

# Chimie du protactinium et autres actinides en solution aqueuse

**Coord. C. Le Naour**  
**Division de Recherche**  
**Groupe PACS**

## Participants IPNO

C. Le Naour (CR, PACS) 70%  
*Concours 2018 (CR, PACS) 100%*  
X. Doligez (CR, PACS) 5%  
L. Audouin (MC, PACS) 5%  
J. Roques (MC, Radiochimie) 5%  
C. Cannes (CR, Radiochimie) 5%  
V. Sladkov (CR, Radiochimie) 20%  
C. Luchini (Doctorante PACS 3<sup>ème</sup> année) 100%  
M. He (Doctorant PACS/Radiochimie 2<sup>ème</sup> année) 20%

## Collaborateurs

J. Aupiais, B. Siberchicot (CEA-DAM)  
C. Den Auwer (Univ. Nice)  
P. Moisy, D. Guillaumont (CEA-DEN)  
C. Hennig (HZDR, ESRF)  
P.L. Solari (Soleil)  
M. Meyer (ICMUB)

- Infrastructures : Bâtiment en dépression, zones surveillées et contrôlées
- Equipements : BAG, spectrométries PERALS,  $\alpha$ ,  $\gamma$ , spectrophomètre UV-Vis PIR nucléarisé
- Stock de matière  
 $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{241,243}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{249}\text{Cf}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{248}\text{Cm}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $\text{U}_{\text{app}}$ ,  $^{232}\text{Th}$
- Autorisation ASN  
 $^{227,228,232}\text{Th}$  ;  $^{231,233}\text{Pa}$  ;  $^{232,233,234,235,238}\text{U}$  ;  $^{237}\text{Np}$  ;  $^{236,239,240,242}\text{Pu}$  ;  $^{241,243}\text{Am}$  ;  $^{244,248}\text{Cm}$  ;  $^{249,252}\text{Cf}$
- **SCR, Service Compétent en Radioprotection**
- Compétences en chimie des actinides et en détection au sein des groupes PACS et Radiochimie

# Actinides : Généralités

90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendélévium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium
---------------------	--------------------------	--------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	--------------------	-----------------------	-------------------------	-------------------------	----------------------	--------------------------	-----------------------	-------------------------

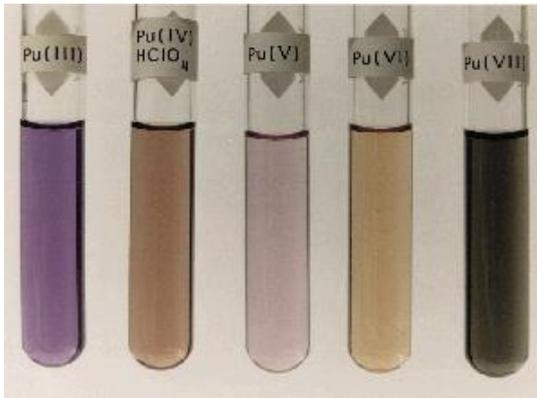
## Radioéléments

Plusieurs degrés d'oxydation  $\Rightarrow$  grande variété de formes chimiques

Degré d'oxydation : ex. Uranium Configuration électronique  $[Rn] 5f^3 6d^1 7f^2$

Degré stable +6 : configuration  $[Rn]$ ,  $\text{O} = \text{U}^{2+} = \text{O}$

## Plutonium en solution aqueuse



## Réactions redox

- avec quasiment tous les ions du tableau périodique
- avec une grande variété de réactifs organiques

5 degrés d'oxydation dont 4 peuvent coexister  $\text{Pu}^{3+} + \text{PuO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + \text{PuO}_2^+$

## Molécules possédant des atomes O ou/et N : interaction très forte avec les actinides

- Environnement : molécules d'origine naturelle ou anthropogénique

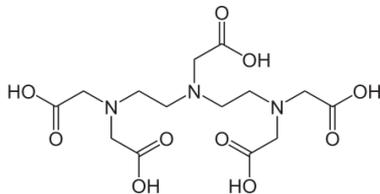
Acides carboxyliques, hydroxycarboxyliques, polyaminocarboxyliques, hydroxamiques

Modélisation de la migration  
Procédé de remédiation en cas de pollution  
Développement de capteurs spécifiques

- Décorporation

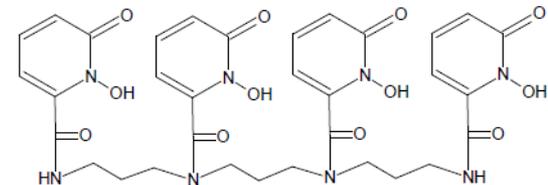
Acides polyaminocarboxyliques

DTPA



Hydroxypyridinonates

HOPO



# Protactinium : quel intérêt ?

## Chimie

### ➤ Aspect environnemental

$^{231}\text{Pa}$  : descendant de  $^{235}\text{U}$



Accumulation dans les sites miniers d'uranium



**Données sur la chimie du Pa nécessaires pour modéliser sa migration**

### ➤ Aspect fondamental

Configuration électronique :  $[\text{Rn}] 7s^2 5f^2 6d^1$

Premier actinide dont les orbitales 5f sont impliquées dans les liaisons chimiques



## Fission

### Combustible à base thorium

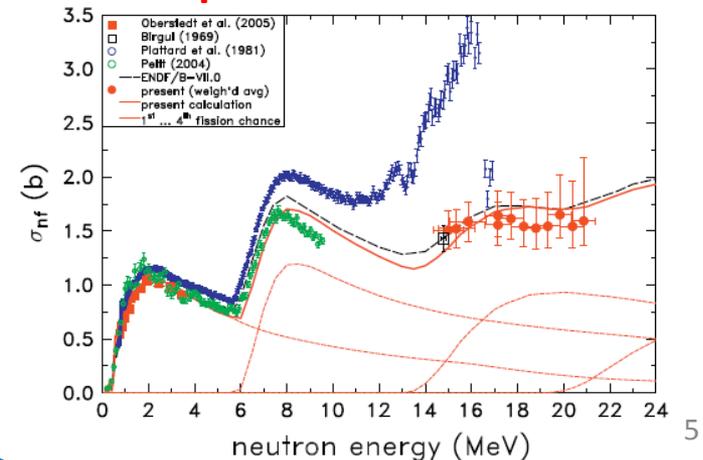
$^{233}\text{Pa}$  : intermédiaire dans la production de  $^{233}\text{U}$   
 $^{232}\text{Th} (n, \gamma) ^{233}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{Pa} (\beta^-, 27,4 \text{ j}) \rightarrow ^{233}\text{U}$

$^{231}\text{Pa}$  : produit par réaction  $(n,2n)$  sur  $^{232}\text{Th}$   
 $^{232}\text{Th} (n,2n) \rightarrow ^{231}\text{Th} (\beta^-, 25,5\text{h}) \rightarrow ^{231}\text{Pa}$

Isotope  $^{231}\text{Pa}$  : Radiotoxicité la plus élevée dans le système U/Th



**Données nucléaires sur les isotopes de Pa nécessaires pour modéliser leur comportement en réacteur**



*mystery and witchcraft*  
Kirby, 1960

*difficult and unpredictable chemistry*  
Sill, 1966

*erratic and irreproducible behavior*  
Myasoedov, 2008



*frustrating habit of disappearing in the hands  
of inexperienced or unwary investigators*  
Myasoedov, 2008

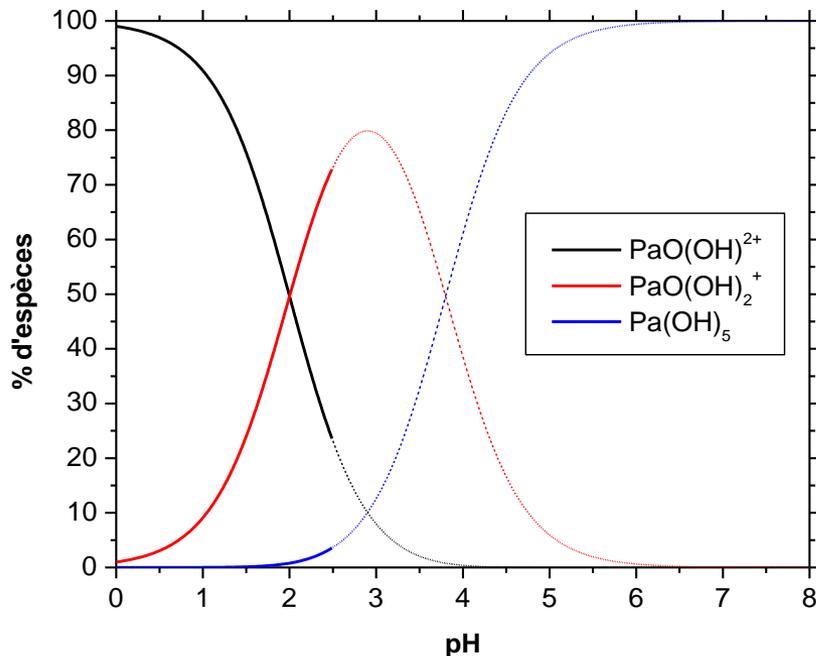
*capricious chemical  
behavior*  
Kirby, 1960

*puzzling and controversial chemistry*  
Siboulet, 2008

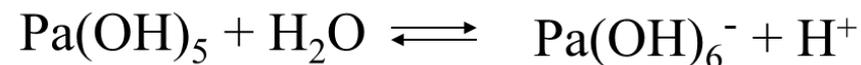
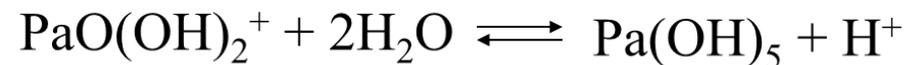
*chemical exception among the series*  
Spezia, 2011

# Protactinium et hydrolyse

Pa(V) est hydrolysé dès pH 0 (tendance à l'hydrolyse  $\gg$  Pu<sup>4+</sup>)  
(la première espèce hydrolysée de Np(V) apparaît à pH 10-11)



Forme non hydrolysée (PaO<sup>3+</sup>)  
existerait en milieu HClO<sub>4</sub> > 8M



Condensation, formation de colloïdes, polymérisation  
Sorption sur tout support solide (~100% sur le verre)

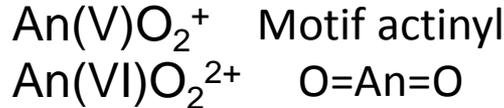
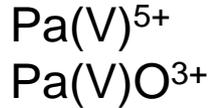
**Un comportement non reproductible** en l'absence de complexant fort

# Protactinium : un élément particulier

## ➤ Un actinide différent



90 <b>Th</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 6d <sup>2</sup> thorium 232.0	91 <b>Pa</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> protactinium (231)	92 <b>U</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> uranium (238)	93 <b>Np</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> neptunium (237)	94 <b>Pu</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>6</sup> plutonium (242)	95 <b>Am</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup> americium (243)	96 <b>Cm</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> curium (247)	97 <b>Bk</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>9</sup> berkelium (247)	98 <b>Cf</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>10</sup> californium (249)	99 <b>Es</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>11</sup> einsteinium (254)	100 <b>Fm</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>12</sup> fermium (253)	101 <b>Md</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>13</sup> mendelevium (256)	102 <b>No</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> nobelium (254)	103 <b>Lr</b> [Rn]7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> lawrencium (257)
--	---	---	--	--	--	---	--	---	---	--	--	---	---



Formes V et VI les plus stables



## ➤ Un élément « unique » : quelques analogies ponctuelles avec les éléments du groupe 5

<b>V 23</b> 50.9415 1.63 5 Vanadium
<b>Nb 41</b> 92.90638 1.6 5 Niobium
<b>Ta 73</b> 180.9479 1.5 5 Tantale

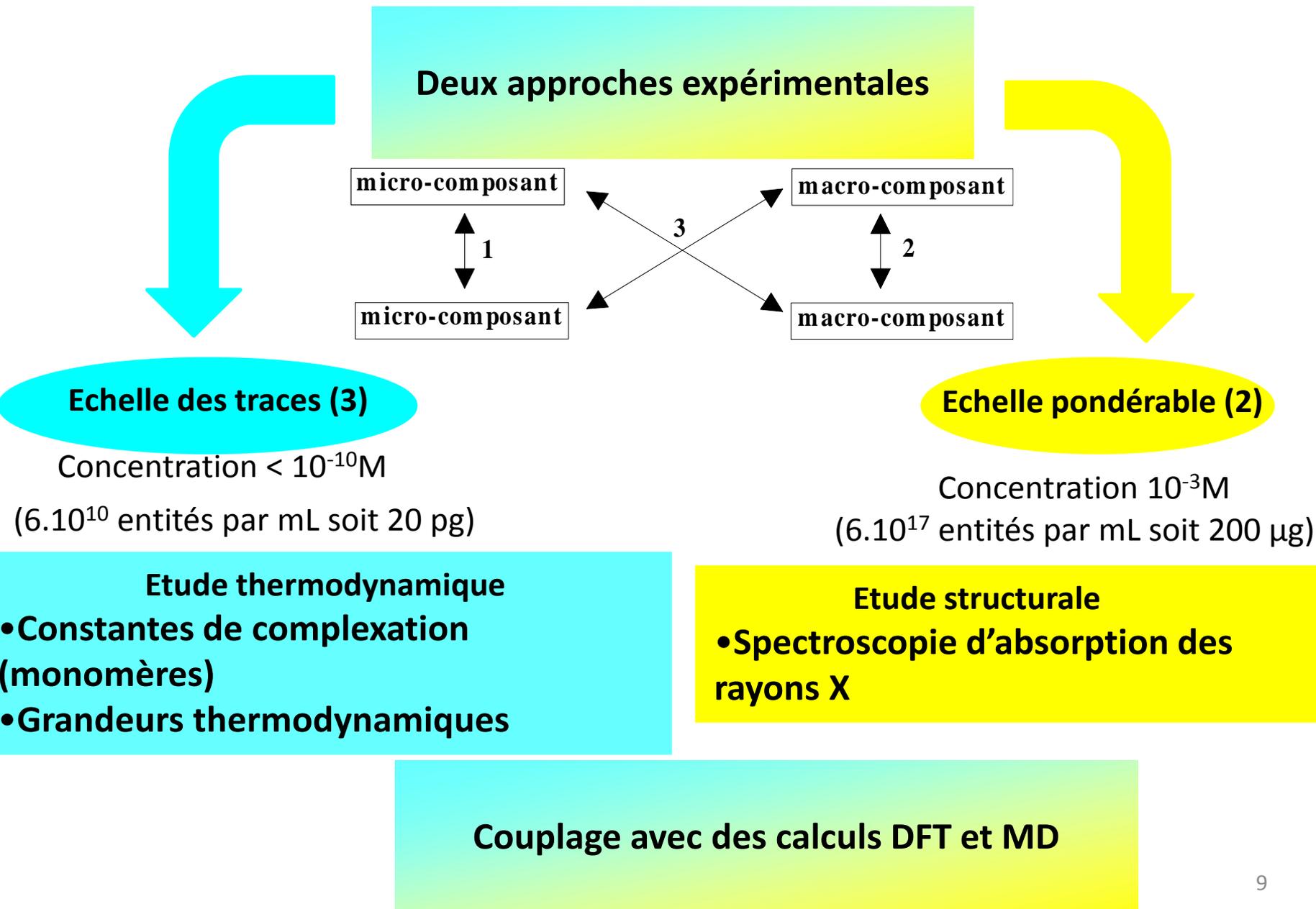
### Pa et Nb

Milieu chlorhydrique  
oxychlorure  
PaOCl<sub>3</sub> ; PaOCl<sub>4</sub><sup>-</sup>  
NbOCl<sub>3</sub> ; NbOCl<sub>4</sub><sup>-</sup>

### Pa et Ta

Milieu fluorhydrique  
oxyfluorure ; fluorure  
PaOF<sub>3</sub> ; PaF<sub>7</sub><sup>2-</sup>  
TaOF<sub>3</sub> ; TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup>

<b>Th 90</b> 232.0381 1.3 4 Thorium	<b>Pa 91</b> 231.03558 1.5 5 Protactinium	<b>U 92</b> 238.0289 1.38 6 Uranium	<b>Np 93</b> 237.042 1.36 5 Neptunium	<b>Pu 94</b> 244.0642 1.28 4 Plutonium	<b>Am 95</b> 243.0614 1.13 3 Américium	<b>Cm 96</b> 247 1.28 3 Curium	<b>Bk 97</b> 247.0703 1.3 3 Berkélium	<b>Cf 98</b> 251.0796 1.3 3 Californium	<b>Es 99</b> 252.03 1.3 3 Einsteinium	<b>Fm 100</b> 257.0951 1.3 3 Fermium	<b>Md 101</b> 258.01 1.3 3 Mendélévium	<b>No 102</b> 259.1009 1.3 3 Nobelium	<b>Lr 103</b> 260.1053 1.3 3 Lawrencium
--	--	--	--	---	---	---	--	--	--	---	---	--	--

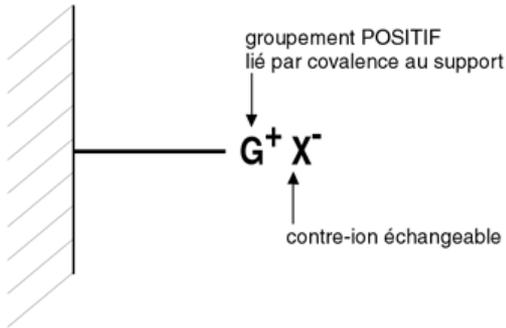


# Purification de $^{233}\text{Pa}$ et $^{231}\text{Pa}$ (en boîte à gants)

Principe : Mise en solution (HCl concentré)

Chromatographie sur colonne remplie de résine échangeuse d'anions

Résine échangeuse d'anions (anionique) :

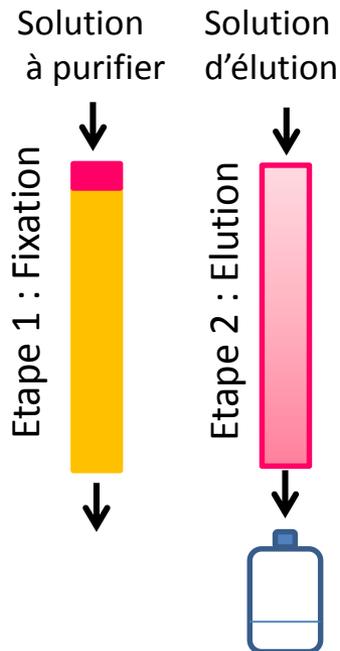


**Echangeur d'anions** : matrice polymère sur laquelle sont fixés des groupements cationiques  $G^+$   
(ammonium  $-\text{NR}_3^+$  et  $-\text{NR}_2\text{H}^+$ , phosphonium  $-\text{PR}^+$ )

Milieu 1 :

Pa est fixé en tête de colonne sous forme de complexes anioniques

Th, Ac, Ra ne sont pas fixés



Milieu 2 :

Destruction des complexes anioniques

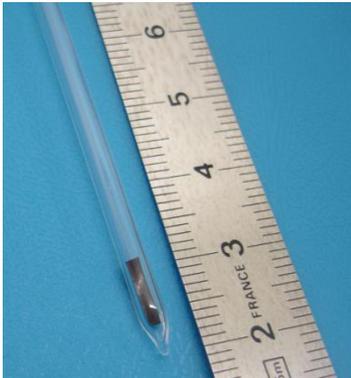
↓  
Déplacement du Pa

↓  
Conditionnement

# Purification de $^{233}\text{Pa}$

## ➤ Production

Feuille de  $^{232}\text{Th}$  : ampoule en quartz scellée



Réacteur OSIRIS (CEA, Saclay)  
(jusqu'en décembre 2015)

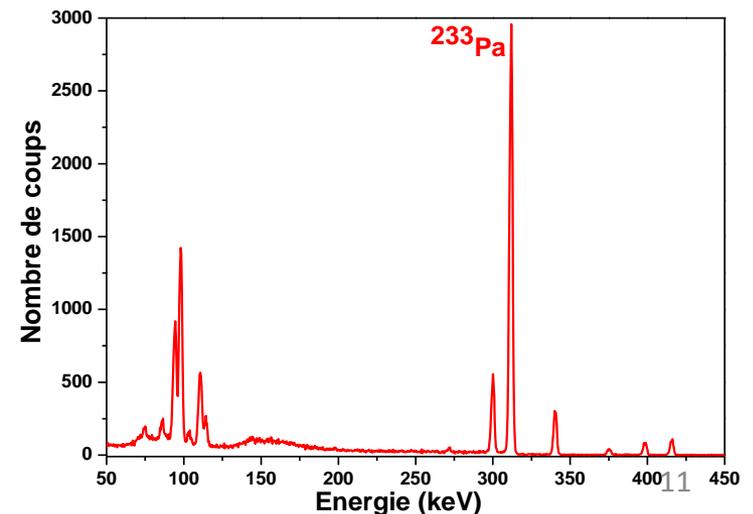


**300 MBq  $^{233}\text{Pa}$**

24h d'irradiation : Neutrons thermiques  
 $^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Th}(\beta^-, 22\text{min})^{233}\text{Pa}(\beta^-, 27\text{j})$

## ➤ Préparation de la solution mère

- Attaque de Th métallique en milieu HCl concentré pendant 2 jours
- Purification sur colonne
- Solution mère à  $\sim 5 \cdot 10^{-7}\text{M}$  en milieu  $\text{HClO}_4$  8M



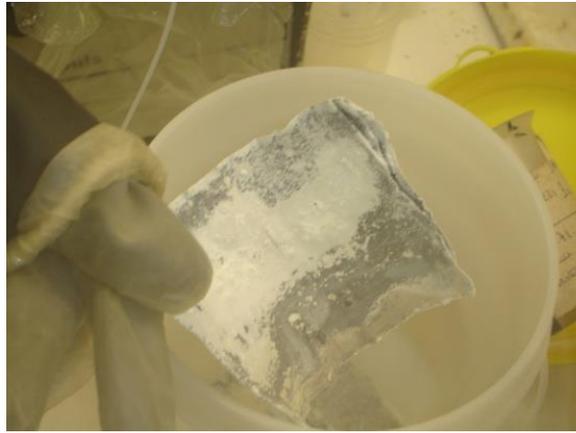
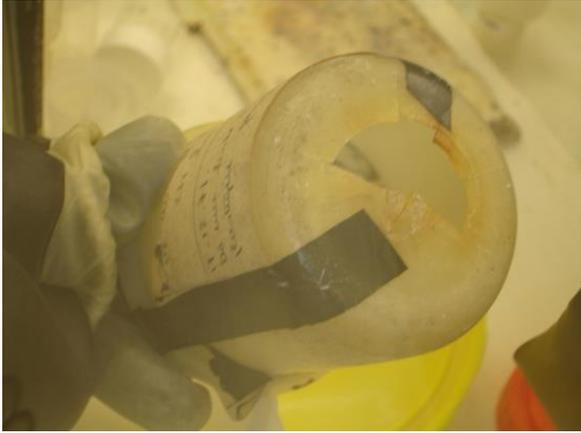
# Purification de $^{231}\text{Pa}$

Stocks âgés => accumulation des descendants

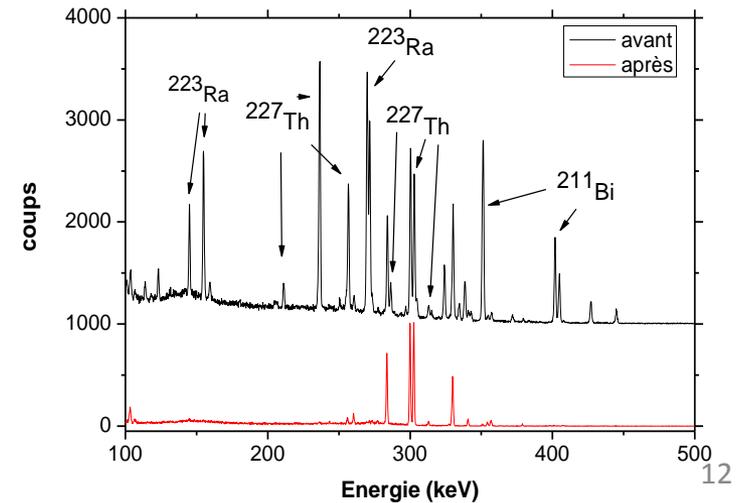
$^{227}\text{Ac}$

$^{227}\text{Th}$

$^{223}\text{Ra}$ ....

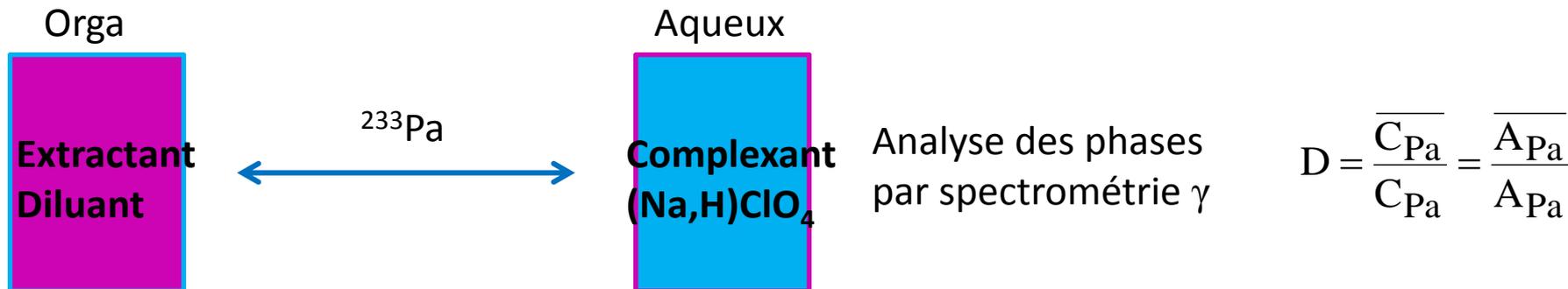


- Solubilisation délicate
- Purification de  $^{231}\text{Pa}$  vis-à-vis de des descendants
- Conditionnement en milieu HCl/HF



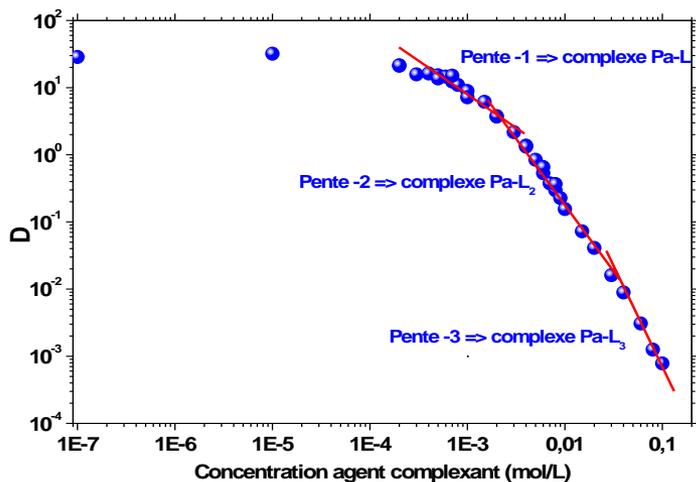
Mise en contact de **2 phases non miscible** (organique et aqueuse)

Partage de <sup>233</sup>Pa entre les 2 phases caractérisé par le **coefficient de distribution D**



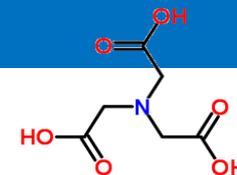
Compétition entre l'extraction en phase organique et la complexation en phase aqueuse

Variations de la composition de la phase aqueuse  $\Rightarrow$  **spéciation**

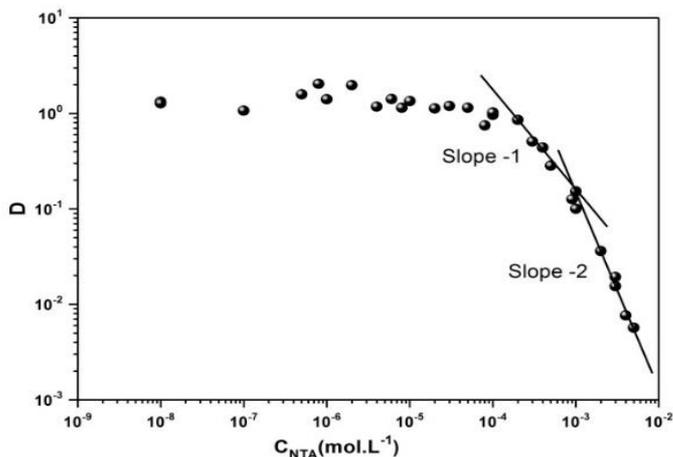


$$D = \frac{(C_M)_{org}}{C_M} = \frac{(\sum_{l=0} \sum_{x=0} \sum_{y=0} \sum_{s=0} [M(H_pL)_l (HA)_x H_{-y} (org)_s])_{org}}{\sum_{l=0} \sum_{x=0} \sum_{y=0} \sum_{s=0} [M(H_pL)_l (HA)_x H_{-y} (org)_s]}$$

$$D = \frac{(\sum_{l=0} \sum_{x=0} P_{l,x,N} K_{l,x,N} [H_pL]^l [HA]^x [H]^{-N})_{org}}{\sum_{l=0} \sum_{x=0} \sum_{y=0} K_{l,x,y} [H_pL]^l [HA]^x [H]^{-y}}$$

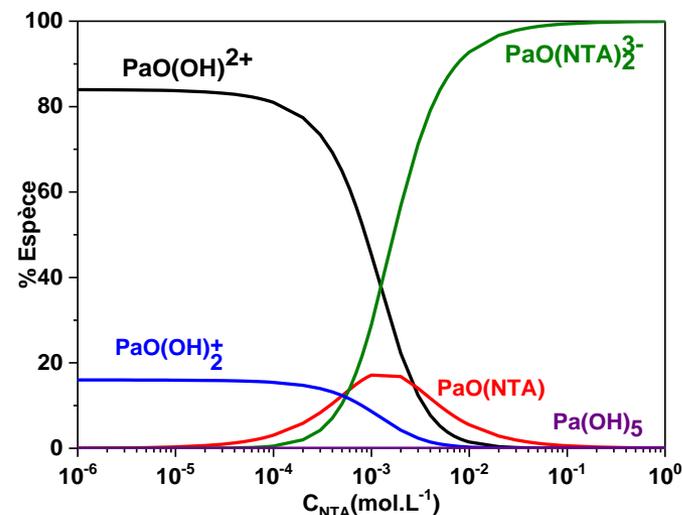
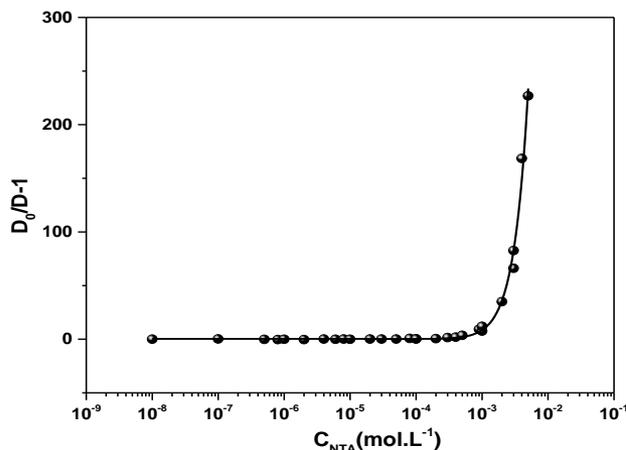


Exemple : Système Pa(V)-NTA



Variable	Information
$C_{\text{extractant}}$	Composition espèce extraite en phase organique
$C_{NTA}$	Composition des complexes en phase aqueuse
$C_{H^+}$	Charge moyenne des espèces en phase aqueuse

Stœchiométrie maximum : 2  $\Rightarrow$  ajustement par un polynôme d'ordre 2 dont les coefficients sont les  $\beta_n$



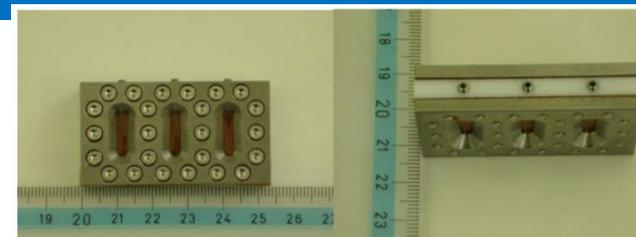
C. Luchini et al. New Journal of Chemistry, 2018, DOI: 10.1039/C7NJ04683A

Méthode appliquée à <sup>152</sup>Eu (analogue Am, Cm, Cf), <sup>95</sup>Zr et <sup>227</sup>Th (analogues Pu(IV))<sup>14</sup>

Echantillons difficiles à préparer

Pas de composés modèles pour l'analyse

⇒ interprétation des spectres extrêmement délicate



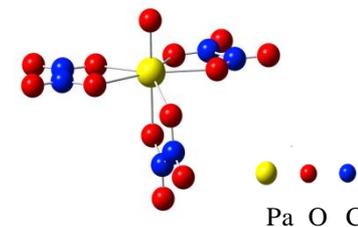
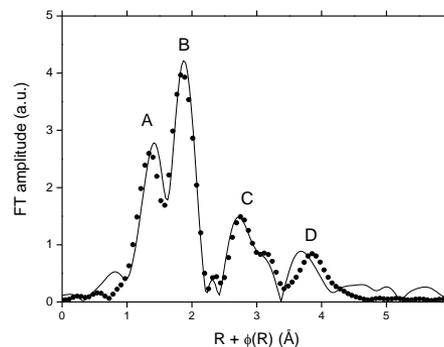
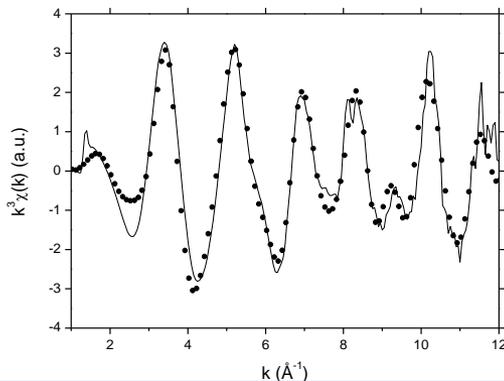
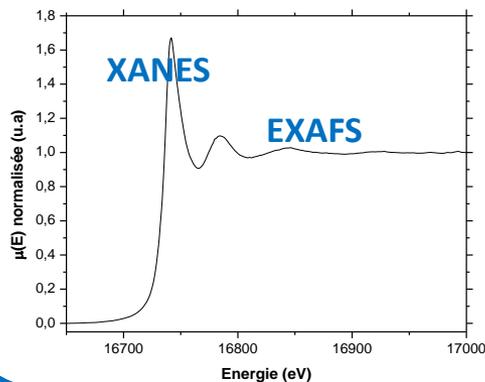
XANES

Structure électronique

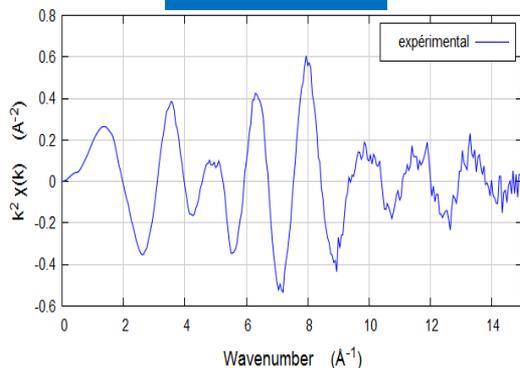


Oscillations EXAFS

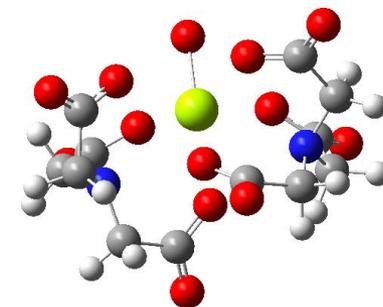
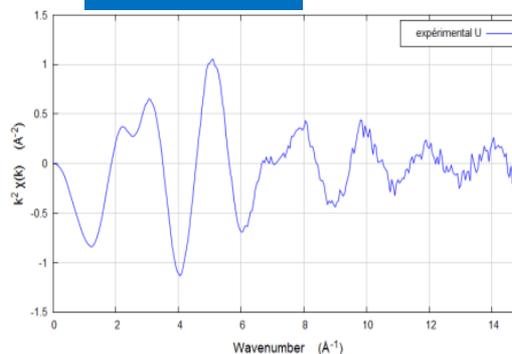
Structure locale



$\text{Pa(V)}\text{-NTA}$



$\text{U(VI)}\text{-NTA}$



Méthode utilisée pour le dépôt de Th, U et Np inapplicable en raison de l'instabilité des solutions concentrées de Pa(V)



Développement d'un protocole avec des analogues stables (Nb, Ta) et en présence de traceur  $^{233}\text{Pa}$



Stabilisation de Pa(V) par ajout de HF dans la solution d'isobutanol  
Formation d'un complexe anionique : incompatible avec un dépôt à la cathode (Al)

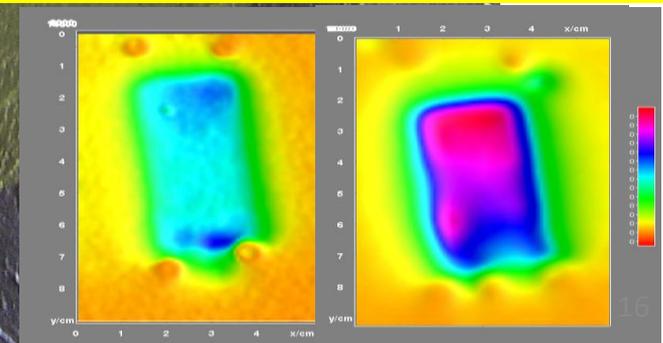


Acidification par  $\text{HNO}_3$

Dépôt de Nb sur Al  $2\mu\text{m}$

Rendement : 40%  
2 dépôts successifs

Autoradiographie des cibles Nb/ $^{233}\text{Pa}$



## Ressources humaines

Permanents      1999-2006 : 2 chercheurs  
                    **2007-aujourd'hui : 1 chercheur**  
                    2005, 2009-avril 2010, avril 2011-avril 2013 : 1 T

5 doctorants et 7 *stagiaires*

Radiochimie : C. Jaussaud (2003), M.V. Di Giandomenico (2007), M. Mendes (2010), S. Leguay (2012)  
                    1 M2, 1M1, 2 IUT

PACS :            C. Luchini (2018)  
                    1 M2, 1M1, 1 IUT

Collaboration : CEA-DEN Marcoule, CEA-DAM BIII, FZD Dresde (ESRF-BM20), Univ. Nice

## Ressources financières

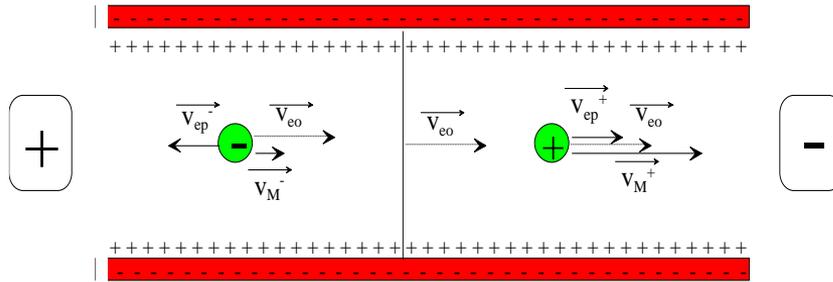
Contrat ANDRA, ACTINET, GNR PARIS, NEEDS, AP IN2P3, Contrat prestation EDF

## Production scientifique

13 articles, 14 communications orales

**Thématique arrêtée fin 2012, reprise en 2014 (Groupe PACS)**

Migration d'un ion sous l'effet d'un champ électrique à la vitesse  $V_M$



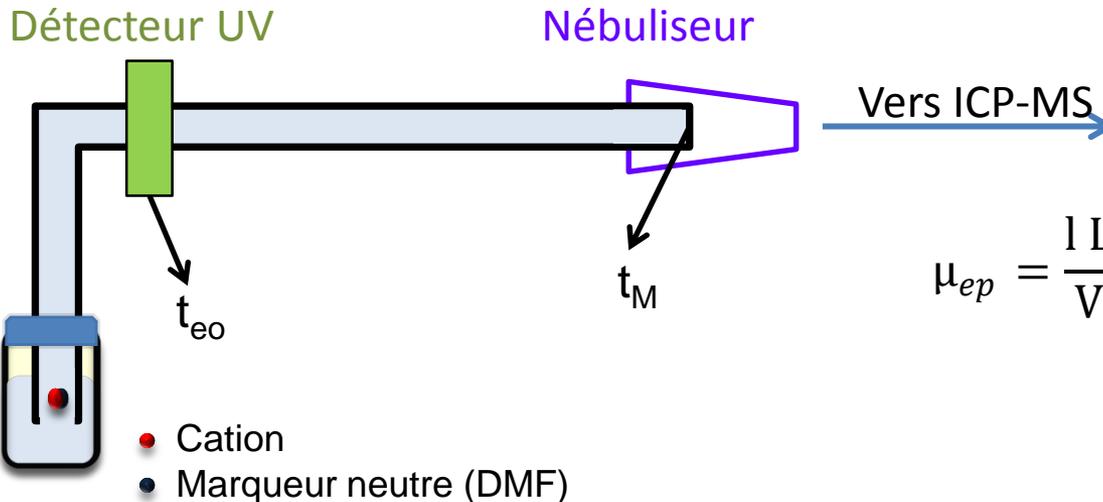
$$\vec{V}_M = \vec{V}_{eo} + \vec{V}_{ep}$$

Vitesse  
Électroosmotique  
(solvant)

Vitesse  
électrophorétique  
(ion)

Expérimentalement :  $t_M \Leftrightarrow$  Mobilité électrophorétique

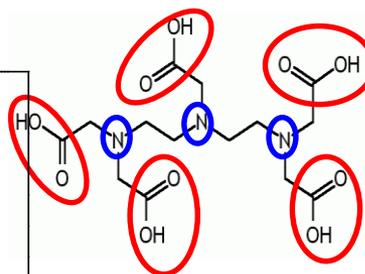
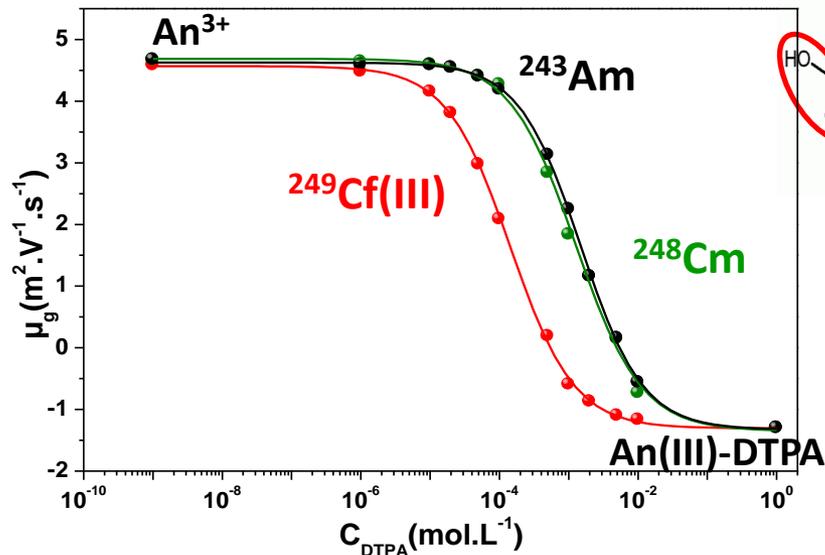
$$\vec{v}_{ep} = \mu_{ep} \vec{E}$$



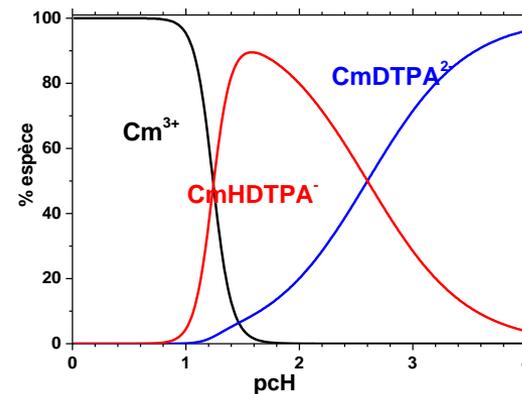
$$\mu_{ep} = \frac{lL}{V} \left( \frac{1}{t_M} - \frac{1}{t_{eo}} \right)$$

$$\mu_{global} = \sum \mu_i \alpha_i \beta_i$$

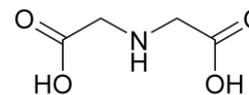
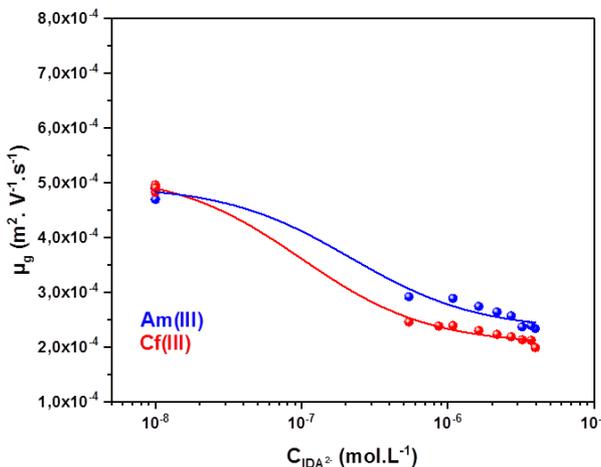
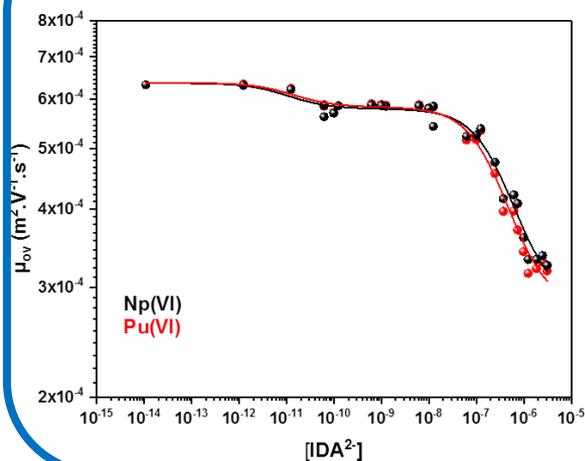
Actinides trivalents - DTPA



**3 N (amine)**  
**5 O (carboxylique)**



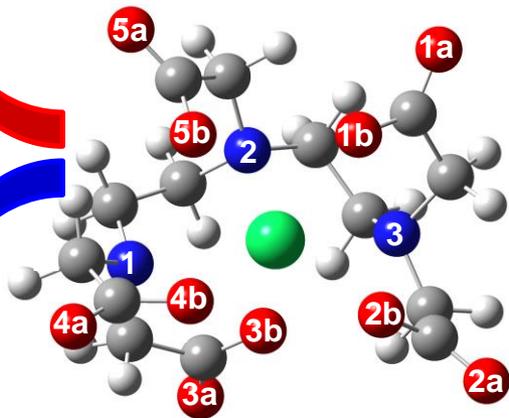
Actinides hexavalents et trivalents- IDA



- Formation de complexes (1:1) et (1:2)
- $\beta_n$  en accord avec les données de la littérature
- Première donnée sur Cf(III)-IDA

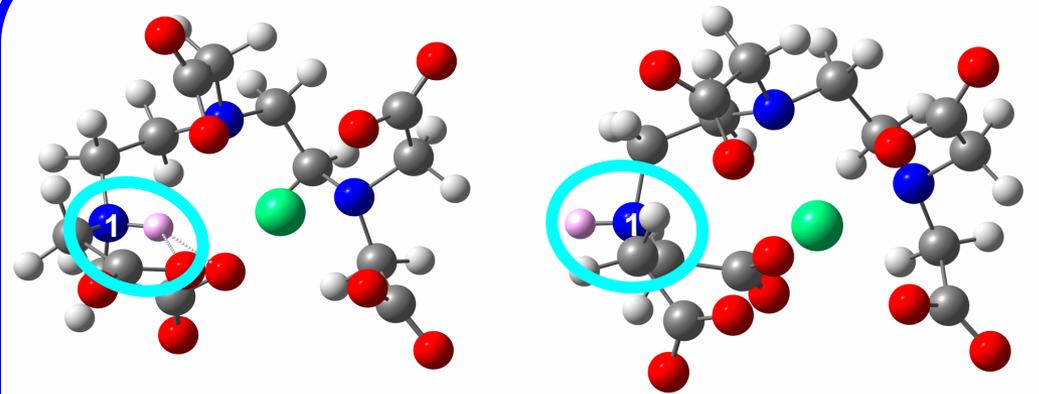
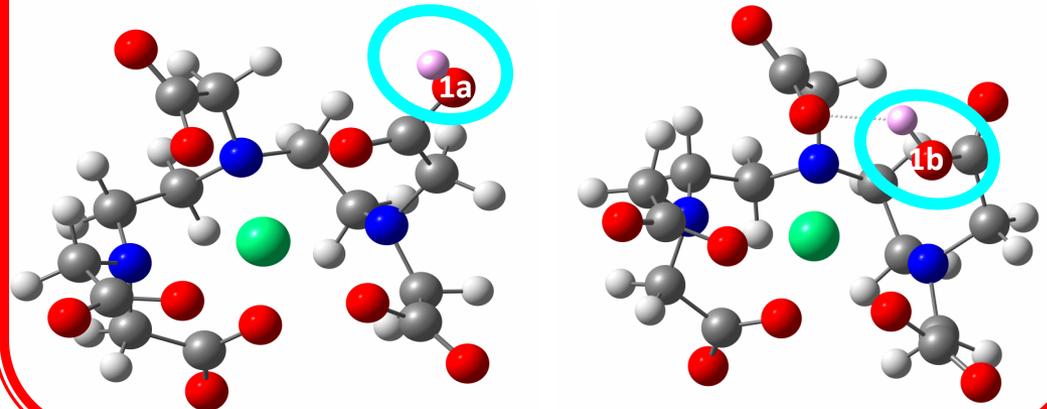
Actinides trivalents - DTPA

Protonation  
sur des **atomes d'oxygène**



Protonation  
sur des **atomes d'azote**

sur Oa non impliqué dans  
une liaison avec Cm



entre les atomes N  
et Cm

à l'opposé de Cm



- Cibles de  $^{231}\text{Pa}$  (exp. n-TOF à partir du 26 mars 2018)
- Réhabilitation d'un laboratoire en zone contrôlée



Transfert du matériel et des sources non scellées dans d'autres BAG  
Décontamination des anciennes boîtes à gants avant démantèlement

**Réaménagement progressif selon financement**

Personnel impliqué : agent(s) du service SCR, du groupe PACS

- **Hydrolyse et polymérisation du protactinium : rôle de la liaison mono-oxo**

En milieu  $\text{HClO}_4$  concentré :  $\text{PaO}^{3+}$  (espèce jamais mise en évidence)

Concentration d'espèces de Pa(V) et Pa(IV) hydrolysées ou non sur silice mésoporeuse

Analyse sur la ligne MARS de SOLEIL

Personnel impliqué : 1 CRCN du groupe PACS (+ 1 nouvel entrant)

Financement : AP IN2P3 (?), NEEDS (?), contrat prestation EDF

➤ **ANR PLUTON (Coord. M. Meyer (ICMUB), Coord. IPNO V. Sladkov)**

Partenaires : IRSN , TRISKEM)

1/03/2018 – 31/08/2021      500 k€ dont 158 pour l'IPNO

Développement de ligands spécifiques des An(IV) et des analogues (Zr, Hf, Th)  
Caractérisation des complexes formés (constantes de stabilité, structure)  
Greffage des ligands sur un polymère  
Fabrication et tests de capteurs passifs



➤ **Collaboration CEMHTI Orléans (Radionucléides à visée diagnostique)**

**Groupe Traceurs Isotopiques et Radioactifs pour l'imagerie**

Etude d'une voie alternative de production et séparation de  $^{52}\text{Mn}$  (Défi ISOTOP2018)

Production de  $^{165}\text{Er}$  par irradiation de Ho ou Tb, développement d'un procédé de séparation,

Automatisation et radiomarquage

➤ **Etude des propriétés redox d'actinides (U, Np, Pu)**

Installation en boîte à gants d'un dispositif permettant de coupler techniques électrochimiques et spectroscopiques (UV, Raman)

Financement Région (SESAME) ?