelle des ultra-traces sans risquer de former des complexes polynucléaires.
- Il est également possible de discriminer les différents états d'oxydation d'une même espèce en raison d'une différence de mobilité respective. Dans le cas du plutonium, la littérature reporte des mobilités pour les ions plutonyles  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$  facilement différenciables en électrophorèse capillaire :  $\mu_{\text{PuO}_2^{2+}}^0 = (5,90 \pm 0,14) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [11, 12] et  $\mu_{\text{PuO}_2^+}^0 = 5,54 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (estimée par un modèle) [12] (**Figure 34**).



**Figure 34.** Electrophorogramme de Pu(VI) et Pu(V) à partir d'une solution de <sup>239</sup>Pu à 10<sup>-8</sup> M en milieu NaClO<sub>4</sub> 0,202 m à pH = 3 et T = 25 °C.

## 3.2. Conditions expérimentales

### 3.2.1. Paramètres d'analyse

Les paramètres utilisés pour entreprendre la séparation par électrophorèse capillaire ou pour l'acquisition des électrophorogrammes par ICP-MS sont identiques pour l'étude de la spéciation de Pu(VI) ou des An(V) en milieu carbonate et ont déjà été décrits (chapitre 2.5.4). Les seules données variables d'une série de mesures à l'autre sont la longueur totale du capillaire (L), la pré-poussée hydrodynamique, la tension de séparation (V) ainsi que la température. Les paramètres utilisés spécifiquement afin d'étudier les interactions Pu(VI) – carbonates sont fournis dans le **Tableau 6** présenté ci-dessous.

**Tableau 6.** Caractéristiques du capillaire utilisé et température d'analyse.

L (cm)	Pré-poussée	Tension (V)	T (°C)
74,5	60 s à 83 mbar	7000	25 ± 1

### 3.2.2. Préparations des solutions

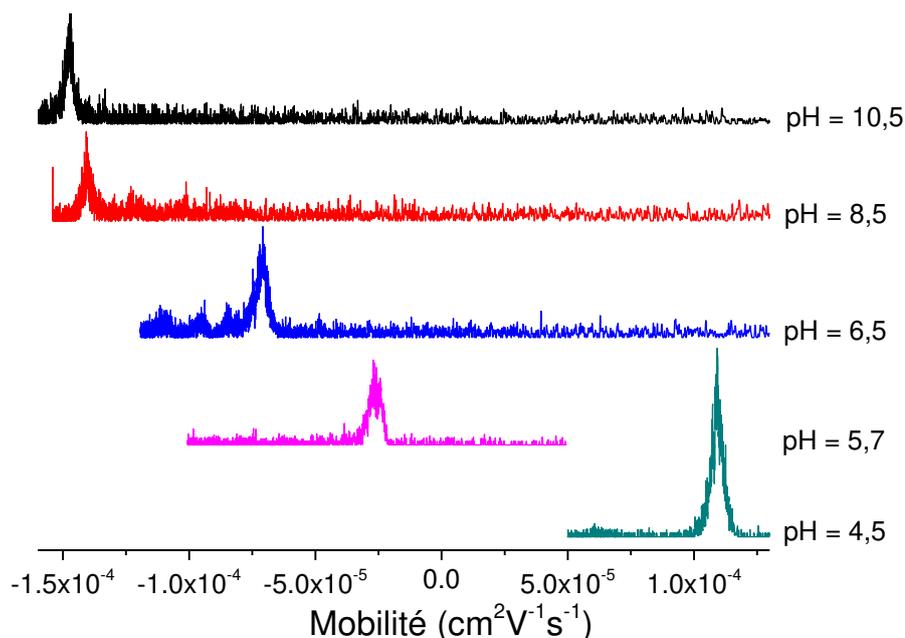
La méthode de préparation des électrolytes étant commune à l'analyse de An(V) et de Pu(VI), qu'il s'agisse des solutions tampons et des échantillons, a été détaillée (chapitre 2.5.3). La préparation des solutions de Pu(VI) et d'An(V) est spécifique pour chaque actinide et chaque état d'oxydation. La préparation de la solution de Pu(VI) diffère donc et nécessite de fournir des précisions quant au mode opératoire retenu.

Afin de préparer la solution de Pu(VI) à la concentration de  $10^{-8}$  M dans NaClO<sub>4</sub> 0,202 m, 0,2 mL d'une solution  $5 \times 10^{-6}$  M en Pu(IV) préparée en milieu nitrique, HNO<sub>3</sub> 4 M, a été évaporée à sec. Trois ajouts successifs de 0,2 mL d'acide perchlorique 11,6 M suivis d'étapes d'évaporations à sec à 150°C ont permis d'oxyder quantitativement le Pu(IV) en Pu(VI). Le résidu issu de la dernière évaporation est finalement dissous dans 1 mL d'une solution de NaClO<sub>4</sub> 0,202 m préparée à partir de perchlorate de sodium solide. En réalisant une analyse de cette solution par couplage EC-ICP-MS, il a été possible de vérifier la seule présence de la forme plutonyle, PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. En effet, un seul pic associé à une mobilité caractéristique du plutonium hexavalent a été observé sur l'électrophorégramme.

## 3.3. Résultats et discussion

### 3.3.1. Résultats

Les expériences réalisées à différents pH ont toujours montré la présence d'un unique pic sur les électrophorégrammes, traduisant l'échange rapide entre toutes les espèces présentes au sein du système étudié. Ce phénomène s'explique par le caractère labile des complexes carbonates de Pu(VI). En effet, d'après la littérature, l'échange de ligand carbonate avec l'ion uranyle est régi par un mécanisme dissociatif avec une constante cinétique proche de  $10^8$  s<sup>-1</sup> [13]. L'échange entre le ligand et le cation étant plus rapide que la durée d'analyse, il en résulte un pic moyen sur l'électrophorégramme. Le système U(VI) – carbonate étant relativement similaire au système Pu(VI) – carbonate, nous faisons donc l'hypothèse que ce dernier est impliqué dans un mécanisme réactionnel similaire. Les mobilités électrophorétiques déterminées à différents pH et donc à différentes concentrations en ions carbonate libres ont été normalisées par rapport à la mobilité de l'espèce neutre (DMF). Pour chaque concentration en ions carbonate, la proportion des différentes espèces au sein de la bande de migration, chacune ayant une mobilité propre, entraîne une variation de la mobilité moyenne. Il est ainsi possible d'obtenir une variation des mobilités électrophorétiques qui représente intrinsèquement la spéciation de l'ion plutonyle dans le milieu étudié (**Figure 35**).



**Figure 35.** Electrophorégrammes de complexes de carbonates de Pu(VI) à différents pH en milieu NaClO<sub>4</sub> 0,202 m et à 25 ± 1 °C. La concentration en ions carbonate varie de 10<sup>-1</sup> M (pH = 10,5) à 10<sup>-8</sup> M (pH = 4,5) et la concentration en Pu est de 10<sup>-9</sup> M.

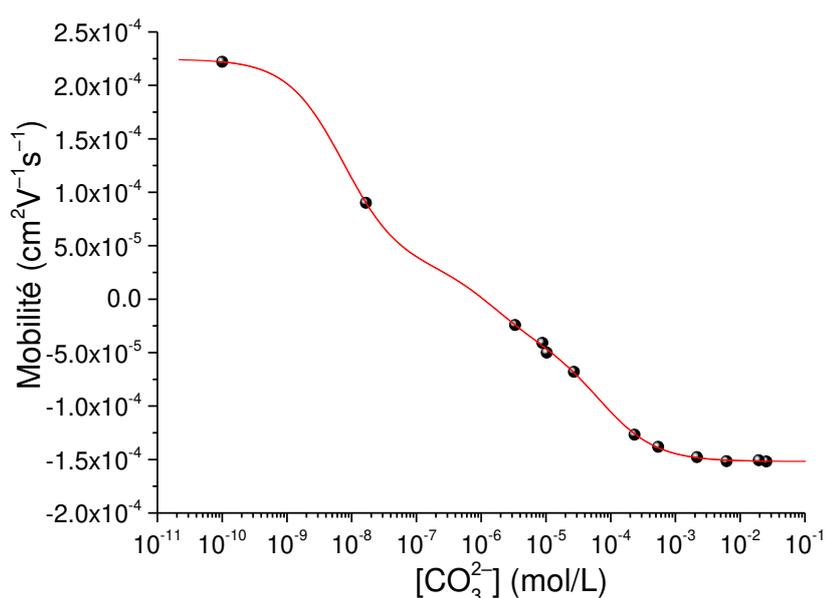
Cette figure montre que les valeurs de mobilité diminuent lorsque le pH du milieu augmente ainsi que la concentration en carbonate libre. Nous remarquons que la mobilité des espèces Pu(VI) – carbonate est négative à partir de pH = 5,5 c'est-à-dire pour des concentrations faibles en ions carbonate libres (10<sup>-6</sup> mol/L), ce qui implique que la formation des complexes anioniques doit être particulièrement élevée.

Pour rappel, les constantes de stabilité des complexes Pu(VI) – carbonate sont extraites de l'équation (48) (chapitre 2.6.2) reliant la mobilité électrophorétique de l'espèce aux mobilités de chaque complexe, les constantes de formation de chaque complexe et la concentration en carbonates libres. Cette relation appliquée au système Pu(VI) – carbonate conduit à l'équation suivante :

$$\mu_{ep} = \frac{\mu_{PuO_2^{2+}} + \sum_{n=1}^3 \left( \mu_{PuO_2(CO_3)_n^{(2n-2)-}} \times [CO_3^{2-}]^n \times \beta_{PuO_2(CO_3)_n^{(2n-2)-}} \right)}{1 + \sum_{n=1}^3 \left( \beta_{PuO_2(CO_3)_n^{(2n-2)-}} \times [CO_3^{2-}]^n \right)} \quad (62)$$

où  $\mu_{PuO_2^{2+}}$  est la mobilité électrophorétique de l'ion plutonyl (VI),  $\mu_{PuO_2(CO_3)_n^{(2n-2)-}}$  celle du complexe Pu(VI)/n-carbonates,  $\beta_{PuO_2(CO_3)_n^{(2n-2)-}}$  est la constante de stabilité du complexe Pu(VI)/n-carbonates

et  $[\text{CO}_3^{2-}]$  est la concentration en ions carbonate libres déterminée par la méthode détaillée dans le chapitre 2.5.2. La détermination des constantes de stabilité est réalisée par un ajustement mathématique appliqué aux mobilités globales obtenues par EC-ICP-MS et regroupées dans le **Tableau 7**. Cet ajustement mathématique est réalisé en utilisant la relation (62). Le résultat de cet ajustement mathématique est représenté sur la **Figure 36** ci-dessous. Les constantes de formation des différents complexes ainsi que leur mobilité associée sont alors obtenues par ajustement des différents paramètres jusqu'à ce que la courbe suive au plus près le positionnement des différents points expérimentaux. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le **Tableau 8**.



**Figure 36.** Mobilités électrophorétiques de Pu(VI) à  $10^{-8}$  M en milieu carbonate/ $\text{NaClO}_4$  à  $I = 0,202$  m et  $T = 25 \pm 1$  °C. Ligne rouge : ajustement mathématique à partir de la relation (62).

**Tableau 7.** Mobilités électrophorétiques de Pu(VI) à  $10^{-8}$  M en milieu carbonate/ $\text{NaClO}_4$  à  $I = 0,202$  m et  $T = 25 \pm 1$  °C.

pH	$[\text{CO}_3^{2-}]$ (mol/L)	$\mu_{ep}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	pH	$[\text{CO}_3^{2-}]$ (mol/L)	$\mu_{ep}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
9,23	$2,54 \times 10^{-2}$	$-1,52 \times 10^{-4}$	6,33	$2,71 \times 10^{-5}$	$-7,31 \times 10^{-5}$
9,08	$1,94 \times 10^{-2}$	$-1,51 \times 10^{-4}$	6,04	$1,03 \times 10^{-5}$	$-5,00 \times 10^{-5}$
8,52	$6,19 \times 10^{-3}$	$-1,40 \times 10^{-4}$	5,99	$8,82 \times 10^{-6}$	$-4,09 \times 10^{-5}$
8,05	$2,16 \times 10^{-3}$	$-1,23 \times 10^{-4}$	5,73	$3,35 \times 10^{-6}$	$-2,62 \times 10^{-5}$
7,45	$5,41 \times 10^{-4}$	$-1,03 \times 10^{-4}$	4,50	$1,66 \times 10^{-8}$	$1,06 \times 10^{-4}$
7,11	$2,34 \times 10^{-4}$	$-9,45 \times 10^{-5}$	3,39	$1,01 \times 10^{-10}$	$2,22 \times 10^{-4}$

Compte tenu du nombre de paramètres mis en jeu (i.e. 7), il a été nécessaire d'appliquer des contraintes lors de l'ajustement mathématique de l'équation (62). De plus, afin de déterminer précisément les constantes de stabilité, le nombre d'expériences réalisées a été adapté au nombre de variables libres à ajuster. Compte tenu des contraintes appliquées à l'ajustement mathématique, 12 mobilités électrophorétiques ont été déterminées. En pratique, les mobilités de la forme plutonyle (VI) et du complexe limite  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  ont été gelées durant l'ajustement mathématique. En effet, elles ont été obtenues expérimentalement, d'une part pour  $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-10}$  M à partir de cinq mesures successives dans le cas de l'ion plutonyl et, d'autre part pour  $[\text{CO}_3^{2-}] > 10^{-2}$  M lors de l'atteinte du plateau dans le cas du complexe 1:3. D'autres contraintes concernant les mobilités ont été appliquées : la mobilité est positive pour une espèce cationique, négative pour les espèces anioniques et les mobilités des complexes successifs sont décroissantes selon l'ordre  $\mu_{\text{PuO}_2^{2+}} > \mu_{\text{PuO}_2\text{CO}_3} > \mu_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} > \mu_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}}$ .

**Tableau 8.** Mobilités électrophorétiques obtenues pour l'ion plutonyl (VI) et les complexes carbonate de Pu(VI) par ajustement mathématique en milieu  $\text{NaClO}_4$  0,202 m et à  $(25 \pm 1)$  °C.

Mobilité	Espèce			
	$\text{PuO}_2^{2+}$	$\text{PuO}_2\text{CO}_3$	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$
$\mu \times 10^{-4} (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$2,22 \pm 0,09$	$0,32 \pm 0,04$	$-0,43 \pm 0,02$	$-1,52 \pm 0,01$

La mobilité du premier complexe est théoriquement nulle puisqu'il s'agit d'une espèce neutre. Cependant, la valeur obtenue expérimentalement à partir du couplage EC-ICP-MS et de l'ajustement mathématique diffère légèrement de zéro. Nous pensons que cet écart est lié à un biais obtenu lors du calcul des mobilités globales (équation 23) (2.2.2). Ce calcul est réalisé en faisant la différence entre le temps de migration de l'espèce et le temps de migration d'un marqueur du flux électroosmotique (DMF). L'écart observé n'impacte en rien la détermination des constantes de stabilité puisque les valeurs de  $\beta$  sont calculées à partir d'une variation relative des mobilités (et non à partir de leurs valeurs absolues).

Dans un milieu donné, la mobilité des espèces est proportionnelle au rapport de la charge effective sur le rayon hydrodynamique. Ainsi, dans le cas d'espèces présentant des tailles similaires, leurs mobilités sont attendues directement proportionnelles à leurs charges effectives. Le rapport des mobilités entre les complexes 2 et 3 (Tableau 8) est égal à  $\frac{\mu_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}}}{\mu_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}}} = 0,28$ . En faisant l'hypothèse que le rayon hydrodynamique des deux complexes est voisin puisque le mode de coordination reste le même lors du remplacement d'une molécule d'eau par un ion carbonate, le

rapport des mobilités devrait être égal à celui des charges des deux complexes, à savoir  $\frac{\mu_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}}}{\mu_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}}} = \frac{z_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}}}{z_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}}} = 0,5$ . Le résultat obtenu expérimentalement est plutôt en bon accord avec la valeur escomptée puisque la légère déviation observée pourrait être expliquée par un effet de compensation de charge suggéré lors de travaux antérieurs [14] et par une faible variation du rayon hydrodynamique induite par la différence de taille entre une molécule d'eau et un anion carbonate. Par ailleurs, il est bon de souligner que les incertitudes associées aux constantes de stabilité sont beaucoup plus faibles que celles obtenues par la méthode de solubilité ce qui renforce la pertinence d'utilisation de la technique EC-ICP-MS (**Tableau 9**).

**Tableau 9.** Constantes de stabilité des complexes Pu(VI) – carbonate obtenues par différentes techniques à  $25 \pm 1$  °C et à différentes forces ioniques.

Espèce	Réaction	$\log_{10}\beta$	$\log_{10}\beta^0$ (TIS*)	Référence
PuO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ PuO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,12 ± 0,02	9,14 ± 0,02	Ce travail
			9,5 ± 0,5	[4] <sup>#</sup>
		8,6 ± 0,3	9,0 ± 0,3	[3]
		8,7 ± 0,3	9,5 ± 0,3	[2]
PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	13,96 ± 0,04	14,99 ± 0,05	Ce travail
			14,7 ± 0,5	[4] <sup>#</sup>
		13,6 ± 0,7	13,6 ± 0,7	[3]
		14,1 ± 0,5	14,9 ± 0,3	[2]
PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 3 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	18,10 ± 0,04	18,02 ± 0,08	Ce travail
			18,0 ± 0,5	[4] <sup>#</sup>
		18,2 ± 0,4	15,1 ± 0,4	[3]
		17,8 ± 0,2	17,7 ± 0,3	[2]

\*valeurs de  $\log_{10}\beta$  extrapolées à l'aide de la Théorie d'Interaction Spécifique

<sup>#</sup>révision des références [2, 3, 15]

Parmi les valeurs référencées par l'OCDE pour sa révision des constantes de stabilité, les travaux d'Ullman et al. [15] sont particuliers. En effet, dans ces travaux les constantes de stabilité ont été estimées à partir de valeurs d'enthalpie pour les réactions de formation des complexes 1:2 et 1:3 :  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} = 15,1$  et  $\log_{10}\beta^0_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} = 18,5$ . Puisque ces valeurs ne sont pas obtenues par détermination directe, nous avons choisi de ne pas les prendre en compte pour les comparaisons effectuées dans le tableau ci-dessus.

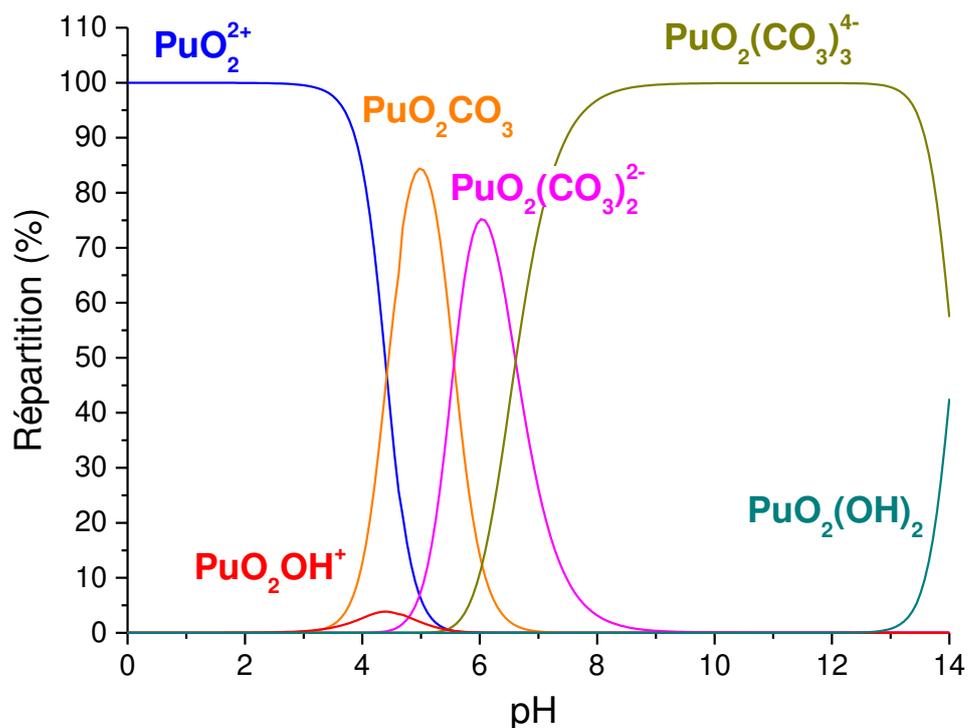
Afin de pouvoir comparer les constantes de stabilité déterminées à différentes forces ioniques, les valeurs obtenues au cours de ce travail ont été extrapolées à force ionique nulle à l'aide de la TIS en milieu NaClO<sub>4</sub> puis comparées à celles recommandées par l'AEN [4] (**Tableau 9**).

Les paramètres TIS utilisés pour cette extrapolation sont les mêmes que ceux recommandés par l'OCDE [16–18], à savoir :  $\varepsilon_{\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-} = 0,46 \pm 0,05$  (analogie avec  $\text{UO}_2^{2+}$ ),  $\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+} = -0,08 \pm 0,03$ ,  $\varepsilon_{\text{PuO}_2\text{CO}_3, \text{NaClO}_4} = 0$  (comme pour toutes les espèces neutres),  $\varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Na}^+} = \varepsilon_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Na}^+} = -0,02 \pm 0,14$  (analogie avec  $\text{UO}_2^{2+}$  et incertitude augmentée) et  $\varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+} = -0,2 \pm 0,3$  (valeur moyenne de celles reportées pour  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  et pour  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ).

### 3.3.2. Discussion

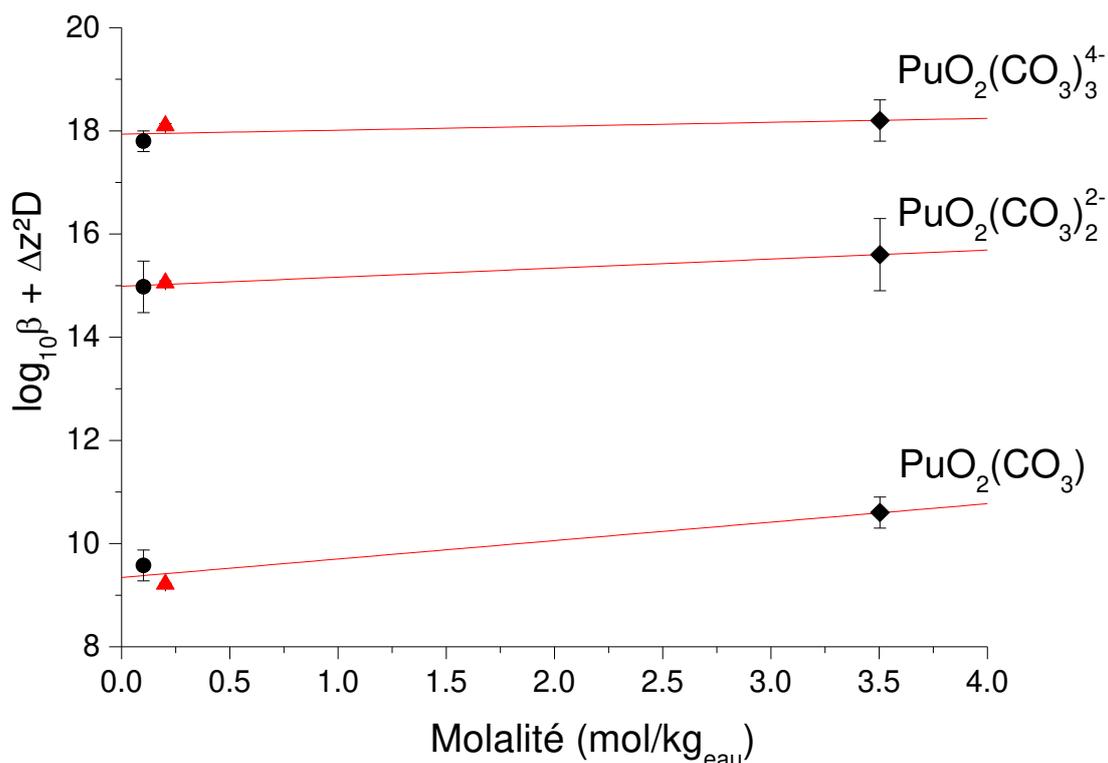
Les constantes de stabilité obtenues au cours cette étude sont en bon accord avec celles sélectionnées par l'AEN [4] (**Tableau 9**) malgré une très forte divergence avec la valeur obtenue par Robouch et al. dans le cas du complexe 1:3. Par ailleurs, les incertitudes obtenues avec le couplage EC-ICP-MS sont meilleures que celles reportées dans la littérature (**Tableau 9**). Le calcul des intervalles de confiance nécessite un travail particulier. En effet, selon les conditions de préparation de l'échantillon et principalement le pH, un domaine de prédominance existe pour chaque complexe. Cela signifie que les mobilités électrophorétiques déterminées à un pH connu sont des combinaisons des mobilités électrophorétiques des espèces en présence. En isolant ces domaines de prédominance, il est alors possible de réduire nettement les incertitudes associées aux différentes valeurs.

L'hydrolyse du Pu(VI) et l'existence d'éventuels complexes mixtes ont été intentionnellement ignorées lors de la détermination des constantes de stabilité du système Pu(VI) – carbonates. En effet, l'hydrolyse est négligée puisque l'espèce  $\text{PuO}_2\text{OH}^+$  ne représente que seulement 4 % entre pH 3 et pH 5 d'après le diagramme de spéciation (**Figure 37**). Au-delà de pH 5, la contribution de l'espèce doublement hydrolysée  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$  est également extrêmement faible (de l'ordre de  $10^{-6}$  % à pH 10). Par ailleurs, la présence de complexes mixtes potentiels n'a pas été considérée ici. En effet, outre l'absence de données concernant les complexes hydroxo-carbonate de Pu(VI), le très bon accord obtenu sans considérer de telles espèces suggère que si ces dernières existent, leur contribution demeure négligeable dans nos conditions expérimentales.



**Figure 37.** Diagramme de répartition des espèces présentes dans une solution de Pu(VI) à  $10^{-8}$  M en milieu carbonate 0,1 M et  $\text{NaClO}_4$  à  $25 \pm 1$  °C et à  $I = 0,202$  m (réalisé à partir des constantes obtenues dans cette étude et des constantes d'hydrolyse de la littérature [4]).

A partir des données obtenues expérimentalement en milieu  $\text{NaClO}_4$  et en les comparant à celles de la littérature, il a également été possible d'obtenir expérimentalement de nouveaux coefficients d'interaction spécifique dans le cas des interactions Pu(VI) – carbonate. Cette détermination apparaît très importante car les valeurs des coefficients d'interaction spécifique recommandées par l'OCDE/AEN dans le cas du système Pu(VI) – carbonates ont été considérées par analogie avec celles obtenues pour les deux systèmes U(VI) – carbonates et Np(VI) – carbonates.



**Figure 38.** Variation de  $\log_{10}\beta_n + \Delta z^2 D$  ( $n = 1, 2, 3$ ) en fonction de la molalité obtenue à partir de différentes références (cercle [2], triangle rouge (ce travail) et losange [3]) à  $25 \pm 1$  °C. Les valeurs de  $\Delta z^2$  pour  $\text{PuO}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  et  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  sont respectivement de  $-8$ ,  $-8$  et  $0$ .

La pente de chaque ajustement mathématique (lignes rouges) correspond à la valeur de  $-\Delta\epsilon$  associée à la réaction de formation du complexe considéré (**Tableau 10**). La pente  $-\Delta\epsilon$  représente la différence de coefficients d'interaction spécifique dans l'équation (57). Cette différence est calculée selon l'équation (58) qui, dans le cas du système Pu(VI) – carbonate, s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta\epsilon = (\epsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-2)-}} - \epsilon_{\text{PuO}_2^{2+}} - n \epsilon_{\text{CO}_3^{2-}}) \quad (\text{où } n = 1, 2, 3) \quad (63)$$

Dans cette expression  $\epsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-2)-}}$ ,  $\epsilon_{\text{PuO}_2^{2+}}$  et  $\epsilon_{\text{CO}_3^{2-}}$  correspondent respectivement aux coefficients d'interaction spécifique du complexe  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-2)-}$ , de l'ion plutonyle (VI) libre  $\text{PuO}_2^{2+}$  et de l'anion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  avec leur contre-ion associé.

**Tableau 10.** Constantes de stabilité  $\beta_n^0$  et différences de coefficients d'interaction spécifique pour la réaction de formation  $\text{PuO}_2^{2+} + n \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-2)-}$ .

Réaction	$\log_{10}\beta^0$	$-\Delta\varepsilon$
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{CO}_3$	$9,34 \pm 0,42$	$0,36 \pm 0,20$
$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$14,99 \pm 0,06$	$0,18 \pm 0,03$
$\text{PuO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$17,94 \pm 0,30$	$0,08 \pm 0,15$

Concernant la formation du complexe neutre 1:1, la pente  $-\Delta\varepsilon$  qui s'établit à  $0,36 \pm 0,20$  permet, à partir des valeurs connues des coefficients d'interaction spécifique du Pu(VI) avec les ions carbonate en milieu  $\text{NaClO}_4$ , à savoir  $\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+} = -0,08 \pm 0,03$  [16] et  $\varepsilon_{\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-} = 0,46 \pm 0,05$  [17], de déterminer le coefficient d'interaction spécifique du complexe 1:1 Pu(VI) – carbonates  $\varepsilon_{\text{PuO}_2\text{CO}_3, \text{NaClO}_4} = 0,02 \pm 0,21$ . Cette valeur significativement proche de zéro est en accord avec la théorie.

La pente correspondant à la formation du complexe 1:2,  $-\Delta\varepsilon = 0,18 \pm 0,03$  permet, quant à elle, de calculer le coefficient d'interaction du complexe  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  avec  $\text{Na}^+$ . La valeur obtenue, i.e.  $\varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Na}^+} = 0,12 \pm 0,08$  reste compatible, aux incertitudes près, avec celle recommandée par l'OCDE en considérant l'analogie avec le complexe  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  ( $\varepsilon_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Na}^+} = \varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Na}^+} = -0,02 \pm 0,09$ ) [17] et avec celle obtenue par estimation pour  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  ( $\varepsilon_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Na}^+} = \varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Na}^+} = -0,02 \pm 0,14$ ) [18].

Concernant le complexe 1:3, la pente  $-\Delta\varepsilon = 0,08 \pm 0,15$  conduit à un coefficient d'interaction spécifique  $\varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+} = 0,14 \pm 0,18$  en bon accord avec les données reportées dans la littérature en considérant une analogie avec l'uranium ( $\varepsilon_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+} = \varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+} = -0,01 \pm 0,11$ ) [17] ainsi qu'avec la valeur moyenne proposée par l'OCDE sur la base des résultats obtenus pour l'uranium et pour le neptunium (i.e.  $\varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+} = -0,2 \pm 0,3$ ) [18]. L'ensemble des coefficients d'interaction spécifique obtenus au cours de ce travail ou reportés dans la littérature sont fournis dans le **Tableau 11**. Toutes les valeurs déduites par analogie avec les systèmes U(VI) – carbonate et Np(VI) – carbonate y sont reportées en rouge, à titre de comparaison.

**Tableau 11.** Comparaison des valeurs des coefficients d'interaction spécifique obtenues en milieu  $\text{NaClO}_4$  dans le cas de l'ion plutonyl (VI) et des complexes 1:1, 1:2 et 1:3 Pu(VI) – carbonate au cours de ce travail avec celles reportées dans la littérature.

Référence	Coefficient TIS			
	$\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-$	$\text{PuO}_2\text{CO}_3, \text{NaClO}_4$	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{Na}^+$	$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+$
[16]	/	0	$-0,02 \pm 0,09$ <sup>(2)</sup>	$-0,01 \pm 0,11$ <sup>(4)</sup>
[17]	$0,46 \pm 0,05$ <sup>(1)</sup>	0	/	/
[18]	/	0	$-0,02 \pm 0,14$ <sup>(3)</sup>	$-0,2 \pm 0,3$ <sup>(5)</sup>
Ce travail*	/	$0,02 \pm 0,21$	$0,12 \pm 0,08$	$0,14 \pm 0,18$

\*valeurs calculées en utilisant les valeurs des coefficients d'interaction spécifique recommandées par l'OCDE, i.e.  $\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+} = -0,08 \pm 0,03$  [16] et  $\varepsilon_{\text{PuO}_2^{2+}, \text{ClO}_4^-} = 0,46 \pm 0,05$  [17]

(1) valeur obtenue par analogie avec  $\text{UO}_2^{2+}$

(2) valeur obtenue par analogie avec  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$

(3) valeur obtenue par analogie avec une valeur estimée pour  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$

(4) valeur obtenue par analogie avec  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$

(5) valeur moyenne obtenue par analogie avec  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  et  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$

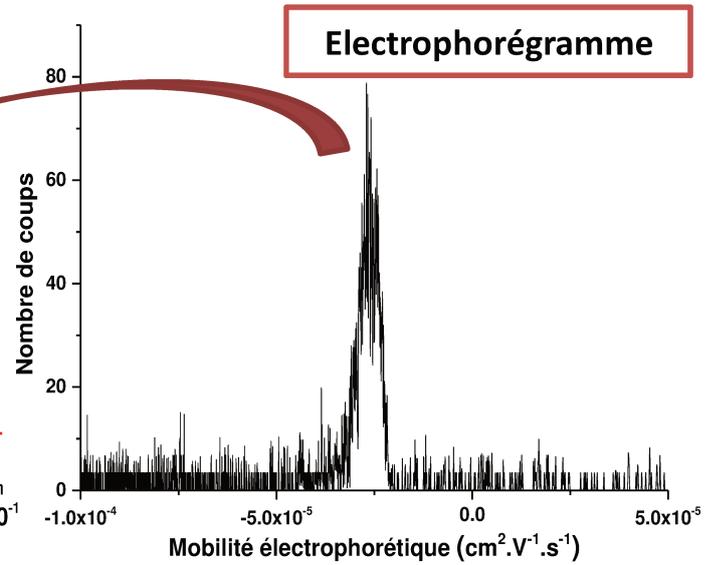
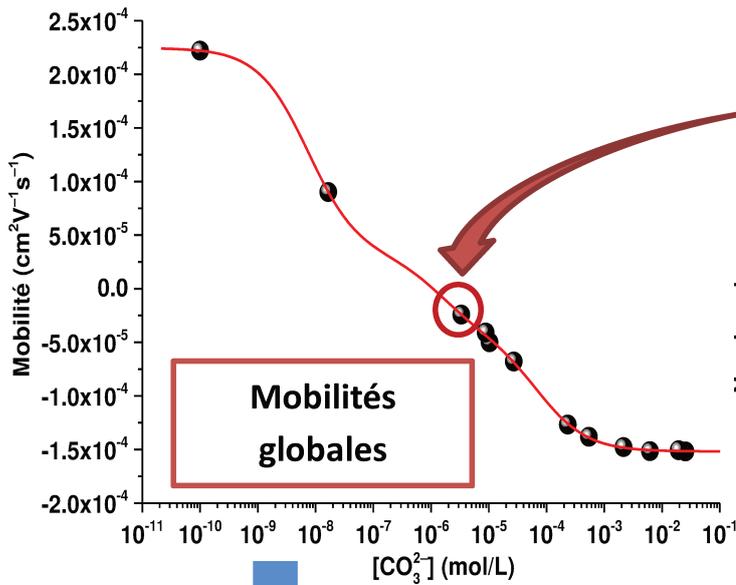
## Résumé

La stabilisation du Pu(VI) suivie de la détermination des constantes de stabilité associées à cette espèce ne constitue pas une tâche aisée. Contrairement aux autres techniques d'étude de spéciation telles que la méthode de solubilité, le couplage EC-ICP-MS permet d'étudier précisément la complexation des actinides à l'échelle des ultra-traces. Appliqué au système Pu(VI) – carbonate en milieu NaClO<sub>4</sub> 0,202 m, cette technique a une nouvelle fois démontré sa capacité à obtenir des valeurs non seulement cohérentes mais globalement plus précises que celles reportées dans la littérature, à savoir  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2\text{CO}_3} = 8,12 \pm 0,02$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^-} = 13,96 \pm 0,04$  et  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} = 18,10 \pm 0,03$ . En extrapolant ces valeurs à force ionique nulle à l'aide de la Théorie d'Interaction Spécifique (TIS), les constantes de stabilité déterminées dans ces travaux apparaissent en très bon accord avec celles recommandées par l'OCDE.

Par ailleurs, la comparaison des constantes de stabilité obtenues expérimentalement au cours de cette étude et celles référencées dans la littérature à différentes forces ioniques a permis de déterminer les coefficients d'interaction spécifiques, jusqu'alors seulement évalués par analogie avec d'autres systèmes actinide(VI) – carbonate. Ainsi, les coefficients d'interaction spécifique déterminés au cours de ce travail, i.e.  $\varepsilon_{\text{PuO}_2\text{CO}_3, \text{NaClO}_4} = 0,02 \pm 0,21$ ,  $\varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^-, \text{Na}^+} = 0,12 \pm 0,08$  et  $\varepsilon_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}, \text{Na}^+} = 0,14 \pm 0,18$ , apparaissent en bon accord avec les valeurs proposées par analogie

Le couplage EC-ICP-MS constitue donc un outil attractif pour mener l'étude de la spéciation des actinides dans des milieux très faiblement concentrés et parfois complexes de par leur diversité (eaux de surface, océans et plus globalement conditions environnementales). En complément de ce travail, l'analyse du système Pu(VI) – carbonate à différentes températures apparaît désormais nécessaire pour disposer d'un jeu de données thermodynamiques complet associées à ce système, ce qui fait souvent défaut pour de tels systèmes. Dans ce cadre, le couplage EC-ICP-MS permettant de réaliser des mesures en température, sur un domaine s'étendant de 15°C à 55 °C, peut contribuer très favorablement à une telle étude.

## Fiche résumé



Constantes de stabilité

$\log_{10}\beta_{PuO_2CO_3}$	$\log_{10}\beta_{PuO_2(CO_3)_2^{2-}}$	$\log_{10}\beta_{PuO_2(CO_3)_3^{4-}}$
$8,12 \pm 0,02$	$13,96 \pm 0,04$	$18,10 \pm 0,04$

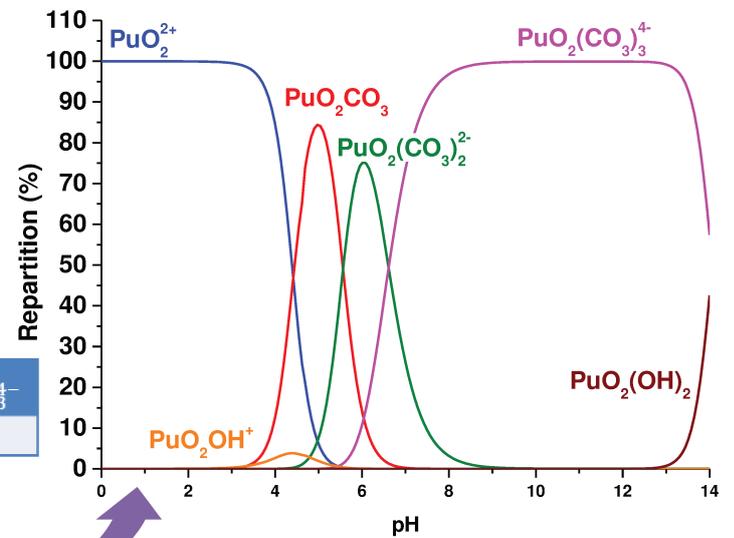
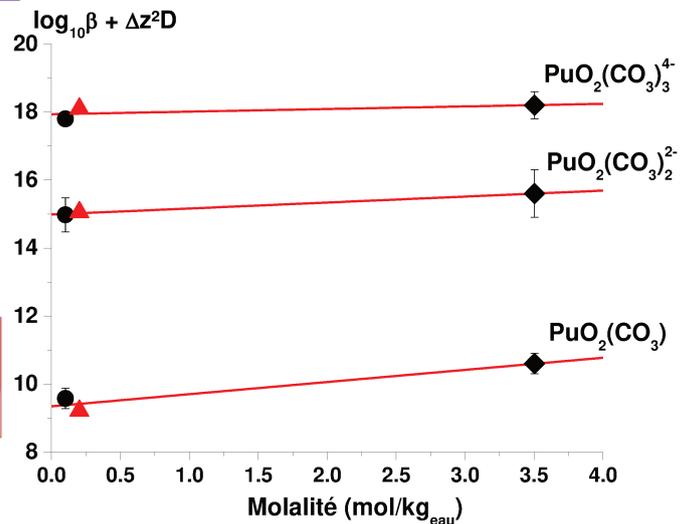


Diagramme spéciation

Coefficients TIS

$PuO_2CO_3, NaClO_4$	$PuO_2(CO_3)_2^{2-}, Na^+$	$PuO_2(CO_3)_3^{4-}, Na^+$
$0,02 \pm 0,21$	$0,12 \pm 0,08$	$0,14 \pm 0,18$



## Références

1. Topin, S., Aupiais, J.: The pentavalent actinide solution chemistry in the environment. *Journal of Environmental Radioactivity*. **153**, 237 (2016).
2. Pashalidis, I., Czerwinski, K.R., Fanghänel, T., Kim, J.I.: Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems. Determination of Stability Constants. *Radiochimica Acta*. **76**, 55-62 (1997).
3. Robouch, P., Vitorge, P.: Solubility of PuO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>). *Inorganica Chimica Acta*. **140**, 239 (1987).
4. Guillaumont, R., Mompean, F.J., Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. OECD Nuclear Energy Agency edn., (2003).
5. Topin, S., Aupiais, J., Baglan, N.: Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS. *Radiochimica Acta*. **98**, 71-75 (2010).
6. Topin, S., Aupiais, J., Baglan, N., Vercouter, T., Vitorge, P., Moisy, P.: Trace Metal Speciation by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sulfate and Chloride Complexes of Np(V) and Pu(V). *Analytical Chemistry*. **81**, 5354 (2009).
7. Topin, S., Aupiais, J., Moisy, P.: Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS. *Electrophoresis*. **30**, 1747 (2009).
8. Leguay, S., Vercouter, T., Topin, S., Aupiais, J., Guillaumont, D., Miguirditchian, M., Moisy, P., and Le Naour, C.: New Insights into Formation of Trivalent Actinides Complexes with DTPA. *Inorg. Chem*. **51**, 12638-12649 (2012).
9. Brunel, B., Philippini, V., Mendes, M., Aupiais, J.: Actinide oxalate complexes formation as a function of temperature by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Radiochimica Acta*. **103**, 27-37 (2015).
10. Ambard, C., Delorme, A., Baglan, N., Aupiais, J., Pointurier, F., Madic, C.: Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium. *Radiochimica Acta*. **93**, 665-673 (2005).
11. Mauerhofer, E., Zhernosekov, K.P., Rösch, F.: Limiting transport properties and hydration numbers of actinyl ions in pure water. *Radiochimica Acta*. **92**, 5-10 (2004).
12. Arndt, F.; Marx, G.: Determination of Ionic Mobilities of Plutonium (VI) in aqueous Solutions at 298 K by Use of Conductivities. *Z. Naturforsch.*, **36a**, 1019-1020, (1981).
13. Mizuoka, K., Grenthe, I., Ikeda, Y.: Structural and Kinetic Studies on Uranyl(V) Carbonate Complex Using <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. *Inorganic Chemistry*. **44**, 4472 (2005).
14. Philippini, V., Vercouter, T., Aupiais, J., Topin, S., Ambard, C., Chaussé, A., Vitorge, P.: Evidence of different stoichiometries for the limiting carbonate complexes across the lanthanide(III) series: A capillary electrophoresis-mass spectrometry study. *Electrophoresis*. **29**, 2041 (2008).
15. Ullman, W.J., Schreiner, F.: Calorimetric Determination of the Enthalpies of the Carbonate Complexes of U(VI), Np(VI). and Pu(VI) in Aqueous Solution at 25° C. *Radiochimica Acta*. **43**, 37-44 (1988).

16. Ciavatta, L.: The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria. *Ann. Chim.* **70**, 551-562 (1980).
17. Grenthe, I.: *Chemical Thermodynamics of Uranium*. OECD Nuclear Energy Agency edn., (1992).
18. Lemire, R.J.: *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*. OECD Nuclear Energy Agency edn., (2001).



# Chapitre 4

---

Complexation du neptunium  
et du plutonium pentavalents  
par les ions carbonate



## 4.1. Introduction

Comme cela a été mentionné lors de l'étude sur la complexation du Pu(VI) par les ions carbonate, il est particulièrement intéressant de s'intéresser au comportement des actinides pentavalents dans l'environnement et plus particulièrement dans les eaux de surface. Cependant, il n'existe que très peu de données thermodynamiques dans la littérature relatives aux systèmes Np(V) et Pu(V) – carbonate. En effet, l'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN) a réalisé un travail conséquent afin de proposer des constantes de stabilité à 25 °C mais reste confrontée à un manque de données expérimentales pour différentes forces ioniques et températures [1, 2]. Les données concernent les réactions de formation ainsi que les constantes de stabilité associées aux trois équilibres suivants :



Le travail mené dans le cadre de cette étude vise donc à enrichir la base de données en déterminant, pour ces trois systèmes, les constantes de stabilité à plusieurs températures ainsi que les variations d'enthalpie et d'entropie molaires de réaction associées. Concernant les constantes de formation des complexes Np(V) – carbonate, l'AEN recommande les valeurs suivantes :  $4,962 \pm 0,061$ ,  $6,534 \pm 0,083$  et  $5,500 \pm 0,110$  à force ionique nulle et 25 °C pour les réactions de formation des complexes respectivement 1:1, 1:2 et 1:3 [3]. Les travaux de Topin réalisés sur ce système en milieu 0,37 M NaClO<sub>4</sub> ont également permis de fournir un jeu de constantes de formation obtenu à partir de mesures réalisées par EC-ICP-MS. Les valeurs obtenues sont parfaitement concordantes avec celles recommandées par l'AEN :  $\log_{10}\beta_1^0(\text{NpO}_2\text{CO}_3^-) = 4,878 \pm 0,118$ ,  $\log_{10}\beta_2^0(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}) = 6,559 \pm 0,108$  et  $\log_{10}\beta_3^0(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}) = 5,636 \pm 0,145$  [4]. Plus récemment, une étude réalisée par titrage spectrophotométrique a conduit à l'obtention de données thermodynamiques à plusieurs températures dans 0,1 M LiClO<sub>4</sub> [1]. A l'exception de la constante de formation du troisième complexe, les valeurs obtenues par Yang et al. à 25°C ( $\log_{10}\beta_1^0(\text{NpO}_2\text{CO}_3^-) = 4,57 \pm 0,26$  et  $\log_{10}\beta_2^0(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}) = 6,06 \pm 0,30$ ) semblent systématiquement inférieures à celles recommandées par l'AEN pour les complexes 1:1 et 1:2 tandis que pour le complexe 1:3, la valeur est supérieure mais compatible aux incertitudes près ( $\log_{10}\beta_3^0(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}) = 5,80 \pm$

0,35). Les constantes de formation déterminées à plusieurs températures par Yang et al. ont permis de calculer des variations d'enthalpie ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et d'entropie ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) pour le système Np(V) – carbonate. Ils ont reporté la série de valeurs suivantes :  $\Delta H_1 = -8,6 \pm 1,5$  et  $\Delta S_1 = 58,6 \pm 5,0$  pour le complexe 1:1,  $\Delta H_2 = 0,3 \pm 1,7$  et  $\Delta S_2 = 117 \pm 7,0$  pour le complexe 1:2 et  $\Delta H_3 = -21,0 \pm 2,0$  et  $\Delta S_3 = 40,6 \pm 9,7$  pour le complexe 1:3.

Concernant le système Pu(V) – carbonate, l'AEN recommande l'utilisation des valeurs de constantes de formation suivantes :  $5,120 \pm 0,140$  pour le complexe 1 :1 et  $5,025 \pm 0,920$  pour le complexe 1:3. A l'heure actuelle, l'AEN ne recommande aucune valeur associée à la réaction de formation du complexe 1:2 [5]. En l'absence de données expérimentales fiables pour ce complexe, elle recommande d'utiliser la valeur obtenue pour le complexe  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ , considéré comme analogue du  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ . Les travaux de Topin ont également permis d'obtenir un jeu de valeurs pour le système Pu(V) – carbonate en bon accord avec celui recommandé par l'AEN :  $\log_{10}\beta_1^0(\text{PuO}_2\text{CO}_3^-) = 4,95 \pm 0,01$ ,  $\log_{10}\beta_2^0(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}) = 6,34 \pm 0,10$  et  $\log_{10}\beta_3^0(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}) = 5,61 \pm 0,16$ . Cependant, il n'existe pas de données à d'autres températures dans la littérature.

Ainsi, le couplage EC-ICP-MS, dont les avantages pour l'étude de la spéciation des actinides ont déjà été décrits [6–9], a été employé pour obtenir un jeu de constantes de formation des complexes Np(V) et Pu(V) – carbonate à plusieurs températures ainsi que les variations d'enthalpie et d'entropie molaires de réaction.

## 4.2. Conditions expérimentales

### 4.2.1. Paramètres d'analyse

Afin de réaliser de telles déterminations à plusieurs températures, un bain thermostaté couplé à un système Pelletier a été utilisé. La température du bain pouvant être contrôlée entre 5 et 85 °C, ce domaine couvre largement la gamme de températures accessibles par électrophorèse capillaire (15-55°C). Cependant, la régulation thermique étant limitée à 55 °C au maximum, l'étude de spéciation a été entreprise à quatre températures comprises entre 25 °C et 50 °C. Comme pour l'étude menée sur le système Pu(VI) – carbonate, les paramètres utilisés pour cette étude ont permis de limiter l'échauffement au sein du capillaire à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Les paramètres utilisés spécifiquement pour l'étude des interactions An(V) – carbonate sont fournis dans le **Tableau 12**.

**Tableau 12.** Caractéristiques du capillaire utilisé et température d'analyse.

L (cm)	Pré-poussée	Tension (V)	T (°C)
62,2	30 s à 83 mbar	7000	25-50 (± 1)

Au-delà de la méthodologie permettant la détermination des constantes de stabilité, déjà détaillée dans le chapitre 2.6, il est nécessaire ici de préciser la procédure appliquée pour obtenir les données thermodynamiques à partir des constantes de stabilité à plusieurs températures. Ainsi, la variation d'enthalpie molaire de réaction a été calculée à partir de la loi de Van't Hoff, dont l'intégration conduit à :

$$\log_{10}\beta(T) = \log_{10}\beta(T_0) + \frac{\Delta_r H_m}{R \times \ln(10)} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (67)$$

où R est la constante des gaz parfaits (8,314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>),  $\beta(T)$  et  $\beta(T_0)$  sont les constantes de stabilité obtenues à T (temperature expérimentale) et T<sub>0</sub> (température de référence : 298,15 K).

La variation d'entropie molaire de réaction a, quant à elle, été directement calculée à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz, à savoir:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T_0 \times \Delta_r S_m \quad (68)$$

$$\text{avec } \Delta_r G_m = -R \times T_0 \times \ln(\beta(T_0)) \quad (69)$$

#### 4.2.2. Préparation des solutions

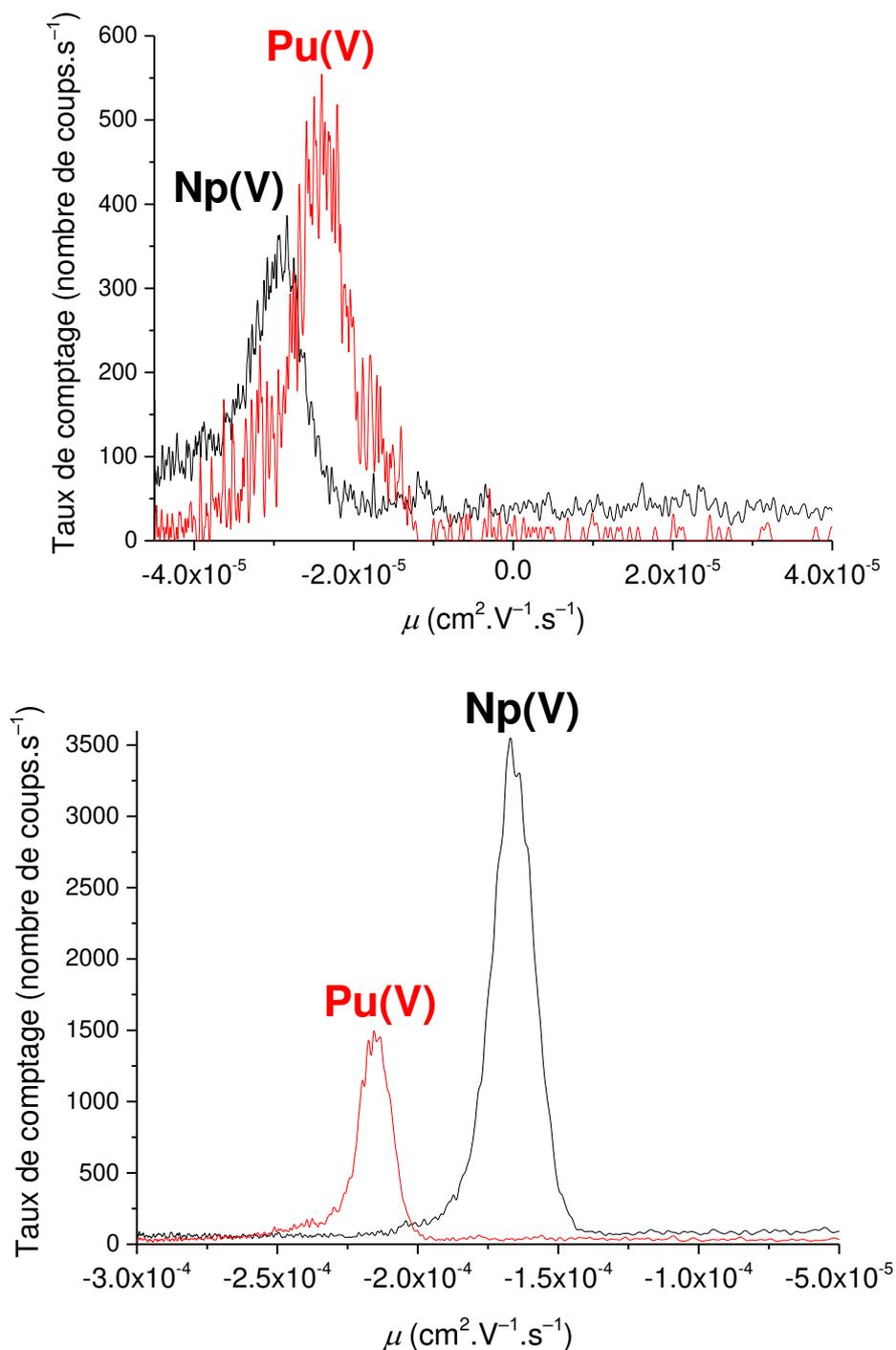
Afin de préparer la solution de Np(V) à la concentration de 10<sup>-8</sup> M dans NaClO<sub>4</sub> 0,202 m, 0,2 mL d'une solution 2 × 10<sup>-6</sup> M en Np(V) conditionnée dans HNO<sub>3</sub> 4 M a été évaporée à sec. Trois ajouts successifs de 0,2 mL d'acide perchlorique 11,6 M suivis d'étapes d'évaporation à sec à 100°C ont permis d'éliminer toute présence des ions nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et de parvenir à la préparation d'une solution de Np(V) en milieu perchlorique. Le résidu issu de la dernière évaporation est finalement dissous dans 1 mL d'une solution de NaClO<sub>4</sub> 0,202 m préparée à partir de perchlorate de sodium solide. En réalisant une analyse de cette solution par couplage EC-ICP-MS, il a été possible de vérifier que la totalité du neptunium était présent sous la forme de neptunyle, NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>. En effet, un seul pic associé à une mobilité caractéristique du neptunium pentavalent a été observé sur l'électrophorégramme.

Pour préparer la solution de Pu(V) à la concentration de  $10^{-8}$  M dans NaClO<sub>4</sub> 0,202 m, 0,2 mL d'une solution de plutonium tétravalent de concentration  $5 \times 10^{-6}$  M conditionnée dans HNO<sub>3</sub> 4 M a été évaporée à sec. Trois ajouts successifs de 0,2 mL d'acide perchlorique 11,6 M suivis d'étapes d'évaporation à sec à 250°C ont permis d'oxyder quantitativement le Pu(IV) en Pu(VI). Le résidu issu de la dernière évaporation a été finalement dissous dans 1 mL d'une solution de NaClO<sub>4</sub> 0,202 m préparée à partir de perchlorate de sodium solide. Cette étape de dissolution a permis de réduire le Pu(VI) formé en Pu(V). L'analyse de cette solution par couplage EC-ICP-MS a permis de vérifier que le plutonium est uniquement présent sous la forme de plutonyl, PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>. En effet, comme pour le neptunium, un seul pic associé à une mobilité caractéristique du plutonium pentavalent a été observé sur l'électrophorégramme (**Figure 39**).

## 4.3. Résultats et discussion

### 4.3.1. Résultats

A l'instar des observations reportées au sujet de l'étude sur le Pu(VI) (Chapitre 3) et indépendamment des conditions opératoires (pH, température, ...), un seul pic (caractéristique de Np(V) ou de Pu(V)) a toujours été observé sur les différents électrophorégrammes. Par analogie avec le système Pu(VI) – carbonate, ce pic unique traduit l'échange rapide entre l'actinide (V) et le(s) ligand(s) lors de la migration électrophorétique et s'explique par le caractère labile des complexes An(V) – carbonate [10]. Afin de calculer la véritable mobilité électrophorétique, il a été nécessaire de corriger le temps de migration de l'espèce par celui du marqueur neutre présent au sein de l'échantillon selon la relation (23). Ainsi, sur la **Figure 39**, les mobilités électrophorétiques globales des espèces sont négatives (entre  $-1,5 \times 10^{-4}$  et  $-2,5 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>. V<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>) ce qui implique que la charge moyenne de toutes les espèces présentes dans la bande de migration est négative. En réalisant cette même correction à différents pH et températures, les mobilités globales permettant la caractérisation des systèmes Np(V) et Pu(V) – carbonate ont été obtenues. Aucune variation du degré d'oxydation de l'un ou l'autre des deux éléments transuraniens considérés n'a été observé [11, 12]. La comparaison des deux électrophorégrammes présentés sur la **Figure 39** met clairement en évidence une modification de l'ordre de migration des espèces carbonates du Np(V) et du Pu(V) en fonction de la température. Cette observation traduit une dépendance en température des réactions de formation des complexes Pu(V) – carbonate plus forte pour les complexes Np(V) – carbonate.

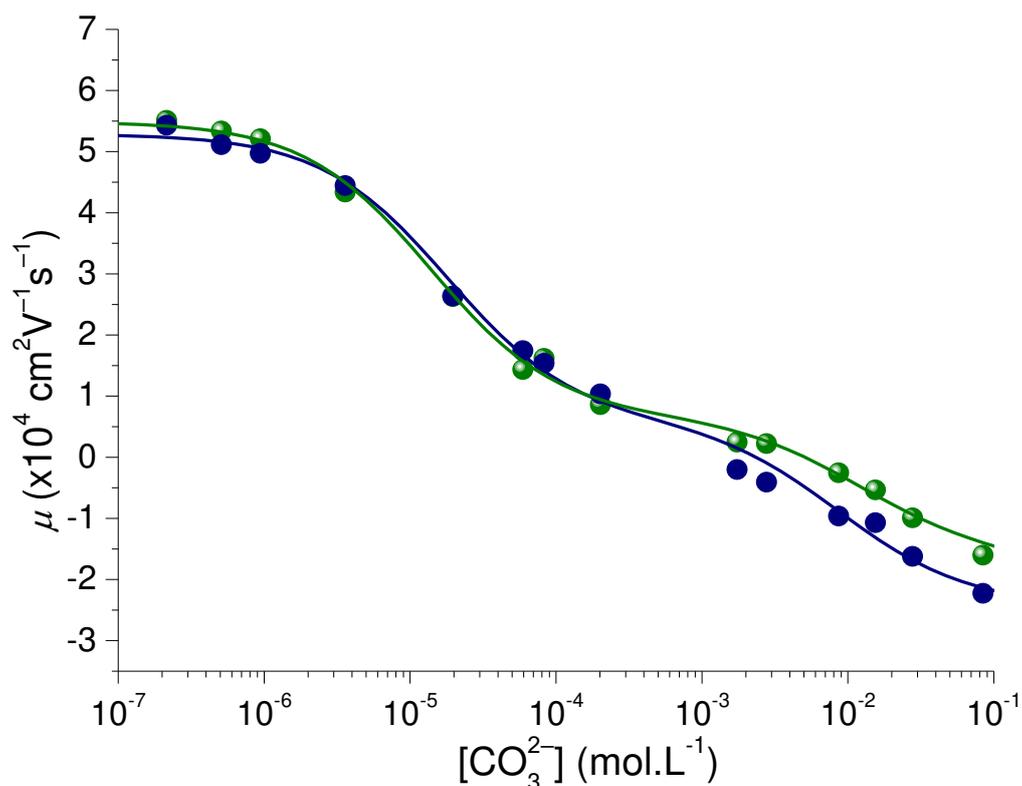


**Figure 39.** Electrophorégrammes obtenus dans NaClO<sub>4</sub> 0,202 m avec  $[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-2}\text{M}$  et  $[\text{NpO}_2^+] = [\text{PuO}_2^+] = 10^{-8}\text{M}$  pour les espèces carbonatées de Np(V) (en noir) et de Pu(V) (en rouge) à 25°C (en haut) et à 50°C (en bas). L'axe des mobilités est obtenu par correction du temps de séparation avec le flux électroosmotique.

Pour rappel, les constantes de stabilité des complexes An(V) – carbonate sont extraites de l'équation (48) (chapitre 2.6.2) reliant la mobilité électrophorétique de l'espèce aux mobilités des autres complexes, leur constante de formation et la concentration en ions carbonate libres. Cette relation appliquée au système An(V) – carbonate conduit à l'équation suivante :

$$\mu_{ep} = \frac{\mu_{\text{AnO}_2^+} + \sum_{n=1}^3 \left( \mu_{\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-1)-}} \times [\text{CO}_3^{2-}]^n \times \beta_{\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-1)-}} \right)}{1 + \sum_{n=1}^3 \left( \beta_{\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-1)-}} \times [\text{CO}_3^{2-}]^n \right)} \quad (70)$$

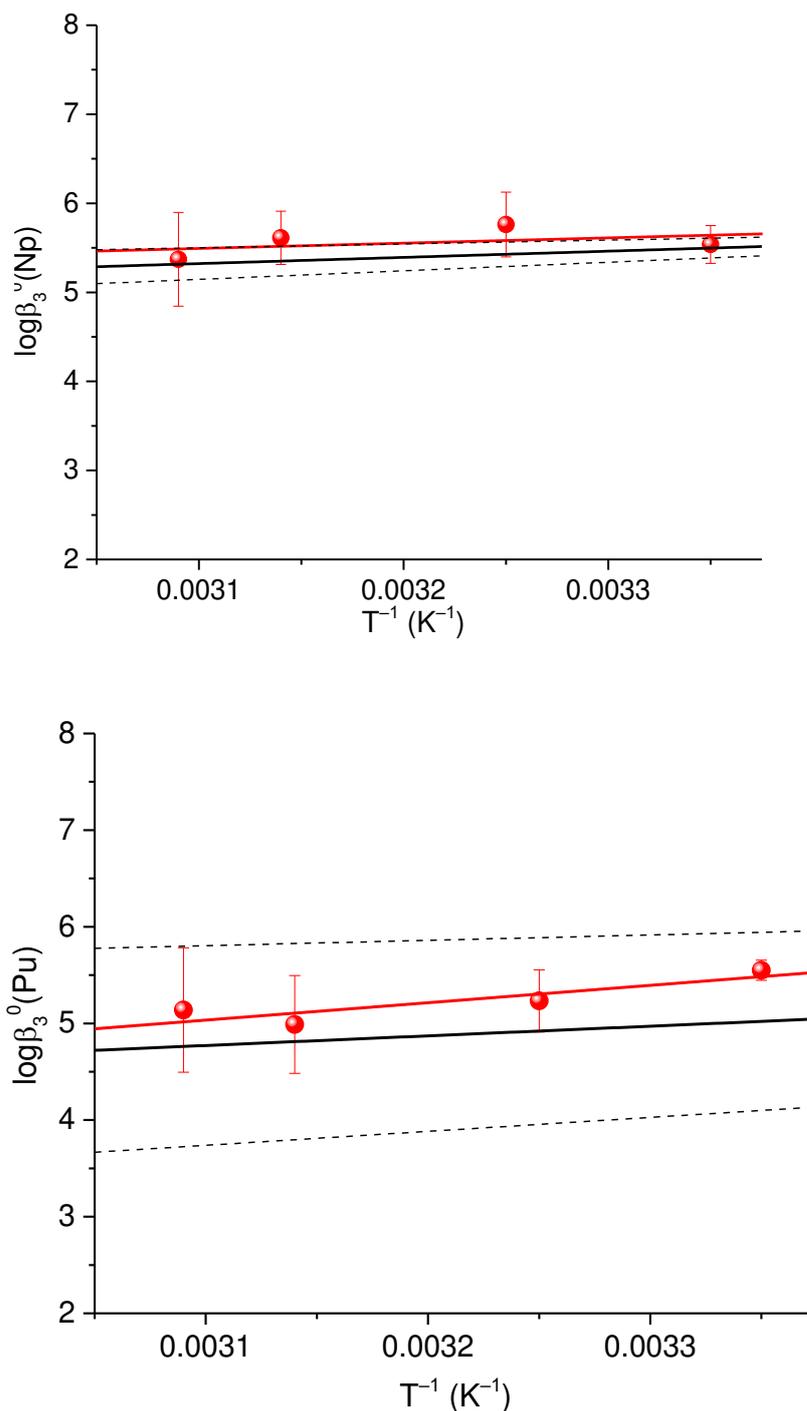
où  $\mu_{\text{AnO}_2^+}$  représente la mobilité électrophorétique de l'ion actinyle (V),  $\mu_{\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-1)-}}$  celle du complexe An(V)/n-carbonates,  $\beta_{\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-1)-}}$  est la constante de stabilité du complexe An(V)/n-carbonates et  $[\text{CO}_3^{2-}]$  est la concentration en ions carbonate libres déterminée par la méthode détaillée dans le chapitre 2.5.2. Un ajustement mathématique, basé sur l'équation (70), appliqué aux mobilités globales obtenues permet alors de déterminer les constantes de stabilité. Le traitement des données réalisé reste, de la même manière que pour l'étude de Pu(VI), robuste en raison des nombreuses contraintes appliquées à l'ajustement mathématique : la diminution de la mobilité des complexes avec leur charge, le signe des mobilités pour les complexes cationiques ( $\mu > 0$ ), anioniques ( $\mu < 0$ ) et neutres ( $\mu = 0$ ) ainsi que la présence d'un plateau lorsque les conditions de prédominance du complexe limite sont respectées (Figure 40). Contrairement aux travaux réalisés sur le Pu(VI), il n'y a pas de plateau aux concentrations les plus élevées en carbonates car il y a coexistence des complexes 1:2 et 1:3 dans ces conditions.



**Figure 40.** Mobilités globales des espèces Np(V) – (en vert) et Pu(V) – carbonate (en bleu) dans NaClO<sub>4</sub> 0,202 m à 50°C. Les ajustements mathématiques réalisés à partir de la relation (7) sont aux couleurs respectives des points expérimentaux.

En comparant les valeurs obtenues à la fois pour Np(V) et Pu(V) et en tenant compte des incertitudes associées, les résultats montrent une grande similitude entre les deux actinides étudiés. L’analogie concernant leur réactivité en solution aqueuse, et plus particulièrement dans l’environnement, semble validée à la vue de ces données.

La variation de la température d’analyse entraîne des différences de mobilités et de constantes de formation. Ainsi, il a été possible de déterminer des constantes de stabilities à 25°C, 35°C, 45°C et 50°C. Les variations d’enthalpie et d’entropie molaires associées aux réactions de formation des complexes An(V) – carbonate ont été déduites de la loi de Van’t Hoff (**Figure 41**, **Tableau 13**). Les incertitudes très élevées obtenues sont liées à la forte dispersion des données expérimentales. Cependant, en tenant compte des incertitudes, l’analogie de comportement entre le Np(V) et le Pu(V) est de nouveau observée.



**Figure 41.** Exemple de variation de  $\log \beta_3^0$  en fonction de l'inverse de la température pour les systèmes Np(V) – (en haut) et Pu(V) – carbonates (en bas). La droite noire représente la recommandation de l'AEN (incertitudes en pointillés) tandis que la rouge représente la régression linéaire selon la loi de Van't Hoff obtenue à partir des données expérimentales. Les variations de  $\log \beta^0$  des trois complexations pour chaque actinide sont rassemblées dans l'**Annexe A**.

Les variations de  $\log\beta_3^0$  des systèmes Np(V) – et Pu(V) – tri carbonatés en fonction l'inverse de la température sont représentés sur la Figure 3 car nous ne disposons que de ces seules données recommandées par l'AEN. A partir de ces données thermodynamiques [3] et en considérant les incertitudes associées, un intervalle de confiance a été défini (tracé en noir). Les valeurs obtenues pour le système Np(V) – carbonate sont en excellent accord aux incertitudes près avec celles recommandées par l'AEN (points et moyenne tracés en rouge). Les valeurs concernant la complexation du Pu(V) par les ions carbonate sont déterminées en utilisant la même méthodologie que celle appliquée lors de l'étude du système Np(V) – carbonate. Ces données sont également en bon accord avec les valeurs référencées par l'AEN et montrent que la méthodologie appliquée est adaptée à l'étude du plutonium pentavalent en présence d'ions carbonate.

**Tableau 13.** Constantes de formation et données thermodynamiques associées aux systèmes Np(V) – et Pu(V) – carbonate déterminés dans NaClO<sub>4</sub> 0,202 m à différentes températures et extrapolés à force ionique nulle par la TIS.

Réaction	T (°C)	log β <sub>m</sub>	Δ <sub>r</sub> H <sub>m</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Δ <sub>r</sub> S <sub>m</sub> (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	log β <sub>m</sub> <sup>0</sup>	Δ <sub>r</sub> H <sub>m</sub> <sup>0</sup> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Δ <sub>r</sub> S <sub>m</sub> <sup>0</sup> (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	25	4,461 ± 0,071	26,77 ± 14,28	175,19 ± 48,00	4,938 ± 0,079	27,37 ± 12,19	186,34 ± 40,90
	35	4,578 ± 0,042			5,054 ± 0,046		
	45	4,656 ± 0,085			5,153 ± 0,091		
	50	4,873 ± 0,050			5,349 ± 0,060		
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	25	6,538 ± 0,209	27,52 ± 24,98	217,48 ± 83,98	6,453 ± 0,213	28,83 ± 27,86	220,23 ± 93,38
	35	6,643 ± 0,157			6,493 ± 0,179		
	45	6,991 ± 0,170			6,906 ± 0,174		
	50	6,811 ± 0,099			6,726 ± 0,098		
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 3CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup>	25	7,311 ± 0,140	-14,10 ± 37,55	92,65 ± 126,34	5,538 ± 0,106	-11,38 ± 34,26	67,84 ± 115,56
	35	7,564 ± 0,476			5,762 ± 0,363		
	45	7,361 ± 0,392			5,612 ± 0,299		
	50	7,120 ± 0,697			5,371 ± 0,526		
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	25	4,448 ± 0,084	16,01 ± 35,10	138,86 ± 117,72	4,927 ± 0,093	15,95 ± 35,14	147,80 ± 117,78
	35	4,387 ± 0,064			4,865 ± 0,071		
	45	4,375 ± 0,163			4,853 ± 0,180		
	50	4,756 ± 0,060			5,234 ± 0,066		
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	25	6,356 ± 0,295	33,81 ± 39,10	235,07 ± 131,48	6,273 ± 0,299	34,02 ± 38,99	234,20 ± 130,66
	35	6,203 ± 0,107			6,126 ± 0,106		
	45	6,504 ± 0,342			6,421 ± 0,338		
	50	6,824 ± 0,098			6,747 ± 0,097		
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 3CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ PuO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup>	25	7,321 ± 0,137	-36,35 ± 26,59	18,22 ± 89,16	5,550 ± 0,104	-34,43 ± 26,22	-9,25 ± 87,88
	35	6,995 ± 0,431			5,233 ± 0,322		
	45	6,736 ± 0,683			4,989 ± 0,506		
	50	6,885 ± 0,864			5,138 ± 0,644		

### 4.3.2. Discussion

Les données compilées dans la littérature ainsi que celles obtenues au cours de cette étude sont regroupées dans le Tableau 14 [1, 3, 4]. L'extrapolation à force ionique nulle de ces valeurs a été réalisée grâce à la TIS selon les coefficients d'interaction spécifique recommandées par l'AEN [5]. Concernant les constantes de stabilité du système Np(V) – carbonate, les valeurs obtenues pour les complexes 1:1 et 1:2 apparaissent en très bon accord avec celles reportées dans les travaux de Topin et al. [4] et celles recommandées par l'AEN [3]. Cependant, bien que concordantes, les données précédentes obtenue au sein du laboratoire pour le complexe 1:3 semblent systématiquement légèrement surévaluées. De même, les travaux les plus récents obtenus par Yang et al. ne sont pas en complet accord avec les recommandations de l'AEN. Ainsi, la constante de formation associée au troisième complexe s'établit à  $\log \beta_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3}^0 = 5,80 \pm 0,35$  ce qui est éloigné de celle recommandée par l'AEN, à savoir  $\log \beta_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3}^0 = 5,500 \pm 0,110$ . Les valeurs associées à la formation des complexes 1:1 et 1:2 ne sont également pas en très bon accord avec les recommandations de l'AEN (**Tableau 14**).

En revanche il est important de noter une excellente concordance des valeurs obtenues au cours de ce travail avec celles déterminées par Topin *et al.* [4]. Toutefois, on peut noter que la valeur relative au complexe 1:3 demeure supérieure à celle préconisée par l'AEN (bien que compatible aux erreurs expérimentales près) laissant à penser qu'une correction n'a pas été totalement réalisée. On peut expliquer cet écart par la coexistence des complexes 1:2 et 1:3 pour les concentrations en carbonates libres les plus élevées. En effet, à de telles concentrations ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$ M), le plateau observé pourrait être lié à la présence simultanée des deux. Concrètement, dans les travaux de Topin *et al.*, les proportions des complexes 1:2 et 1:3 sont respectivement de 40% et de 60%. De la même manière, les proportions obtenues dans les conditions expérimentales de cette étude s'établissent approximativement à 45% pour le complexe 1:2 et à 55% pour le complexe 1:3. Cette constatation élimine la possibilité de déterminer une mobilité expérimentale  $\mu_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3}^{5-}$ , elle-même nécessaire à l'obtention d'une valeur précise de la constante de complexation  $\beta_3$ . En effet, la mobilité moyenne devient alors une combinaison linéaire des mobilités des deux complexes 1:2 et 1:3. Il n'est également pas possible d'estimer cette mobilité moyenne car il n'existe pas de modèle pour les complexes fortement chargés.

Il est important ici de faire une digression sur la relation entre mobilité électrophorétique et espèces hautement chargées ( $-4$  et au-delà). Philippini *et al.* avaient observé que la mobilité des complexes tétra carbonatés d'éléments lanthanide lourds ( $z = -5$ ) était plus faible que celles des complexes tri carbonatés d'éléments lanthanide légers ( $z = -3$ ) [13]. Elle a également observé que les

valeurs des mobilités étaient dépendantes de la nature du contre-ion selon l'ordre  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ . Les auteurs suggérèrent ainsi que l'appariement d'ions était responsable de la diminution de la charge effective du complexe. En se basant sur cette observation, il ne semble pas judicieux d'évaluer la mobilité du troisième complexe  $\text{Np(V)} - \text{carbonate}$  en se basant sur une variation monotone de la mobilité avec la charge. Il n'est pas plus juste d'estimer une mobilité par une relation empirique telle que celle donnée par Anderko car elle ne prend pas en compte l'appariement d'ions [14]. Par conséquent, afin de déterminer une mobilité pour le complexe  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ , la constante de stabilité  $\beta_3^0$  recommandée par l'AEN a été utilisée comme valeur pivot (**Tableau 14**) lors de l'ajustement mathématique des points expérimentaux. Ainsi, la mobilité du complexe  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  initialement obtenue après ajustement à  $\mu_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}} = -(1.65 \pm 0.34) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a été ré-évaluée à  $\mu_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}} = -(2.58 \pm 0.65) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces nouvelles valeurs ont été utilisées pour redéterminer les constantes  $\beta_3^0$  par l'ajustement mathématique. Il a donc été possible de ré-évaluer une valeur  $\beta_3^0$  inférieure de 0,4 unité logarithmique par rapport à la précédente. Du fait de la mise en évidence de l'analogie entre le  $\text{Np(V)}$  et le  $\text{Pu(V)}$  à la fois pour les constantes de complexation et les mobilités électrophorétiques [7] (**Figure 40**), cette nouvelle valeur de la mobilité de  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  a été utilisée pour réévaluer la constante de formation de  $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ . Cette méthodologie a été employée sur les travaux antérieurs de Topin *et al.* Elle a conduit à réévaluer à la baisse la constante de 0,2 unité logarithmique. L'extrapolation à force ionique nulle de ces 2 jeux de données obtenues à deux forces ioniques différentes sont en excellent accord (**Tableau 14**).

**Tableau 14.** Comparaison des constantes de stabilité et données thermodynamiques associées aux systèmes Np(V) – et Pu(V) – carbonate déterminées lors de cette étude et référencées dans la littérature à 25°C [1, 3, 4]. Les données sont extrapolées à force ionique nulle (TIS).

Réaction	I (mol/kg <sub>eau</sub> )	Technique	$\log \beta_m^0$	$\Delta_r H_m^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r S_m^0$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Réf
$\text{NpO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{CO}_3)^-$	0 (TIS)	Révision	$4,962 \pm 0,061$			[3]
	0,202 NaClO <sub>4</sub>	EC-ICPMS	$4,938 \pm 0,079$	$27,37 \pm 12,19$	$186,34 \pm 40,90$	Etude
	0,101 LiClO <sub>4</sub>	Spectro.	$4,57 \pm 0,26$	$-8,5 \pm 1,6$	$59,0 \pm 7,3$	[1]
	0,377 NaClO <sub>4</sub>	EC-ICPMS	$4,878 \pm 0,118$			[4]
$\text{NpO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	0 (TIS)	Révision	$6,534 \pm 0,083$			[3]
	0,202 NaClO <sub>4</sub>	EC-ICPMS	$6,453 \pm 0,213$	$28,83 \pm 27,86$	$220,23 \pm 93,38$	Etude
	0,101 LiClO <sub>4</sub>	Spectro.	$6,06 \pm 0,30$	$0,2 \pm 1,7$	$117 \pm 7$	[1]
	0,377 NaCl	EC-ICPMS	$6,559 \pm 0,108$			[4]
$\text{NpO}_2^+ + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	0 (TIS)	Révision	$5,500 \pm 0,110$	$-13,35 \pm 5,06$	$60,84 \pm 17,21$	[3]
	0,202 NaClO <sub>4</sub>	EC-ICPMS	$5,538 \pm 0,106$	$-11,38 \pm 34,26$	$67,84 \pm 115,56$	Etude
	0,101 LiClO <sub>4</sub>	Spectro.	$5,80 \pm 0,35$	$-20,9 \pm 2,0$	$41,1 \pm 11,2$	[1]
	0,377 NaCl	EC-ICPMS	$5,592 \pm 0,074^*$			[4]
$\text{PuO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)^-$	0 (TIS)	Révision	$5,120 \pm 0,140$			[3]
	0,202 NaClO <sub>4</sub>	EC-ICPMS	$4,927 \pm 0,093$	$15,95 \pm 35,14$	$147,80 \pm 117,78$	Etude
	0,377 NaClO <sub>4</sub>	EC-ICPMS	$4,947 \pm 0,099$			[4]
$\text{PuO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	0 (TIS)	Révision	$6,534 \pm 0,083^{\#}$			[3]
	0,202 NaClO <sub>4</sub>	EC-ICPMS	$6,273 \pm 0,299$	$34,02 \pm 38,99$	$234,20 \pm 130,66$	Etude
	0,377 NaCl	EC-ICPMS	$6,341 \pm 0,100$			[4]
$\text{PuO}_2^+ + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	0 (TIS)	Révision	$5,025 \pm 0,920$	$-19,110 \pm 8,500$	$32,115 \pm 33,509$	[3]
	0,202 NaClO <sub>4</sub>	EC-ICPMS	$5,550 \pm 0,104$	$-34,43 \pm 26,22$	$-9,25 \pm 87,88$	Etude
	0,377 NaCl	EC-ICPMS	$5,450 \pm 0,062^*$			[4]

\* valeurs réévaluées (voir texte)

<sup>#</sup> pas de valeur expérimentale,  $\log \beta_2^0(\text{Np})$  recommandé en tant qu'analogue

Concernant les variations d'enthalpie et d'entropie molaires de réaction, il n'existe que très peu de données dans la littérature à l'exception de celles relatives à la formation des complexes  $AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  recommandées par l'AEN [3, 5] et de celles associées à la formation des trois complexes Np(V) – carbonate récemment obtenues par Yang *et al.* [1]. Comme cela a été précisé précédemment, les valeurs obtenues dans notre étude pour la formation des complexes 1:1 et 1:2 ne sont pas concordantes avec celles de Yang *et al.* et les constantes thermodynamiques pour la formation du complexe limite sont en accord, aux incertitudes près. Il est cependant important de mettre en avant que les données de Yang sont systématiquement inférieures à celles recommandées par l'AEN. Malgré ces écarts, les variations d'enthalpies et d'entropies déterminées pour la formation de  $NpO_2(CO_3)_3^{5-}$  ne sont pas si éloignées de celles proposées par l'AEN (**Tableau 14**). A la vue des paramètres thermodynamiques obtenus, la formation des complexes 1:1 et 1:2 est contrôlée par l'entropie. Un comportement similaire a déjà été reporté concernant le système uranyle – carbonate avec l'existence d'une forte valeur de variation d'entropie associée à la réaction de formation des complexes 1:1 et 1:2 et à la stabilisation du complexe 1:3 par l'enthalpie [5].

Concernant les valeurs obtenues au cours de cette thèse pour le système Pu(V) – carbonate, les valeurs concordent avec celles référencées par l'AEN et avec celles reportées dans les travaux de Topin. En effet, pour les complexes 1:1 et 1:3, les constantes de stabilité obtenues expérimentalement lors de cette étude sont en très bon accord aux incertitudes près avec celles recommandées par l'AEN. La ré-évaluation de la constante de stabilité du complexe 1:3 et la constante pour le complexe 1:1 obtenues par Topin sont également en accord avec celles-ci. L'AEN ne préconisant pas de valeurs pour la formation du complexe 1:2, le seul point de comparaison pour nos valeurs reste celle obtenue lors de la thèse de Topin qui est en effet concordante aux incertitudes près.

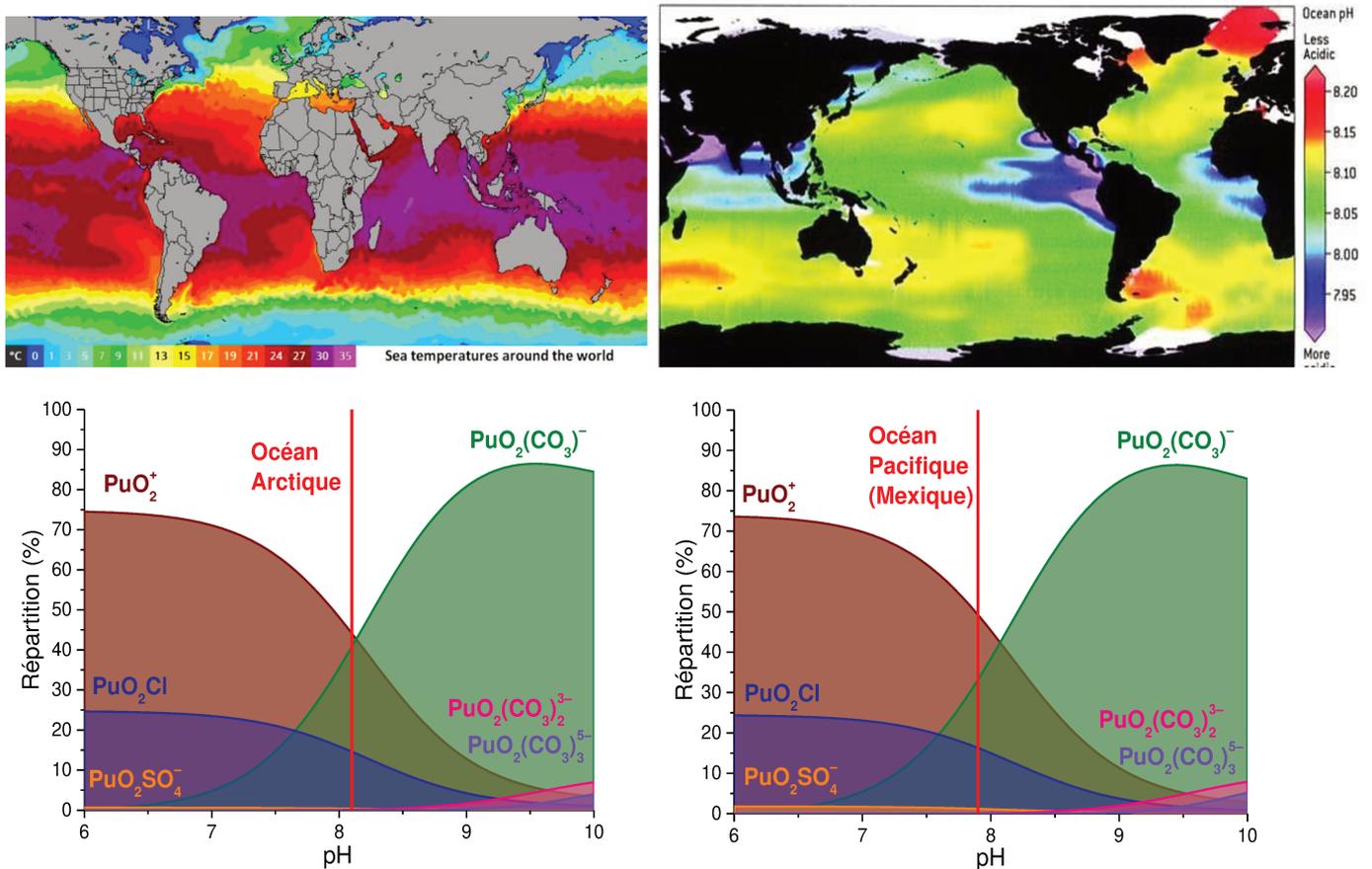
L'obtention des données thermodynamiques associées aux réactions de formation des complexes  $AnO_2(CO_3)_n^{(2n-1)-}$  (An = Np et Pu) a permis d'établir les diagrammes de spéciation du neptunium et du plutonium en solution aqueuse carbonatée pour plusieurs températures. Afin de décrire au mieux le comportement des actinides (V) dans les eaux de surfaces telles que les eaux de mer et les océans, il a été nécessaire de prendre en compte de nombreux autres ligands inorganiques. Pour simplifier le modèle employé, les réactions de complexation des actinides par les ligands organiques ne sont pas prises en compte. En effet, la concentration en matière organique dissoute (MOD) est relativement faible (entre 30 et 80  $\mu\text{mol. kg}^{-1}$ ) au sein des océans par rapport à celles des complexants inorganiques [15]. En supposant que les constantes de formation des complexes actinide – MOD sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les systèmes An(V) – carbonate (fonctions carboxyliques proches des groupements  $CO_3^{2-}$ ), ces derniers ne

devraient pas modifier notablement les diagrammes de spéciation. Les données relatives à la composition moyenne d'une eau de mer sont reportées dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15.** Concentrations des principaux anions présents dans une eau de mer présentant une salinité de 35 g.L<sup>-1</sup> et une valeur de pH égale à 8,1 [16].

Anion	Concentration (mmol. kg <sup>-1</sup> )
Chlorure (Cl <sup>-</sup> )	545,86
Sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	28,24
Hydrogénocarbonate (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	1,77
Bromure (Br <sup>-</sup> )	0,84
Carbonate (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	0,26
Fluorure (F <sup>-</sup> )	0,07
Hydroxyde (HO <sup>-</sup> )	0,01

A partir des données thermodynamiques obtenues lors de cette étude sur les systèmes An(V) – carbonate, de celles recommandées par l'AEN pour les systèmes An(V) – (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> et HO<sup>-</sup>) et des concentrations en sels dans les océans, il a été possible d'établir les diagrammes de spéciation à plusieurs températures du Pu(V) dans des conditions environnementales telles que celles observées dans les eaux de surface. A titre de comparaison, deux endroits spécifiques du globe ont été plus particulièrement retenus en raison de leurs larges différences en terme de pH et de température. Ainsi, les diagrammes de spéciation de Pu(V) dans les eaux de surface ont été tracés à pH = 8,2 et à 0°C pour l'océan Arctique et à pH = 7,9 et 35°C pour l'océan Pacifique au large du Mexique [17, 18] (**Figure 42**).



**Figure 42.** Températures relevées à la surface des eaux du globe en mars 2018 (en haut, à gauche) et pH de ces mêmes eaux en mars 2006 (en haut, à droite). Diagrammes de spéciation de Pu(V) à 0°C dans l’océan Arctique (en bas, à gauche) et à 35°C dans l’océan Pacifique au large du Mexique (en bas, à droite). Les repères rouges indiquent le pH de l’eau considérée.

D’après ces diagrammes de répartition du Pu(V), la spéciation du plutonium dans les eaux de surface ne varie pas de manière notable. En effet, dans les deux cas représentés, la proportion de plutonium libre fluctue assez faiblement (45% à 0°C contre 50% à 35°C), voire très faiblement pour ce qui concerne les proportions en complexes chloré et sulfaté (environ 2% et 15% respectivement aux deux températures). En revanche, la proportion en complexe  $\text{PuO}_2\text{CO}_3^-$  varie plus nettement en fonction du pH et de la température (41% à 0°C et à pH=8,2 contre 32% à 35°C et à pH=7,9). Il faut néanmoins souligner le fait que les domaines de fluctuations du pH et de température au sein des eaux du globe étant relativement étroits, la spéciation des An(V) n’est pas nettement différente entre les eaux glaciales des pôles et les eaux tropicales du Pacifique, ce qui pourrait ne plus être le cas en cas d’accident industriel.



## Résumé

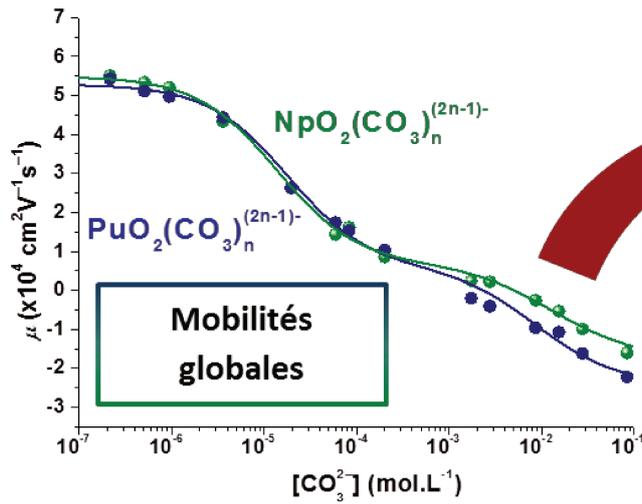
L'étude de la spéciation du plutonium pentavalent au sein des eaux de surface demeure complexe à l'échelle environnementale du fait des problèmes de stabilisation à la valence V de cet actinide lors des études en laboratoire. Comme cela a déjà été le cas pour le système Pu(VI) – carbonate, le couplage EC-ICP-MS a permis d'appréhender la complexation des actinides à l'échelle des ultra-traces.

Concernant les constantes de stabilité, des données ont été obtenues à différentes températures puis comparées à celles obtenues au cours de précédents travaux. Plusieurs conclusions peuvent être formulées à l'issue de ces résultats. Tout d'abord, pour le système Np(V) – carbonate, les valeurs obtenues sont concordantes avec celles reportées par Topin et avec celles recommandées par l'AEN. Cependant, un écart est observé par rapport aux valeurs de Yang pour les deux premières constantes de complexation. En ce qui concerne la carbonatation du Pu, les données obtenues dans le cadre de ce travail sont concordantes avec celles de l'AEN et de Topin. Une petite différence systématique des constantes de stabilité des complexes  $AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  obtenues par EC-ICP-MS a été mise en évidence par rapport à celles recommandées par l'AEN. Cet écart, dû à la présence de non pas un complexe limite mais de deux complexes ( $AnO_2(CO_3)_2^{3-}$  et  $AnO_2(CO_3)_3^{5-}$ ) a permis de ré-évaluer les valeurs déterminées par EC-ICP-MS (ce travail et les données antérieures obtenues lors de la thèse de Sylvain Topin). A l'issue de cette réévaluation, les nouvelles constantes de formation des complexes tri carbonatés sont en excellent accord avec celles reportées dans la littérature.

En ce qui concerne les données thermodynamiques associées, des valeurs ont été déterminées pour les systèmes Np(V) – carbonate et Pu(V) – carbonate à partir des constantes de formation obtenues à différentes températures. Concernant les complexes 1:1 et 1:2, les variations d'enthalpie et d'entropie déterminées par EC-ICP-MS sur le système Np(V) – carbonate au cours de ce travail ne sont pas en accord avec celles de Yang *et al.* et les valeurs recommandées par l'AEN. En revanche, les valeurs relevées au cours de ce travail pour les complexes  $AnO_2(CO_3)_3^{5-}$  sont, aux erreurs expérimentales près, en bon accord avec les valeurs référencées par l'AEN.

A travers ces résultats, le couplage EC-ICP-MS démontre à nouveau tout son intérêt pour l'étude de la spéciation des actinides au sein de milieux très faiblement concentrés à l'image des eaux de surface et plus globalement dans des conditions environnementales.

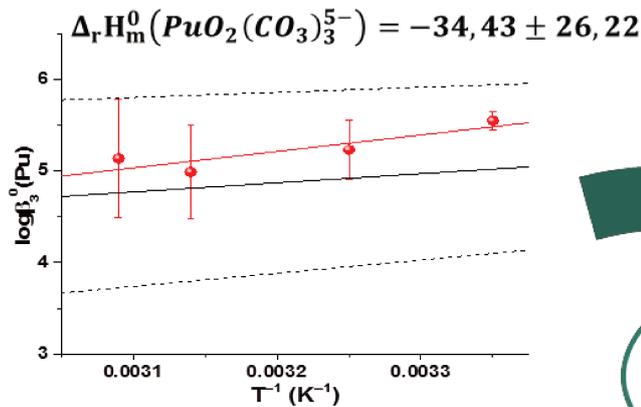
## Fiche résumé



Détermination des constantes de stabilité

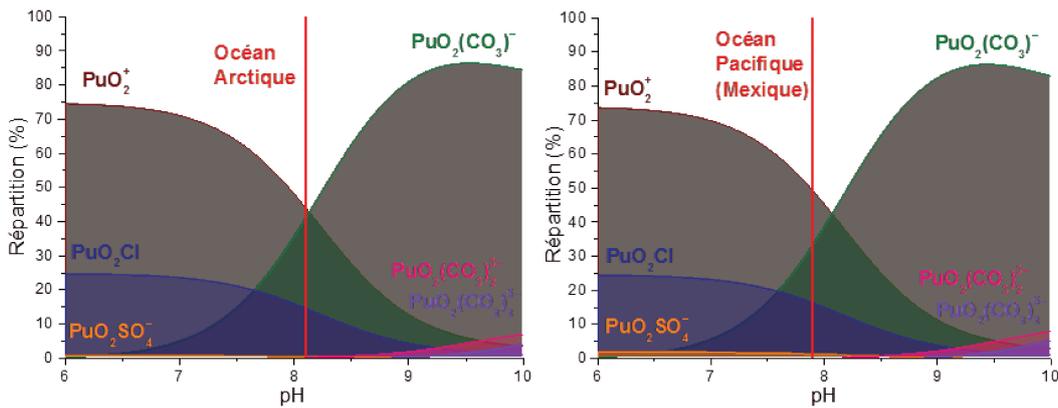
Actinide	$\log \beta_1^0$	$\log \beta_2^0$	$\log \beta_3^0$
Np(V)	$4,938 \pm 0,079$	$6,453 \pm 0,213$	$5,538 \pm 0,106$
Pu(V)	$4,927 \pm 0,093$	$6,273 \pm 0,299$	$5,550 \pm 0,104$

Calcul des enthalpies et entropies



Peu d'influence de la température et du pH des océans sur la spéciation du plutonium pentavalent

Etablissement des diagrammes de spéciation



## Références

1. Yang, S., Zhao, Y., Tian, G.: Np(V) complexation with carbonate in aqueous solutions studied by spectrophotometric titration at various temperatures. *Dalton Transactions*. **45**, 2681 (2016).
2. Capdevila, H., Vitorge, P., Giffaut, E.: Stability of Pentavalent Plutonium. *Radiochim. Acta*. **58–9**, 45 (1992).
3. Lemire, R.J., NEA Data Bank eds: Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium. Elsevier, Amsterdam : Oxford 2001, 845.
4. Topin, S., Aupiais, J., Moisy, P.: Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS. *Electrophoresis*. **30**, 1747 (2009).
5. Guillaumont, R., Mompean, F.J., OECD Nuclear Energy Agency eds: Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. , North-Holland, Amsterdam 2003, 919.
6. Philippini, V., Aupiais, J., Vercouter, T., Moulin, C.: Formation of  $\text{CaSO}_4$  (aq) and  $\text{CaSeO}_4$  (aq) studied as a function of ionic strength and temperature by CE. *Electrophoresis*. **30**, 3582 (2009).
7. Topin, S., Aupiais, J., Baglan, N., Vercouter, T., Vitorge, P., Moisy, P.: Trace Metal Speciation by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sulfate and Chloride Complexes of Np(V) and Pu(V). *Analytical Chemistry*. **81**, 5354 (2009).
8. Topin, S., Aupiais, J., Baglan, N.: Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS. *Radiochimica Acta*. **98**, 71-75 (2010).
9. Brunel, B., Philippini, V., Mendes, M., Aupiais, J.: Actinide oxalate complexes formation as a function of temperature by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Radiochimica Acta*. **103**, 27-37 (2015).
10. Mizuoka, K., Grenthe, I., Ikeda, Y.: Structural and Kinetic Studies on Uranyl(V) Carbonate Complex Using  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy. *Inorganic Chemistry*. **44**, 4472 (2005).
11. Mauerhofer, E., Zhernosekov, K.P., Rösch, F.: Limiting transport properties and hydration numbers of actinyl ions in pure water. *Radiochimica Acta*. **92**, 5-10 (2004).
12. Arndt, F., Marx, G.: Determination of Ionic Mobilities of Plutonium (VI) in Aqueous solution. *Z Naturforsch A* **36**, 1019-1020 (1981).
13. Philippini, V., Vercouter, T., Aupiais, J., Topin, S., Ambard, C., Chaussé, A., Vitorge, P.: Evidence of different stoichiometries for the limiting carbonate complexes across the lanthanide(III) series: A capillary electrophoresis-mass spectrometry study. *ELECTROPHORESIS*. **29**, 2041 (2008).
14. Anderko, A., Lencka, M.M.: Computation of electrical conductivity of multicomponent aqueous systems in wide concentration and temperature ranges. *Chem. Res*. **36**, 1932 (1997).
15. Hansell, D.A., Carlson, C.A., Repeta, D.J., Schiltzer, R.: Dissolved organic matter in the ocean – A controversy stimulates new insights. *Oceanography*. **22**, 202 (2009).
16. UNESCO: Second report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards. UNESCO Technical Papers in Marine Science. **4**, (1966).
17. [seatemperature.org](http://seatemperature.org): Température des océans en mars 2018. (2018).

18. Doney, S.C.: pH des océans en mars 2006. SciAm. (2006).



# Conclusion



Les principaux objectifs de cette étude ont consisté à améliorer la compréhension du comportement du plutonium dans l'environnement et plus particulièrement dans les eaux de surface. Le but initial était d'établir les diagrammes de spéciation du plutonium pentavalent, forme majoritaire au sein des eaux de surface, à plusieurs températures afin de mettre en évidence les espèces prépondérantes. Les données expérimentales ont été obtenues au moyen d'une technique adaptée à la spéciation des actinides en solution faiblement concentrée, le couplage électrophorèse capillaire – ICP-MS.

La première partie de ce travail a porté sur la détermination des constantes de stabilité des complexes carbonatés de Pu(VI) à 25°C. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'existence de trois complexes carbonatés de Pu(VI) pour un pH compris entre 5 et 11 dont les constantes de stabilité extrapolées à force ionique par la TIS s'établissent à  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2\text{CO}_3}^0 = 9,14 \pm 0,02$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2}^0 = 14,99 \pm 0,05$  et  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3}^0 = 18,02 \pm 0,08$ . Ces données sont en très bon accord avec celles recommandées par l'AEN, à savoir  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2\text{CO}_3}^0 = 9,5 \pm 0,5$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2}^0 = 14,7 \pm 0,5$  et  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3}^0 = 18,0 \pm 0,5$ . Les valeurs obtenues sont également plus précises que celles de la littérature. Ces données ont permis d'établir le diagramme de spéciation du système Pu(VI) – carbonate à 25°C en tenant compte de la carbonatation et de l'hydrolyse de la forme plutonyle. Ce résultat montre que les complexes carbonatés sont prépondérants en solution entre pH = 4,5 et pH = 14. L'analyse des mobilités électrophorétiques des différents complexes déterminées par la même méthode que celle appliquée pour l'obtention des constantes de stabilité a montré que la mobilité des espèces est bel et bien proportionnelle à leur charge pour des espèces présentant un même rayon hydrodynamique.

Face au manque de données expérimentales relatives aux coefficients d'interaction spécifique pour les complexes Pu(VI) – carbonate en milieu NaClO<sub>4</sub>, un jeu de valeurs a été obtenu par comparaison entre les constantes de stabilité déterminées au cours de ce travail et celles référencées dans la littérature. Jusqu'à présent, les coefficients d'interaction spécifique recommandés par l'AEN concernant le système Pu(VI) – carbonate en milieu NaClO<sub>4</sub> ont été déterminés par analogie avec les complexes carbonatés d'uranium (VI) et de neptunium (VI). Ces coefficients associés au système Pu(VI) – carbonate ont été déterminés expérimentalement pour la première fois dans le cadre de ce travail.

L'enjeu principal de cette thèse étant la compréhension du comportement du plutonium pentavalent au sein des eaux de surface, la deuxième partie de ce travail a porté sur la détermination des constantes de stabilité à plusieurs températures pour les systèmes Np(V) – carbonate et Pu(V) – carbonate. Les résultats obtenus ont souligné l'existence de trois complexes carbonatés de Np(V) et

de Pu(V) à partir de pH=4,5. Les constantes de stabilité à 25°C extrapolées à force ionique nulle par la TIS s'établissent à  $\log_{10}\beta_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-}^0 = 4,938 \pm 0,079$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}}^0 = 6,453 \pm 0,213$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}}^0 = 5,538 \pm 0,106$  pour le neptunium(V) et à  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2\text{CO}_3^-}^0 = 4,927 \pm 0,093$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}}^0 = 6,273 \pm 0,299$  et  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}}^0 = 5,550 \pm 0,104$  pour le plutonium(V). Elles sont en excellent accord avec celles recommandées par l'AEN, à savoir  $\log_{10}\beta_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-}^0 = 4,962 \pm 0,061$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}}^0 = 6,534 \pm 0,083$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}}^0 = 5,500 \pm 0,110$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2\text{CO}_3^-}^0 = 5,120 \pm 0,140$ ,  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}}^0 = 6,534 \pm 0,083$  (analogie avec  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ ) et  $\log_{10}\beta_{\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}}^0 = 5,025 \pm 0,920$ . Les nouvelles valeurs obtenues lors de cette étude sont également en très bon accord avec celles déterminées au moyen du couplage EC-ICP-MS par Sylvain Topin lors de ses travaux de thèse. L'adéquation des résultats de cette étude avec ceux de Topin réalisés il y a dix ans confirme la répétabilité des mesures effectuées grâce à cette technique.

La détermination des constantes de stabilité des complexes  $\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-1)-}$  à différentes températures a permis d'obtenir les valeurs d'enthalpies et d'entropies molaires de réaction, à travers l'application de la loi de Van't Hoff. Ainsi, un jeu de données pour les complexes mono- et bicarbonatés de neptunium et de plutonium pentavalents a été obtenu pour la première fois. Concernant les complexes  $\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ , les paramètres thermodynamiques déterminés au cours de ces travaux apparaissent en très bon accord avec ceux recommandés par l'AEN. Globalement, les incertitudes obtenues sont très élevées par rapport à celles reportées dans la littérature et s'expliquent par la grande déviation des constantes de stabilité observée sur les diagrammes de Van't Hoff.

A partir de ces paramètres thermodynamiques, il a été possible d'établir les diagrammes de spéciation des deux actinides(V) en milieu carbonate. Afin de recentrer cette étude sur le cas du plutonium pentavalent, les diagrammes de spéciation associés dans une solution simulant les conditions observables dans les eaux de surface du globe ont été établis à différentes températures. Ces diagrammes ont mis en évidence une légère variation de la spéciation de Pu(V) en fonction du pH et de la température. Ainsi, dans le cas de rejets d'actinides(V) dans les eaux, le comportement du plutonium pentavalent sera similaire peu importe son origine.

Les données obtenues pour les systèmes Pu(V) – carbonate et An(V) – carbonate ainsi que les incertitudes associées montrent que le couplage EC-ICP-MS est un outil très performant pour étudier la spéciation des actinides à l'échelle des ultra-traces. L'amélioration des performances des différentes parties de ce couplage (séparation, interface de couplage et détection) permettrait à

l'avenir d'étudier plus précisément les phénomènes opérant au sein des différents milieux environnementaux avec une grande précision.

Ces travaux ouvrent la voie à de nombreuses perspectives. En effet, afin de lever les incertitudes liées à la chimie du plutonium hexavalent présent en conditions oxydantes, la détermination des constantes de stabilité à différentes températures permettrait d'avoir accès aux enthalpies et entropies, données préalables à l'établissement des diagrammes de spéciation en température.

De plus, d'autres complexants d'intérêt peuvent présenter des affinités avec le plutonium. C'est notamment le cas des formes hydroxylées dont les constantes de stabilité pour les complexes formés avec le plutonium pentavalent demeurent jusqu'à présent inexistantes. Cependant, l'étude de l'hydrolyse nécessite de travailler dans des conditions particulières. En effet, les ions carbonate étant présents en abondance du fait des cycles de dissolution – remobilisation du dioxyde de carbone atmosphérique avec les eaux, il est nécessaire d'étudier l'hydrolyse de cet élément sous atmosphère contrôlée.

Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que les phénomènes observés sont contrôlés par la thermodynamique. Malgré tout, il serait également intéressant de se pencher sur les cinétiques de réaction afin de contribuer à une meilleure compréhension de la migration des actinides dans l'environnement. Pour cela, il conviendrait de figer la réaction pour différentes durées et de quantifier les variations dans le but d'extraire les constantes cinétiques associées à la réaction.

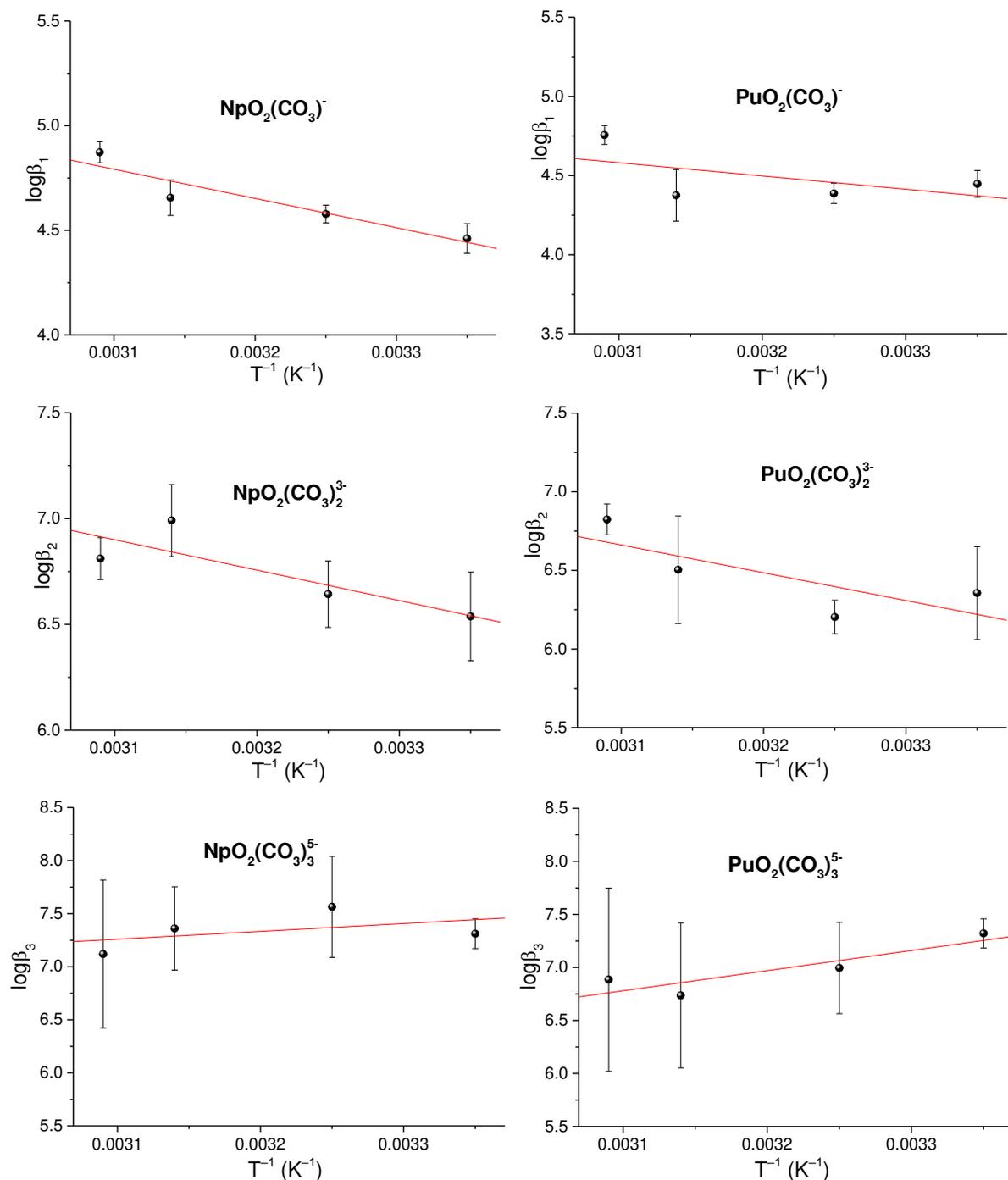
Enfin, il serait préférable de coupler l'électrophorèse capillaire à un ICP-MS multi-collection qui permettrait d'obtenir des signaux de meilleure qualité lors de l'étude simultanée de plusieurs systèmes actinide – ligand.



# Annexes



## Annexe A



**Annexe A.** Variations de  $\log\beta^0$  en fonction de l'inverse de la température en milieu NaClO<sub>4</sub> 0,202 m pour le système Np(V) – carbonate (à gauche) et le système Pu(V) – carbonate à droite.

## Annexe B

### Communications orales

- Revisiting the Pu(V) and Pu(VI) carbonate systems by CE-ICPMS. Jean-Charles Alexandre, Jean Aupiais, Nicolas Dacheux. 48<sup>èmes</sup> Journées des Actinides, Lisbonne, Portugal, 23 mars 2018.
- Revisite des systèmes Pu(V) et Pu(VI) – carbonate par EC-ICPMS. Jean-Charles Alexandre, Jean Aupiais, Nicolas Dacheux. 1<sup>ères</sup> Journées d'Etude de la Chimie sous Rayonnement et de la Radiochimie, Strasbourg, France, 29 mai 2018.

### Communications écrites

- Determination of the stability constants of Pu(VI) carbonate complexes by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometer. Jean-Charles Alexandre, Jean Aupiais, Nicolas Dacheux. Radiochimica Acta. Publiée en ligne DOI : <https://doi.org/10.1515/ract-2018-2929>.
- Thermodynamics of Np(V) - and Pu(V) - carbonate systems by capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometer. Jean-Charles Alexandre, Jean Aupiais, Nicolas Dacheux. En cours d'écriture.







## Résumé

Dans le cadre de la surveillance environnementale, le devenir du plutonium au sein des différents milieux et en particulier au sein des eaux de surface est important notamment en raison de sa radiotoxicité. Dans ces milieux, la forme pentavalente du plutonium est prédominante et est fortement complexée par les carbonates. Le couplage EC-ICP-MS, technique ayant déjà été éprouvée pour la spéciation des actinides, a été retenu pour déterminer les constantes thermodynamiques associées à la formation de ces complexes.

L'étude menée sur le plutonium (VI) a permis d'obtenir des constantes de stabilité à 25°C. A partir de ces valeurs, les coefficients d'interaction spécifique ont été ré-évalués par rapport à celles reportées par l'AEN. Le diagramme de spéciation en solution du Pu(VI) en présence d'ions carbonate a été établi. Il suggère la complexation de la forme plutonyle par les ions carbonate dès pH=3.

Les travaux réalisés sur les actinides (V) (Np et Pu) ont permis de déterminer à la fois les constantes de stabilité des complexes carbonates puis les enthalpies et entropies molaires de réaction à partir de l'étude menée en température. Expérimentalement, l'analogie entre le neptunium et le plutonium a été confirmée. Afin de mieux comprendre le comportement du plutonium au sein d'eaux de surface, la détermination des enthalpies et entropies a été nécessaire. Les diagrammes de spéciation établis à partir de ces données montrent une quasi similarité dans la répartition chimique des espèces du plutonium pentavalent sans considération de la localisation de l'eau de surface analysée.

## Abstract

In the field of environmental control, the behavior of plutonium in various media and particularly in surface waters is relevant taking into account its radiotoxicity. Carbonate ions widely present in these media mainly complex pentavalent plutonium. In this field, CE-ICP-MS coupling, which was already used for actinides speciation, has been considered for the determination of thermodynamic constants associated to plutonium carbonate complexes.

The study developed on plutonium (VI) allowed determining the stability constants at 25°C. From these values, the specific interaction coefficients based on the values recommended by the NEA have been reevaluated. The speciation diagram of Pu(VI) in aqueous carbonate solution has been established and shows the complexation of the plutonyl form by carbonates complex beyond pH=3.

The works realized on the complexation of actinides (V) (Np and Pu) by carbonate ions at different temperatures allowed determining both the stability constants and the molar enthalpies and entropies of reaction. Experimentally, the analogy between neptunium and plutonium has been observed and allowed the determination of values which are more precise and consistent with those of the literature. For a better understanding of the plutonium behavior in surface waters, the determination of enthalpies and entropies has been necessary. The speciation diagrams established from these values show a near similarity in the chemical distribution of plutonium species without any further consideration of the analyzed surface water location.