



Complexation d'actinides (III, V et VI) par des ligands polyaminocarboxyliques

Coralie Luchini

► To cite this version:

Coralie Luchini. Complexation d'actinides (III, V et VI) par des ligands polyaminocarboxyliques. Chimie analytique. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. \langle NNT : 2018SACLS328 \rangle . \langle tel-01983425 \rangle

HAL Id: tel-01983425

<https://theses.hal.science/tel-01983425v1>

Submitted on 16 Jan 2019

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

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



HAL Authorization

Complexation d'actinides (III, V et VI) par des ligands polyaminocarboxyliques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°576 Particules Hadrons Energie et Noyau :
Instrumentation, Image, Cosmos et Simulation (PHENIICS)
Spécialité de doctorat: Aval du cycle nucléaire, radioprotection et
radiochimie

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 24 Octobre 2018, par

Coralie Luchini

Composition du Jury :

M. Pedro DE OLIVEIRA Professeur, Université Paris-Sud (LCP)	Président
Mme. Clotilde GAILLARD Chargée de recherche, Université de Lyon (IPNL)	Rapporteur
Mme. Stéphanie SZENKNECT Ingénieur, CEA/DEN (ICSM)	Rapporteur
M. Christophe DEN AUWER Professeur, Université Nice Sophia Antipolis CNRS (ICN)	Examineur
M. Philippe MOISY Professeur, CEA/DEN (ICSM)	Examineur
M. Jean AUPIAIS Professeur, CEA-DAM DIF	Examineur
Mme. Claire LE NAOUR Chargée de recherche, Université Paris-Sud (IPNO)	Directrice de thèse

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée en collaboration avec l’Institut de Physique Nucléaire d’Orsay dans le groupe Physique de l’Aval du Cycle de la Spallation et le CEA de Bruyères-le-Châtel dans le département analyse, surveillance, environnement.

Je tiens à remercier en premier lieu Claire Le Naour, ma directrice de thèse, pour avoir dirigé cette thèse et pour m’avoir accordé sa confiance malgré mes connaissances restreintes sur la chimie des actinides.

J’adresse également mes remerciements à Jean Aupiais, mon encadrant, pour son aide et la sympathie qu’il m’a témoigné au cours de ces trois années de thèse. Je le remercie également pour sa grande disponibilité à tout instant.

Je remercie Pedro De Oliveira pour avoir accepté de présider cette thèse.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Clotilde Gaillard et Stéphanie Szenknect qui ont lu mon manuscrit et pour tout l’intérêt qu’elles ont porté à mon travail. Elles ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire, et je leur adresse toute ma reconnaissance.

J’adresse mes sincères remerciements à Christophe Den Auwer et Philippe Moisy pour avoir accepté d’être examinateurs de ce manuscrit.

J’ai également eu le plaisir de collaborer avec Pier Lorenzo Solari, Christophe Den Auwer et Christoph Hennig. Je les remercie pour leurs conseils sur la partie SAX de ce travail.

Je tiens également à remercier Jérôme Roques et Bruno Siberchicot pour avoir effectué des calculs de chimie quantique.

Je remercie également l’ensemble des personnes du groupe Physique de l’Aval du Cycle de la Spallation et du groupe de Radiochimie de l’Institut de Physique Nucléaire d’Orsay. La liste est bien trop longue pour tenter une énumération exhaustive sans risquer un fâcheux oubli. J’adresse un remerciement particulier à Gabriella Duran-Klie pour tous ses conseils, les services qu’elle m’a rendus et sa sympathie.

J’adresse un grand merci aux personnes du CEA de Bruyères-le-Châtel. Merci à Christophe

Moulin, chef de service, pour son accueil. Merci à Hugues Haedrich pour la macro qui m'a été très utile pour le traitement des résultats ainsi que pour ton amical soutien. Merci à Thibaut Sontag et Jean-Charles Alexandre pour avoir libéré du temps d'utilisation de l'EC-ICP-MS mais aussi pour leurs soutiens techniques. Merci à Anne-Laure Ronzani et Laurène Banacloche pour les moments conviviaux. Merci à Gabriel Couchaux pour ses conseils et son soutien. Merci également à Tic et Tac (Vincent Thomas et Simon Bayle) pour leur sympathie.

Un paragraphe particulier ne sera pas de trop pour remercier tous les gendarmes de la brigade d'Orsay pour leur soutien sans faille et permanent et tous les bons moments passés durant ces trois années. Merci au Major Guisset, à l'Adjudant-chef Jean-Louis Thibault, l'Adjudante Anne Chadouteau, l'Adjudant Franck Verin, l'Adjudant Johann Thiery ainsi qu'aux Gendarmes : Jean-Marc dit Christophe, Aurélie Bolo, Willy Gob, William Daniel, Guillaume Lamy, Emmy Bianconi et Alexis Marteau. Merci également au Lieutenant Plisson et au Major Fournier ainsi que les personnes de la brigade de Gif-sur-Yvette. Merci à tous !

Je tiens à remercier tous mes amis qui ont su accepter les raisons de mon indisponibilité et qui m'ont encouragée à poursuivre cette thèse. Là encore la liste est bien trop longue pour tenter une énumération exhaustive sans risquer un fâcheux oubli. J'adresse des remerciements particuliers à « mon grand frère » Florent Cochet pour son amitié, sa disponibilité et sa patience à m'écouter, même à des centaines de kilomètres de distances. Merci Flo ! Merci à Marine Verlinde pour son soutien, les sorties et les discussions en tout genre. Merci à Trésor Kuntuala, Gwenaëlle Tillet et les enfants pour les bons moments partagés. Merci également à Sophie Salles, Stéphane Ducret, Anne Fontova, Anne-Thiphaine Baudes pour leurs conseils et les discussions qui m'ont permis d'accomplir ce parcours. Merci à « Monsieur Balai » (Guillaume Ancel) qui a subi mes sautes d'humeurs et pour toutes les « livraisons salade à domicile », les bons moments ainsi que pour son soutien et son aide précieuse pendant la rédaction de mon manuscrit et de ma présentation. Merci Guigui !

Je tiens à remercier toutes les personnes présentes le jour de ma soutenance pour leur soutien, ainsi que toutes les personnes qui n'ont pas pu assister mais qui ont pensé à moi.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour son soutien durant ces longues années d'études. Un grand merci à mon papa, ma maman et mon frère Sylvain, pour l'organisation du pot autour duquel nous avons pu trinquer et terminer comme il se doit ces trois années de doctorat. Merci parents, merci mon frerot !

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES	IX
LISTE DES FIGURES	XII
LISTE DES TABLEAUX	XVII
INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE.....	10
CHAPITRE I : outils et méthodologie.....	13
I.1 Etude thermodynamique à l'échelle des ultra-traces	15
I.1.1 Extraction liquide-liquide.....	16
I.1.1.1 Généralités	16
I.1.1.2 Approche mathématique	18
I.1.1.3 Détermination des constantes de complexation.....	24
I.1.2 Mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide	25
I.1.2.1 Préparation de la solution mère de ^{233}Pa	25
I.1.2.2 Préparation des phases aqueuses.....	27
I.1.2.3 Préparation des phases organiques	28
I.1.2.4 Equilibre de partage	28
I.1.2.5 Mesures de l'acidité des solutions	30
I.1.3 Principe de l'électrophorèse capillaire	31
I.1.3.1 Détermination des constantes de complexation.....	35
I.1.4 Mise en œuvre expérimentale de l'EC-ICP-MS	38
I.1.4.1 Préparation de la solution mère de ^{231}Pa	38
I.1.4.2 Préparation des échantillons An-NTA	39
I.1.4.3 Préparation des échantillons An-IDA	40
I.1.4.4 Acquisition des données	42
I.2 Etude structurale	44
I.2.1 Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X.....	44
I.2.2 Acquisition des données et exploitation des spectres	47
I.2.3 Mise en œuvre expérimentale	53

I.2.3.1 Préparation des échantillons Uranyle-ligand	53
I.2.3.2 Préparation des échantillons ^{231}Pa -ligand	53
I.2.3.3 Conditionnement des échantillons	54
I.3 Bilan	55
BIBLIOGRAPHIE	56
 CHAPITRE II : Complexation du protactinium par l'acide nitrilotriacétique.....	 59
II.1 L'acide nitrilotriacétique.....	61
II.1.1 Généralités	61
II.1.2 Constantes d'acidité de l'acide nitrilotriacétique.....	62
II.1.2.1 Variation des constantes d'acidité avec la force ionique.....	69
II.1.2.2 Variation des constantes d'acidité avec la température.....	69
II.2 Etude thermodynamique	69
II.2.1 Courbe de partage et stœchiométrie des complexes	69
II.2.2 Détermination de la charge moyenne des complexes	71
II.2.3 Validation de la charge par EC-ICP-MS	74
II.2.4 Détermination des constantes de complexation.....	78
II.2.4.1 Influence du pH sur la complexation de Pa(V)	80
II.2.4.2 Influence de la température sur la complexation de Pa(V)	81
II.2.5 Détermination des grandeurs thermodynamiques.....	82
II.2.6 Comparaison avec la littérature	85
II.3 Etude structurale	88
II.3.1 Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X	88
II.3.1.1 Analyses des échantillons An-NTA	88
II.3.2 Calculs DTF	91
II.3.3 Comparaison des structures Pa avec celles des autres actinides.....	93
II.4 Bilan.....	93
BIBLIOGRAPHIE.....	96

CHAPITRE III : Complexation des actinides par l'acide iminodiacétique	101
III.1 L'acide iminodiacétique.....	103
III.1.1 Généralités.....	103
III.1.2 Constantes d'acidité de l'acide iminodiacétique	104
III.2.4.1 Variations des constantes d'acidité avec la force ionique.....	104
III.2.4.2 Variations des constantes d'acidité avec la température.....	106
III.2 Etude thermodynamique par extraction liquide-liquide	107
III.2.1 Courbe de partage et stœchiométrie des complexes.....	107
III.2.2 Détermination des constantes de complexation	108
III.2.2.1 Influence de la température sur la complexation de Pa(V)	109
III.2.3 Détermination des grandeurs thermodynamiques	110
III.3 Etude thermodynamique par EC-ICP-MS.....	112
III.3.1 Etude des systèmes An(III)-IDA	112
III.3.1.1 Conditions	112
III.3.1.2 Description des électrophorégrammes	113
III.3.1.3 Mobilités électrophorétiques.....	113
III.3.1.4 Détermination des constantes de complexation	114
III.3.2 Etude des systèmes An(VI)-IDA.....	116
III.3.2.1 Conditions	116
III.3.2.2 Description des électrophorégrammes	117
III.3.2.3 Mobilités électrophorétiques.....	118
III.3.2.4 Détermination des constantes de complexation	118
III.4 Discussion	120
III.5 Etude structurale.....	126
III.5.1 Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	126
III.5.2 Calculs de dynamique moléculaire.....	126
III.5.3 Comparaison des structures obtenues par DFT et par dynamique moléculaire ...	128
III.6 Bilan	128
BIBLIOGRAPHIE	132

CONCLUSION GENERALE	135
ANNEXES	141

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

DIAMEX-SANEX :DIAMide Extraction – Selective ActiNides Extraction

DMDOHEMA : diméthyl-dioctyl-hexyléthoxymalonamide

DMF :

EC-ICP-MS : Electrophorèse capillaire couplé à un spectromètre de masse à plasma inductif

ESRF : European Synchrotron Radiation Facility

EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure

GANEX : Grouped ActiNides EXtraction

HDEHP : acide di-2-éthylhexylphosphrique

IDA : acide iminodiacétique

MES : acide 2-(morpholin-4-yl)éthanesulfonique

MIDA : acide méthyliminodiacétique

NTA : acide nitrilotriacétique

Ox : oxalique

PTFE : polytétrafluoroéthylène

SAX : spectroscopie d'absorption des rayons X

SOLEIL : Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE

TIS : Théorie des Interactions Spécifiques

TTA : 2-thénoyltrifluoroacétone

XANES :X-ray Absorption Near Edge Structure)

α^* : inverse de la fraction molaire de l'espèce libre du ligand considérée

A_M : aire du pic du métal

A_{ML_i} : aire du pic du complexe

$\beta_{l,x,y}$: constante de formation de chacun des complexes en phase aqueuse

D : coefficient de distribution globale de l'espèce métallique entre une phase aqueuse et une phase organique

D_o : valeur de D obtenue pour $C_{ligand} = 0 M$

ε : constante diélectrique de l'électrolyte ($C^2.J^{-1}.cm^{-1}$)

ξ : potentiel zêta (V)

e : charge élémentaire ($1,6.10^{-19} C$)

$e^{-2\sigma_j^2 k^2}$: facteur de Debye-Waller

$e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}}$: facteur provenant des pertes inélastiques

$|\vec{E}|$: champ électrique

E : énergie des photons incidents

E_c : énergie cinétique

E_0 : énergie d'ionisation

$f_j(k)$: amplitude de rétrodiffusion des atomes de type j

$\Phi_j(k)$: déphasage total impliquant un retrodiffuseur de type j

$|\vec{F}_E|$: force électrostatique

$|\vec{F}_F|$: forces de frottement

h : constante de Planck ($h = 6,626.10^{-34}$ J. s)

j : indice différenciant les atomes par couche et par nature chimique

I(M) : force ionique en concentration molaire

I(m) : force ionique en concentration molale

H_pL : Forme neutre du ligand organique acide

k : vecteur d'onde de l'électron émis

K : module du vecteur d'onde du photoélectron

Ka_i : constante d'acidité du ligand

$\lambda(k)$: libre parcours moyen du photoélectron

$\langle l_{aq} \rangle$: nombre moyen de ligands par atome métallique impliqués dans une espèce

$\langle l_{org} \rangle$: nombre moyen de ligands par atome métallique impliqués dans une espèce présente en phase organique

l_0, l_1, l_2, l_p : nombre de ligands avec respectivement aucun proton mobile (L^{p-}), un proton mobile (HL^{1-p}), deux protons mobiles (H_2L^{2-p}) et p protons mobiles (H_pL)

L : la longueur du capillaire (cm)

m : nombre de molécules d'extractant dissociées (TTA_m)

m_e : masse de l'électron

M^{n+} : espèce métallique

η : viscosité du milieu (Pa.s)

n : nombre d'hydroxyles

N : degré d'oxydation de l'ion métallique

N_j : nombre d'atomes de type j situés à la distance R_j

$P_{l,x,N}$: coefficient de distribution individuel de l'espèce $[M(H_pL)_l(HA)_xH_{-y}]$

q : nombre d'atomes d'oxygène (oxo)

r : nombre de molécules d'extractant non dissociées ($HTTA_r$)

r_i : rayon hydrodynamique de l'ion

R :facteur résiduel

R_j : distance entre l'atome central et ses voisins de type j

σ^2 : coefficient de Debye-Waller des atomes de type j

S_0^2 : facteur d'amplitude global du signal

t : nombre de molécules d'eau

t_i : temps de migration de l'espèce i

t_{eo} : temps de migration du traceur moléculaire neutre

μ_{eo} : mobilité électroosmotique ($cm^{-2}.V^{-1}.s^{-1}$)

μ_{ep} : mobilité électrophorétique ($cm^{-2}.V^{-1}.s^{-1}$)

μ_g : mobilité électrophorétique globale

V : tension (V) appliquée aux bornes du capillaire

V_{eo} : vitesse électroosmotique

V_{ep} : vitesse électrophorétique

V_m : vitesse de migration de l'ion m

x : nombre de molécules d'extractant (HA)

$\langle x_{aq} \rangle$: nombre moyen de molécules d'extractant par atome métallique impliquées dans une espèce présente dans la phase aqueuse

$\langle x_{org} \rangle$: nombre moyen de molécules d'extractant par atome métallique impliquées dans une espèce présente dans la phase organique

χ_v^2 : facteur de qualité chi carré réduit

y : nombre de protons ($y < 0$) ou nombre d'hydroxyles ($y > 0$).

z_i : charge de l'ion

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION

Figure 0-1 : Degrés d'oxydation les plus stables des actinides en solutions aqueuse.....	4
Figure 0-2 : Diagramme de Pourbaix du plutonium en milieu $HClO_4(25^\circ C)$ [71SIL].....	5
Figure 0-3 : Potentiels standards des couples de l'uranium, du neptunium, du plutonium et de l'américium en milieu $HClO_4$ 1 M (en V/ESH)	6
Figure 0-4 : Structure d'un complexe $[UO_2(oxalate)_2(H_2O)]^{2-}$ [03VAL]	7
Figure 0-5 : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de Pa(V) pour une température de $25^\circ C$ à une force ionique de 1 M (Na,H)ClO ₄	8

CHAPITRE I : outils et méthodologie

Figure I-1 : Forme dimérique de l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (HDEHP)	17
Figure I-2 : Formes céto-hydrate (à gauche) et énol (à droite) de la 2-thénoltrifluoroacétone	17
Figure I-3 : Variation du coefficient de distribution D du protactinium(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M, $C_{TTA} = 8.10^{-2}$ M, $I(M) = 3$ M (Na, H)ClO ₄), $[H^+] = 0,5$ M et $T = 40^\circ C$) [10MEN]	22
Figure I-4 : Variations de $\log D_c$ avec $\log [Cl_3CCO_2H]$ pour la distribution de $^{233}Pa(V)$ entre la solution aqueuse ($I(M) = 3M$) et la solution benzénique de TTA, $T = 25^\circ C$, Courbes 1 à 5 : $[H^+] = 3$ M, $[TTA]_0 = 0,2M$ (1), $0,1M$ (2) $5.10^{-2}M$ (3), $3.10^{-2}M$ (4) et $8.10^{-3}M$ (5). 6 à 8 : $[H^+] = 1$ M, $[TTA]_0 = 0,2M$ (6), $0,1M$ (7) et $3.10^{-2}M$ (8). [67GUI]	23
Figure I-5 : Variations du coefficient de distribution D de Pu(III) en fonction de la concentration de TTA à différents pH. Droites (1) pH = 4,05 (2) pH = 4,80 (3) pH = 5,10 (4) pH = 5,35 (5) pH = 5,50 et (6) pH = 6,04 [74HUB]	24
Figure I-6 : Spectre γ d'un échantillon de ^{233}Pa entre 50 et 500 keV pour un temps de comptage de 100 secondes.....	27
Figure I-7 : Courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions tampons (Na, H)ClO ₄ 1M à plusieurs concentrations de protons ($\log [H^+] = pcH = 0,6 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0$ et $2,5$)	31
Figure I-8 : Principe de déplacement des ions en électrophorèse capillaire.....	33
Figure I-9 : Schéma de la double couche électrique [00KOK]	33
Figure I-10 : Variation de la mobilité électrophorétique globale de Am(III) (en noir), Cm(III) (en vert) et Cf(III) en rouge, en fonction de la concentration totale en DTPA ($I(M) = 0,1$ M, $T = 25^\circ C$ et $pcH = 1,92$) [12LEG]	37

Figure I-11 : Spectre γ de ^{231}Pa avant et après purification	39
Figure I-12 : Evolution de l'intensité du courant (I) avec l'augmentation de la tension (U) ($T = 25^\circ\text{C}$, $I(\text{M}) = 0,1 \text{ M } (\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$, $\text{pH} = 6$)	43
Figure I-13 : Spectre d'absorption X au seuil L_{III} du protactinium pour un complexe Pa(V) en solution aqueuse.....	45
Figure I-14 : Schémas des processus physiques à l'origine des oscillations EXAFS [93LOP]	46
Figure I-15 : Spectres XANES des espèces aquo du plutonium (III), (IV), (V), et (VI) [98CON]	46
Figure I-16 : Schémas d'un montage en transmission et d'un montage en détection de fluorescence	48
Figure I-17 : Spectre EXAFS expérimental d'un échantillon Pa(V) -acide oxalique et son ajustement (ligne pointillée) [10MEN]	50
Figure I-18 : Transformée de Fourier d'un échantillon Pa(V) -acide oxalique et son ajustement (ligne pointillée) [10MEN]	51
Figure I-19 : Cellule EXAFS à compartiments de 200 μL et cadre de quatre cellules	54

CHAPITRE II : Complexation du protactinium par l'acide nitrilotriacétique

Figure II-1 : Acide nitrilotriacétique	61
Figure II-2 : Variation de $[\text{pK}_a_2 + 2\text{D}]$ en fonction de la force ionique à 25°C	66
Figure II-3 : Variation de $[\text{pK}_a_3 + 4\text{D}]$ en fonction de la force ionique à 25°C	67
Figure II-4 : Variation de $[\text{pK}_a_4 + 6\text{D}]$ en fonction de la force ionique à 25°C	67
Figure II-5 : Diagramme de répartition des espèces de l'acide nitrilotriacétique dans une solution de force ionique 1,0 M $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ à 25°C	68
Figure II-6 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide nitrilotriacétique ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10} \text{ M}$, $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$, $I(\text{M}) = 1 \text{ M } (\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$), $\text{pH} = 1$ et $T = 25^\circ\text{C}$)	70
Figure II-7 : Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de $[\text{H}_3\text{NTA}]$ à plusieurs acidités ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10} \text{ M}$; $I(\text{M}) = 1 \text{ M } (\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2} \text{ M}$)	71
Figure II-8 : Variations des logarithmes des coefficients de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration de protons libres pour 5 valeurs de concentrations de H_3NTA à l'équilibre (2.10^{-5} M ; 3.10^{-6} M ; 5.10^{-7} M ; 3.10^{-8} M et 0 M) Complexe (1:0)	

en noir ; (1:1) en rouge et (1:2) en bleu. (I(M) = 1 M (Na, H)ClO₄) ; C_{TTA} = 5.10⁻² M et T = 25°C)73

Figure II-9 : Potentiels standards des couples du plutonium en milieu HClO₄ 1 M, à 25°C (potentiel de référence = potentiel de l'électrode normal à hydrogène) [06MOR]75

Figure II-10 : Diagramme de distribution des différents états d'oxydation du plutonium(IV) dans une solution (Na, H)ClO₄ en fonction du pH [06CLA]76

Figure II-11 : Mobilités électrophorétiques des complexes d'Am(III), Pu(III), Pu(IV) et Pa(V) avec l'acide nitrilotriacétique en milieu (Na, H)ClO₄ 1 M76

Figure II-12 : Variation de $\frac{D_0}{D} - 1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA C_{Pa(V)} ≤ 10⁻¹⁰ M ; I(M) = 1 M (Na, H)ClO₄ ; C_{TTA} = 5.10⁻² M (a) pcH = 1 (b) pcH = 0,679

Figure II-13 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA à différentes températures (C_{Pa(V)} ≤ 10⁻¹⁰ M ; I(M) = 1 M (Na, H)ClO₄ ; pcH = 1)81

Figure II-14 : Variation de $\log \beta_1^{app}$ en fonction de 1/T pour une force ionique de 1 M (Na, H)ClO₄, pcH = 183

Figure II-15 : Variation de $\log \beta_2^{app}$ en fonction de 1/T pour une force ionique de 1 M (Na, H)ClO₄, pcH = 183

Figure II-16 : Spectre d'absorption X au seuil L_{III} de U(VI) en présence d'acide nitrilotriacétique (C_{U(VI)} = 3,4. 10⁻³ M et C_{NTA} = 10⁻² M en milieu HClO₄ 0,1 M)88

Figure II-17 : Spectre d'absorption X au seuil L_{III} de Pa(V) en présence d'acide nitrilotriacétique (C_{Pa(V)} = 3,4. 10⁻³ M et C_{NTA} = 4,5.10⁻² M en milieu HCl 10 M)88

Figure II-18 : (a) Spectre EXAFS expérimental au seuil L_{III} de l'uranium en présence d'acide nitrilotriacétique et son ajustement et (b) les transformés de Fourier associées89

Figure II-19 : Structures optimisées du complexe PaO(NTA)₂³⁻ par DFT91

Figure II-20 : Diagramme de répartition de Pa(V) (C_{Pa(V)} = 10⁻¹² M en présence d'acide, nitrilotriacétique (I(M) = 1,0 M (Na, H)ClO₄ ; T=25°C et pcH = 1,0)94

CHAPITRE III : Complexation des actinides par l'acide iminodiacétique

Figure III-1 : Acide iminodiacétique103

Figure III-2 : Diagramme de répartition des espèces de l'acide iminodiacétique dans une solution de force ionique 1 M (Na, H)ClO₄ à 25°C105

Figure III-3 : Diagramme de répartition des espèces de l'acide iminodiacétique dans une solution de force ionique 0,1 M à 25°C	106
Figure III-4 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'IDA ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10} M$; $I(M) = 1 M$ (Na, H)ClO ₄ ; $pCH = 2$; $T = 25^{\circ}C$ et $C_{TTA} = 5.10^{-2} M$)	107
Figure III-5 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale de IDA à différentes températures ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10} M$; $I(M) = 1 M$ (Na, H)ClO ₄ ; $pCH = 2$ et $C_{TTA} = 5.10^{-2} M$)	109
Figure III-6 : Variation de $\log \beta_1^{app}$ en fonction de 1/T pour une force ionique de 1 M (Na, H)ClO ₄	110
Figure III-7 : Variation de $\log \beta_2^{app}$ en fonction de 1/T pour une force ionique de 1 M (Na, H)ClO ₄	111
Figure III-8 : Diagramme de répartition des espèces de l'américium(III) dans une solution de force ionique 0,1 M (Na, H)ClO ₄ , à 25°C d'après les données de Guillaumont et al. [03GUI]	112
Figure III-9 : Electrophérogrammes de (a) Am(III)-IDA et (b) Cf(III)-IDA avec $1.10^{-8} < C_{IDA} < 2,6.10^{-2} M$ ($I(M) = 0,1 M$ (Na, H)ClO ₄ , $T = 25^{\circ}C$ et $pCH = 6$)	113
Figure III-10 : Variation de la mobilité électrophorétique globale de Am(III) (en noir) et Cf(III) (en rouge), en fonction de la concentration en IDA ²⁻ ($I(M) = 0,1 M$, $T = 25^{\circ}C$ et $pCH = 6$)	116
Figure III-11 : Diagramme de répartition des espèces de plutonium dans une solution de force ionique 0,1 M (Na, H)ClO ₄ , à 25°C d'après les données de Guillaumont et al. [03GUI]	117
Figure III-12 : Electrophérogrammes de (a) Np(VI)-IDA et (b) Pu(VI)-IDA avec $1.10^{-8} < C_{IDA} < 2.10^{-2} M$ ($I(M) = 0,1 M$ (Na, H)ClO ₄ , $T = 25^{\circ}C$ et $pCH = 6$)	117
Figure III-13 : Variation de la mobilité électrophorétique globale de Pu(VI) (en noir) et Np(VI) (en rouge), en fonction de la concentration en IDA ²⁻ ($I(M) = 0,1 M$, $T = 25^{\circ}C$ et $pCH = 6$)	119
Figure III-14 : Variation des constante de formation β_1^{app} des complexes An(VI)-IDA à 0,1 M en fonction de la première constante des An(VI)	125
Figure III-15 : Evolution de $\log \beta_1^{app}$ en fonction de la première constante d'hydrolyse	126
Figure III-16 : Structure optimisée du complexe $PaO(IDA)_2^+$	127
Figure III-17 : Diagramme de répartition de Pa(V) ($C_{Pa(V)} = 10^{-12} M$ en présence d'acide iminodiacétique ($I(M) = 1,0 M$ (Na, H)ClO ₄) ; $T = 25^{\circ}C$ et $pCH = 2,0$)	129

Figure III-18 : Diagrammes de répartition (a) de l'américium(III), (b) du californium(III), (c) du plutonium(VI) et (d) du neptunium(VI) en présence d'acide iminodiacétique (I(M) = 0,1 M, (Na, H)ClO₄, T = 25°C et pcH = 6) 130

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : outils et méthodologie

Tableau I-1 : Principales raies gamma du protactinium 233 et leurs intensités [79ERD]	26
Tableau I-2 : Durées d'agitation pour le système Pa/TTA/Toluène/NaClO ₄ /HClO ₄ [03JAU, 07DIG]	30
Tableau I-3 : Différences de potentiel mesurées à différent pcH (I(M) = 1 M (Na, H)ClO ₄ et à température ambiante).	31
Tableau I-4 : Principales raies gamma du protactinium 231 et leurs intensités [79ERD].	38
Tableau I-5 : Récapitulatifs des différentes solutions préparées	41
Tableau I-6 : Caractéristiques des synchrotrons SOLEIL et ESRF	48

CHAPITRE II : Complexation du protactinium par l'acide nitrilotriacétique

Tableau II-1 : Paramètres d'ajustement TIS de chaque équilibre de dissociation des différentes espèces de NTA	64
Tableau II-2 : Constantes associées aux équilibres acido-basiques de NTA issues de la littérature, facteurs de conversion P et constantes recalculées en unité molale à 25°C	65
Tableau II-3 : Valeurs thermodynamiques associées à chaque équilibre de dissociation de l'acide nitrilotriacétique à 25°C (valeurs calculées à partir des données expérimentales de Thakur et al. [07THA], Yamada et al. [76YAM] et Anderegg [86AND])	68
Tableau II-4 : Variations de l'enthalpie associées à chaque équilibre de dissociation de NTA à 25°C, 1 M (Na, H)ClO ₄ issues de la littérature [04SMI] [76YAM] et constantes d'acidité de NTA recalculées pour chaque valeur de température mise en jeu lors de l'étude	69
Tableau II-5 : Pourcentage des deux premières formes hydrolysées du protactinium en fonction du pcH	72
Tableau II-6 : Compositions des échantillons An-NTA étudiés par EC-ICP-MS	75
Tableau II-7 : Rayons ioniques des ions actinides étudiés, charges et mobilités électrophorétiques des complexes (1 :2) ((Na, H)ClO ₄) 1 M, 25°C)	78
Tableau II-8 : Constante d'hydrolyse de Pa(V) K_2 (unités molales et molaire) en milieu NaClO ₄ (I(M) = 1,0 M) [03JAU]	79
Tableau II-9 : Valeurs des constantes de formation conditionnelles et apparentes pour le système Pa(V)-NTA à différentes valeurs de pcH ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M; I(M) = 1 M (Na, H)ClO ₄ ; T = 25°C et $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M)	80

Tableau II-10 : Valeurs des constantes de formation conditionnelles et apparentes pour le système Pa(V)-NTA à différentes températures ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M; $I(M) = 1$ M (Na,H)ClO ₄ ; pcH = 1 et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)	82
Tableau II-11 : Grandeurs thermodynamiques associées à la formation des complexes Pa(V)-NTA à $I(M) = 1$ M (Na, H)ClO ₄	84
Tableau II-12 : Valeurs des constantes apparentes de complexation d'actinides à différents degrés d'oxydation par l'acide nitrilotriacétique issues de la littérature et celles issues de ce travail	86
Tableau II-13 : Paramètres d'ajustement du spectre EXAFS enregistré au seuil L_{III} de l'uranium en présence d'acide nitrilotriacétique S_0^2 est le facteur d'amplitude globale, Δ_{e_0} est le décalage en énergie, R le facteur résiduel et χ^2_ν le facteur de qualité de l'ajustement	90
Tableau II-14 : Distances moyennes pour le complexe U(VI)-NTA déterminées par cristallographie [06GRI, 06THU] comparé aux résultats EXAFS obtenus dans ce travail.....	90
Tableau II-15 : Distances interatomiques en Ångström des structures de PaO(NTA) ₂ ³⁻ optimisées par DFT	92

CHAPITRE III : Complexation des actinides par l'acide iminodiacétique

Tableau III-1 : Constantes d'acidité de l'acide iminodiacétique pour une force ionique $I(M) = 0,1$ M et $T = 25^\circ\text{C}$ utilisées dans ce travail.....	105
Tableau III-2 : Variations de l'enthalpie et de l'entropie associées à chaque équilibre de dissociation de IDA à 25°C , 1 M (Na, H)ClO ₄ issues de la littérature [04SMI] et constantes d'acidité de IDA recalculées pour chaque valeur de température mise en jeu lors de l'étude	106
Tableau III-3 : Valeurs des constantes de formation conditionnelles et apparentes pour le système Pa(V)-IDA à différentes températures ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M; $I(M) = 1$ M (Na, H)ClO ₄ ; pcH = 2 et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)	110
Tableau III-4 : Grandeurs thermodynamiques associées à la formation des complexes Pa(V)-IDA et Pa(V)-NTA à $I(M) = 1$ M (Na, H)ClO ₄	111
Tableau III-5 : Mobilités électrophorétiques de Am(III) et Cf(III) déterminées en milieu (Na, H)ClO ₄ $0,1$ M à pcH = 6 en l'absence de ligand.....	114
Tableau III-6 : Valeurs des constantes apparentes de complexation d'actinides à différents degrés d'oxydation par l'acide iminodiacétique issues de la littérature et celles issues de ce travail	121

Tableau III-7 : Valeurs des constantes de formation des complexes Am-IDA déterminées dans des électrolytes variés et à différentes force ionique issues de la littérature, et recalculées à force ionique nulle, ainsi que les valeurs déterminées dans ce travail.....	123
Tableau III-8 : Valeurs des constantes de formation des complexes An(VI)-IDA issues de la littérature et recalculées à 0,1 M grâce à la SIT, ainsi que les valeurs déterminées dans ce travail	124
Tableau III-9 : Distances interatomiques en Ångström de la structure $PaO(IDA)_2^+$ optimisée par dynamique moléculaire.....	128

INTRODUCTION

Les actinides, présents dans notre environnement, peuvent être d'origine naturelle ou anthropogénique. Les isotopes de thorium (^{232}Th) et d'uranium (^{235}U et ^{238}U) sont d'origine naturelle. Il s'agit des radionucléides primordiaux principaux, présents sur notre planète depuis sa création. D'autres isotopes d'actinides, tels que le ^{234}U , le ^{230}Th et le ^{231}Pa sont présents en quantité significative dans l'environnement comme produit de désintégration de l'uranium naturel. En plus de ces isotopes primordiaux et de leurs descendants, d'autres actinides sont présents ou susceptibles de se retrouver dans l'environnement en raison des activités humaines liées au nucléaire. Les essais nucléaires atmosphériques de 1945 à 1980 sont une des principales sources de contamination de l'environnement. Il est estimé qu'environ 55.10^{14} Bq de ^{241}Am , 4.10^{13} Bq de ^{237}Np , 13 PBq de $^{239,240}\text{Pu}$ et 170 PBq de ^{241}Pu ont été déposés sur la Terre (essentiellement dans l'hémisphère nord) suite aux retombées atmosphériques [01GAR, 01ROU, 02BEA, 02HEN]. Les rejets accidentels, tels que les deux crashes d'avion B52 à Palomares en 1966 (Espagne) et à Thulé en 1968 (Groenland), ont également contaminé l'environnement, de façon locale. De même, les accidents liés aux installations nucléaires, tels que l'accident du réacteur de Windscale en 1956 (Royaume Uni), la catastrophe de Tchernobyl en 1986 (Ukraine) ou encore celle de Fukushima en 2011 (Japon), sont à l'origine de la dissémination d'actinides dans l'environnement. On peut également noter l'incident sur le centre de stockage profond des déchets radioactifs à Hanford en 2017 (Etats-Unis) qui est à l'origine de la contamination des sols. L'exploitation de mines uranifères produit de nombreux déchets entraînant également une contamination de l'environnement [01WIN].

A l'heure actuelle, l'impact des actinides sur l'environnement et l'homme est un enjeu majeur. Dans ce contexte, il est important de connaître les interactions des actinides avec l'environnement afin de prédire leur comportement dans les différents milieux (air, sol, eaux superficielles et souterraines). La migration des actinides dans l'environnement est gouvernée par de nombreux mécanismes [00RUN]. Les actinides peuvent migrer grâce au transport de l'eau ou par sorption sur des particules mobiles ou colloïdes. La présence de molécules organiques (substances humiques,...) ou inorganiques (carbonates, sulfates, phosphates,...), responsable de la complexation, peut favoriser la migration des actinides dans l'environnement. En effet, il est admis que le pouvoir chélateur de la matière organique est à l'origine d'un accroissement de la solubilité, de la vitesse de migration et de la biodisponibilité des métaux dans la rhizosphère [07DAH]. De même, des interactions par liaison de surface ou absorption métaboliques avec des organismes vivants peuvent être un mode de transport ou d'immobilisation potentiel des actinides. Ainsi, la présence d'actinide dans les sols et les

nombreux facteurs contrôlant leur mobilité, contribuent à une extension des pollutions, voire à leur entrée dans la chaîne alimentaire.

Ce travail est axé sur la complexation en solution homogène d'actinides avec des ligands organiques. La caractérisation des différentes formes physico-chimiques d'un élément s'avère essentielle pour prédire son comportement dans l'environnement.

La série des actinides, est constitué de quatorze éléments qui commence avec le thorium ($Z = 90$) et qui finit avec le lawrencium ($Z = 103$). Ils ont pour configuration électronique $[Rn]5f^n 6d^m 7s^2$. La particularité de cette famille d'éléments correspond au remplissage électronique progressif des orbitales 5f. Plus on avance dans la série des actinides, plus les orbitales 5f se contractent. Autrement dit, au début de la famille (du protactinium à l'américium), les électrons 5f sont moins localisés et donc les orbitales 5f et 6d sont assez proches en énergie pour s'hybrider d'où une plus grande variété de degrés d'oxydation. A partir du berkélium (Bk), les orbitales 5f deviennent de plus en plus localisées en raison de l'accroissement de l'attraction coulombienne avec le numéro atomique Z le long de la série. De ce fait, le degré d'oxydation de la seconde moitié de la famille est principalement +III, excepté No.

La Figure 0-1 présente les différents degrés d'oxydation sous lesquels peuvent exister les éléments actinides. Le thorium n'est stable qu'au degré d'oxydation +IV. Pour l'uranium, le neptunium et le plutonium, les degrés d'oxydation les plus stables sont respectivement +VI, +V et +IV. De l'américium au lawrencium, les éléments sont stables au degré d'oxydation +III, hormis le nobélium qui est stable au degré d'oxydation +II (Figure 0- 1).

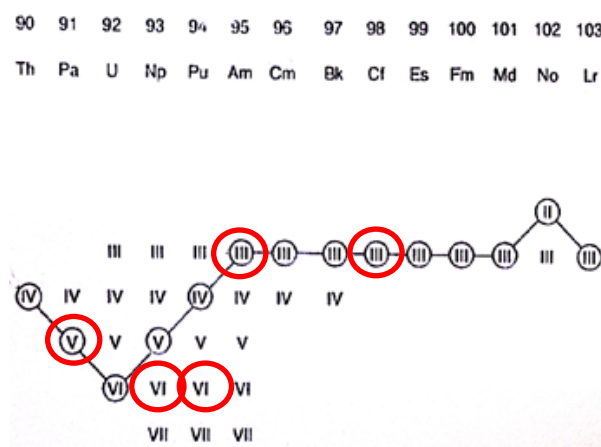


Figure 0- 1 : Degrés d'oxydation les plus stables des actinides en solutions aqueuses [16MOI] (pas forcément ceux étudiés (entourés en rouge))

Certains éléments existent sous plusieurs degrés d'oxydation en solution aqueuse (Figure 0- 1). Ce phénomène est dû à des réactions de dismutation. C'est par exemple le cas du plutonium, où les espèces de Pu(III) à Pu(VI) peuvent coexister en solution en raison de la proximité des valeurs de potentiel des trois couples oxydo-réducteurs de Pu(VI)/Pu(V), Pu(V)/Pu(IV) et Pu(IV)/Pu(III) . Cet aspect est illustré en Figure 0- 2 sur le diagramme de Pourbaix.

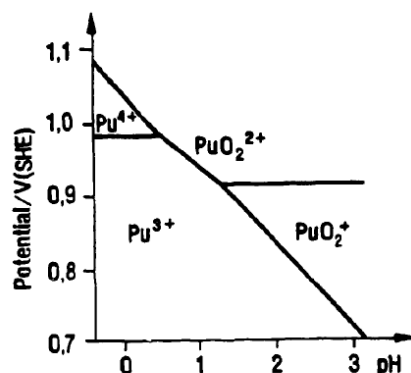


Figure 0- 2 : Diagramme de Pourbaix du plutonium en milieu $HClO_4$ (25°C) [71SIL]

De même, l'uranium peut exister en solution aux degrés d'oxydation de +III à +VI. L'uranium(V) n'a jamais été observé en raison de l'instabilité du degré d'oxydation +V en solution [09DEN]. Dans le cas du neptunium, la dismutation concerne le degré d'oxydation +V. Le cas de l'américium est particulier ; le potentiel d'oxydo-réduction du couple Am(IV)/Am(III) est très élevé ($\sim 2,34$ V/ENH), ce qui le rend très instable au degré d'oxydation +IV en solution aqueuse. Cette instabilité conduit à la formation de Am(III) et Am(V) par dismutation. L'américium au degré d'oxydation +V étant très instable, il se dismute à son tour et forme Am(IV) et Am(VI).

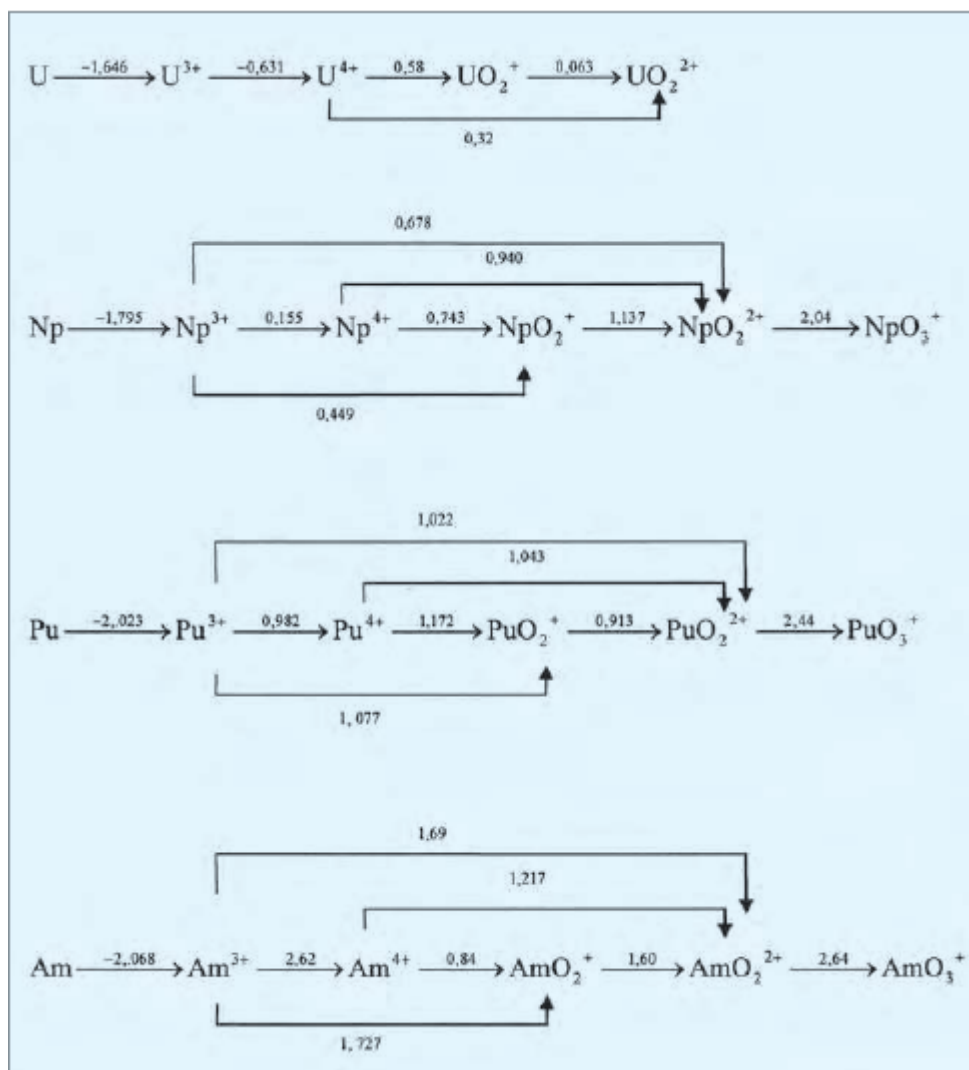


Figure 0- 3 : Potentiels standards des couples de l'uranium, du neptunium, du plutonium et de l'américium en milieu $HClO_4$ 1 M (en V/ESH)

Les cations aux degrés d'oxydation +III et +IV sont sous forme monoélémentaire: An^{3+} et An^{4+} . A ces degrés d'oxydation, les cations ont un nombre de coordination généralement supérieur à 7 et pouvant aller jusqu'à 12 pour les cations les plus gros comme le Th(IV). Les actinides aux degrés d'oxydation +V et +VI (excepté Pa) forment des oxocations. On observe une liaison transdioxo AnO_2^{n+} avec $n = 1$ pour les An(V) et $n = 2$ pour les An(VI). La liaison transdioxo est à l'origine d'une coordination dans le plan équatorial, dans lequel des ligands vont venir compléter la sphère de coordination de l'oxocation. Dans le cas des ions actinyles, les nombres de coordination sont généralement 5+2 ou 6+2 (2 représentant les deux oxygènes yles), c'est-à-dire sous la forme d'une bipyramide penta ou hexagonale [Figure 0-4]. L'uranium, le neptunium, le plutonium et l'américium sont les seuls éléments formant des cations actinyle. Bien que le degré d'oxydation le plus stable du protactinium en solution soit +V, la chimie de coordination du protactinium s'avère particulière. En effet, cet élément semble

ne pouvoir former qu'une espèce mono oxo, et uniquement dans certaines conditions [05LEN]. La liaison mono oxo a été observée en présence d'acide sulfurique ou d'acide oxalique ou les espèces $PaO(SO_4)_3^{3-}$ et $PaO(C_2O_4)_3^{3-}$ ont été identifiés par spectroscopie d'absorption des rayons X [05LEN,10MEN].

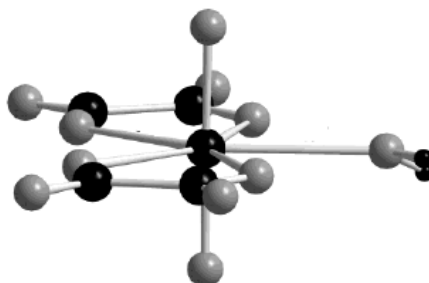


Figure 0-4 : Structure d'un complexe $[UO_2(oxalate)_2(H_2O)]^{2-}$ [03VAL] ()

Pour un élément donné, l'aptitude à l'hydrolyse varie dans le sens $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^+$ [00RUN]. Les actinides An^{3+} et AnO_2^+ sont les moins hydrolysables, à l'exception du protactinium(V) où le phénomène est décrit dans le paragraphe suivant. Le début de l'hydrolyse est observé pour des valeurs de pH de 7 et de 9 pour les actinides au degré d'oxydation +III et +V respectivement. L'hydrolyse de ces cations conduit à la formation d'espèces monomériques. Dans le cas des actinides +VI, le pH de début d'hydrolyse est situé vers 3 et l'hydrolyse donne lieu à des phénomènes de polymérisation. Les actinides au degré d'oxydation +IV sont les plus sensibles à l'hydrolyse. En effet, ils prédominent sous la forme An^{4+} seulement en milieu très acide ($[H^+] > 0,5 \text{ M}$). L'hydrolyse entraîne la formation d'espèces polymérisées qui évoluent sous forme colloïdale.

L'hydrolyse du protactinium(V) est un phénomène particulier. En effet, cet élément existe sous la forme hydrolysée, $PaO(OH)^{2+}$, dès $pH = 0$ [74MUX]. La forme non hydrolysée PaO^{3+} qui pourrait exister en milieu $HClO_4 > 8 \text{ M}$ n'a jamais été mise en évidence [68GUI, 74MUX]. L'augmentation du pH entraîne l'apparition d'autres espèces hydrolysées $PaO(OH)^{2+}$ et $Pa(OH)_5$. La répartition des différentes espèces de Pa(V) dans un milieu non complexant ($I(M) = 1,0 \text{ M}$ (Na,H)ClO₄) est représentée sur Figure 0-5. Ce graphique illustre bien la sensibilité du protactinium vis-à-vis de l'hydrolyse, qui est déjà sous forme $PaO(OH)^{2+}$ à $pH = 0$, alors que l'hydrolyse de Np(V) apparaît $pH \approx 10-11$. Ce diagramme de spéciation n'est valable que lorsque le protactinium est à l'échelle des traces ($C_{Pa(V)} < 10^{-8} \text{ M}$), car en quantité pondérable, l'hydrolyse entraîne une polymérisation. Les constantes d'hydrolyse utilisées dans ce travail

proviennent de l'étude de C. Jaussaud [03JAU]. Dans la référence citée, les constantes sont exprimées en unités molale. La conversion en unité molaire a été réalisée.

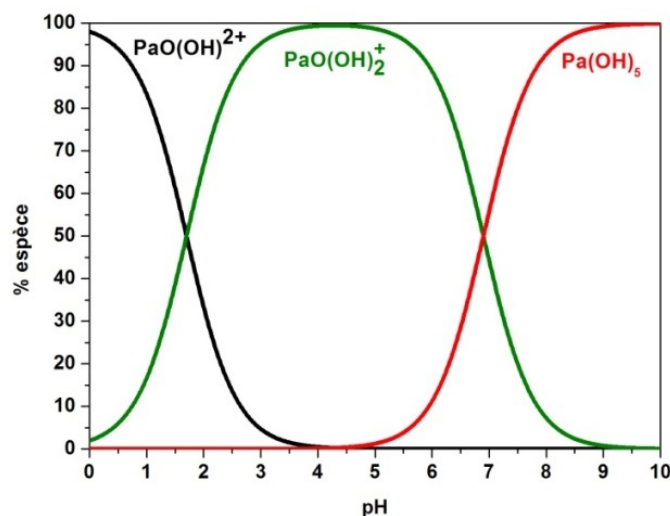


Figure 0- 5 : Diagramme de répartition des espèces hydrolysées de Pa(V) pour une température de 25°C à une force ionique de 1 M (Na,H)ClO₄ [03JAU]

D'une manière générale, la réactivité des cations actinides est gouvernée par la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) [63PEA]. Les ions actinides sont considérés comme des acides durs réagissant préférentiellement avec les bases dures tels que les ions fluorure, les donneurs oxygénés minéraux (OH^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) ou les ligands organiques (acides carboxyliques, acide polyaminocarboxyliques, sidérophores,...). En général, l'aptitude à la complexation varie dans le sens $M^{4+} > M^{3+} > MO_2^{2+} > MO_2^+$. Cet ordre de stabilité des complexes est un peu différent de celui observé dans le cas de l'hydrolyse. L'ion actinide au degré d'oxydation +IV est le plus fortement complexé en raison du caractère principalement ionique de la liaison entre les cations actinides et les ligands. L'inversion observée entre M^{3+} et MO_2^{2+} est liée à la contrainte stérique engendrée par l'accessibilité limitée du cation au plan équatorial pour les degrés d'oxydation +V et +VI et dans certains cas à l'encombrement stérique du ligand.

Le comportement des actinides dépend de l'interaction de ces éléments avec différentes molécules, qui peuvent être plus ou moins complexes. Ainsi, l'étude de l'interaction des actinides avec des molécules susceptibles d'être présentes dans l'environnement ou avec des molécules plus simples utilisées comme modèles permet d'améliorer les modèles de migration et de renforcer nos connaissances sur la chimie de ces éléments. Les ligands d'intérêt environnemental sont des acides carboxyliques (formique, acétique,...), polycarboxyliques (oxaliques, succiniques,...), polyaminocarboxyliques (glycine, méthyiminodiacétique (MIDA),

iminodiacétique (IDA), nitrilotriacétique (NTA),...) ou des dérivés d'acides hydroxamiques. Dans cette étude, les travaux ont porté sur la complexation d'actinides aux degrés d'oxydation III, VI et V par deux ligands polyaminocarboxyliques : l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide iminodiacétique (IDA). Ces ligands sont supposés être des complexant forts et d'intérêt environnemental. On peut retrouver du NTA dans l'environnement en raison de son utilisation comme agent séquestrant pour remplacer les phosphates dans les lessives. L'acide iminodiacétique se retrouve également dans l'environnement puisqu'il s'agit d'un produit de dégradation de NTA par des micro-organismes [85VEN]. Ces deux ligands sont des molécules simples qui servent de modèle.

Ce rapport est divisé en 3 parties. La première partie est dédiée à la présentation des techniques mises en œuvre dans ce travail. Sont présentés la méthode d'extraction liquide-liquide et d'EC-ICP-MS employées pour l'étude thermodynamique, puis le principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) utilisée pour l'étude structurale. La seconde partie est consacrée à l'étude de la complexation du protactinium pentavalent par l'acide nitrilotriacétique. Le dernier chapitre de ce manuscrit aborde la complexation d'actinides trivalents et hexavalents par l'acide iminodiacétique.

BIBLIOGRAPHIE

- [63PEA] Pearson, R.G. "Hard and Soft Acids and Bases". *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85, 3533.
- [68GUI] Guillaumont, R., Boussières, G., and Muxart, R. *Actinides Review*, **1968**, 1, 135.
- [71SIL] Silver, G. L. *Radiochemical Radioanalytical*, **1971**, Letters 7,1.
- [73AND] Anderson, R.L., Bishop, W. E. and Campbell, R. L. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, **1973**, 15, 1.
- [74MUX] Muxart, R. and Guillaumont, R. "Protactinium" in complements au Nouveau Traité de Chimie minérale, Masson, Paris, **1974**.
- [85VEN] Ventullo, R. M. and Robert, J. L. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1985**, 4, 759.
- [00RUN] Runde, W. "The chemical Interaction of Actinides in the Environment", Los Alamos Science, **2000**, 26, 392.
- [01GAR] Garnier-Laplace, J. and Roussel-Debet, S. *Fiche radionucléide, Americium 241 et environnement*, IRSN, **2001**.
- [01ROU] Roussel-Debet, S., Garnier-Laplace, J. and Colle, C. *Fiche radionucléide, Neptunium 237 et environnement*, IRSN, **2001**.
- [01WIN] Winkelmann, I., Thomas, M. and Vogl, K. *Journal of Environmental Radioactivity*, **2001**, 53, 301.
- [02BEAU] Beaugelin-Seiller, K., Fraysse, B. and Roussel-Debet, S. *Fiche radionucléide, Plutonium et environnement*, IRSN, **2002**.
- [02HEN] Henner, P. and Garcia-Sanchez, L. *Fiche radionucléide, Thorium 232 et environnement*, IRSN, **2002**.
- [03JAU] Jaussaud, C. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, **2003**.
- [03VAL] Vallet, V., Moll, H., Wahlgren, Ulf, Szabo, Z and Granthe. *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 1982.

- [05LEN] Le Naour, C.; Trubert, D.; Di Giandomenico, M. V.; Fillaux, C.; Den Auwer, C.; Moisy, P. and Hennig, C. *Inorganic Chemistry*. **2005**, 44, 9542.
- [07DAH] Dahlheimer, S. R., Neal, C. R. and Fein, J. B. *Environmental Science and Technology*. **2006**, 41, 870.
- [09DEN] Den Auwer, C., Moisy, P. and Simoni, E. *L'actualité chimique*. **2009**, 330.
- [10MEN] Mendes, M., Hamadi, S., Le Naour, C., Roques, J., Jeanson, A., Den Auwer, C., Moisy, P. Topin, S., Aupiais, J., Hennig, C. and Di Giandomenico, M. V. *Inorganic Chemistry*. **2010**, 49, 9962.
- [16MOI] Moisy, P. Cours Master Nuclear Energy, 2016.

CHAPITRE I :

Outils et méthodologie

Ce chapitre est consacré à la description des techniques mises en œuvre dans ce travail. La première section présente deux techniques : l'extraction liquide-liquide et l'EC-ICP-MS. Ces méthodes ont été utilisées pour les études thermodynamiques à l'échelle des ultra-traces. La deuxième partie est dédiée à la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX). Cette technique a été utilisée pour l'étude structurale.

I.1 Etude thermodynamique à l'échelle des ultra-traces

L'échelle des ultra-traces correspond à des quantités inférieures à 10^{-8} g, ce qui correspond généralement à des concentrations inférieures à 10^{-10} M pour un élément lourd ($Z \sim 100$). Dans ces conditions, les isotopes radioactifs de certains éléments peuvent être détectés grâce aux rayonnements qu'ils émettent (gamma, alpha). Les facteurs déterminants pour la détection sont la demi-vie du radionucléide, le mode de désintégration, les propriétés des rayonnements émis et la durée de l'expérience.

Les réactions impliquant deux éléments à l'échelle des ultra-traces sont quasiment impossibles à l'échelle de temps des expériences de laboratoire puisque la probabilité de rencontre entre deux entités est très faible. Seules des réactions impliquant des macro-composants et un élément à l'échelle des traces peuvent être observées. Il s'agit de réaction du pseudo premier ordre : la concentration du macro-composant est considérée comme constante durant la réaction. Ces conditions de concentration permettent de s'affranchir des réactions de polymérisation.

Dans ces conditions de concentration, l'inconvénient réside dans le choix limité des techniques expérimentales pouvant être mises en œuvre. Seules des méthodes de transport (diffusion, électromigration) et de partage (extraction par solvant, chromatographie d'échange d'ions, co-précipitation) peuvent être utilisées [93ADL]. A ces échelles de concentration, ces méthodes d'analyses ne permettent pas d'obtenir des informations sur la spéciation (hormis la SLRT dans certains cas et pour certains ions). Dans ce travail, nous avons choisi les techniques d'extraction liquide-liquide associée à la spectrométrie γ et d'électrophorèse capillaire couplée à un ICP-MS.

I.1.1 Extraction liquide-liquide

I.1.1.1 Généralités

L'extraction liquide-liquide se caractérise par la mise en contact de deux phases non miscibles, généralement une phase organique et une phase aqueuse, entre lesquelles un soluté, qui est le plus souvent un ion métallique, se partage.

D'une manière générale, le partage de l'élément d'intérêt se caractérise par le coefficient de distribution D , défini par l'équation I- 1.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad \text{I- 1}$$

où C_{org} et C_{aq} représentent la concentration totale du soluté en phase organique et en phase aqueuse respectivement.

Il existe différents systèmes d'extraction liquide-liquide :

- l'extraction par formation de paires d'ions avec des sels de base organique (amine primaire, secondaire, tertiaire, ammonium quaternaire) ;
- l'extraction par solvation avec des extractants neutres ;
- l'extraction par formation de composés avec des extractants acides.

Dans ce travail, nous avons mis en œuvre l'extraction par formation de composés. Parmi les extractants acides, on retrouve les **composés organophosphorés** utilisés pour extraire les ions métalliques avec échange de protons. Ces composés ont tendance à former des dimères grâce à des liaisons hydrogènes dans la plupart des solvants organiques. L'acide di-2-éthylhexylphosphorique (HDEHP) est le plus couramment employé. Sa forme dimérique est représenté Figure I-1. Cet acide est utilisé dans les procédés industriels, tel que l'extraction des terres rares en milieu HCl [98COT]. Actuellement, l'HDEHP est employé pour la séparation des An/Ln dans les procédés DIAMEX-SANEX (DIAMide EXtraction- Selective ActiNides EXtraction) et GANEX (Grouped ActiNides EXtraction) [07MIG]. Le procédé DIAMEX-SANEX est basé sur l'utilisation de deux extractants : le diméthyl-dioctyl-hexyléthoxymalonamide (DMDOHEMA) et le HDEHP opérant dans deux domaines d'acidité disjoints. Le concept GANEX comprend une étape de séparation sélective de l'uranium en tête de procédé avec l'utilisation de molécule extractante de la famille des monoamides, suivie

d'une séparation groupée des éléments transuraniens réalisée avec le mélange extractant malonamide-HDEHP utilisé dans le procédé DIAMEX-SANEX.

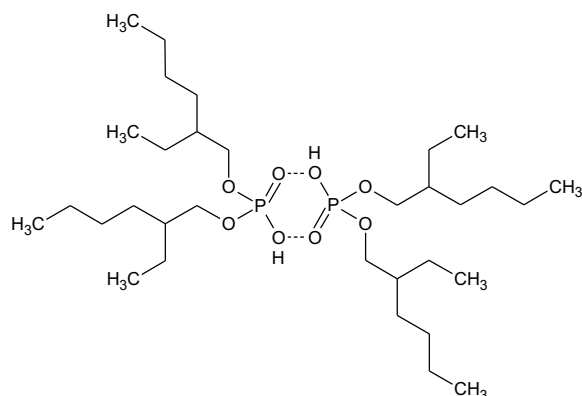
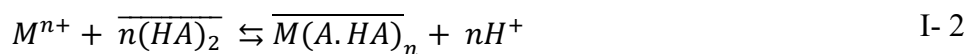


Figure I- 1 : Forme dimérique de l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (HDEHP)

Cet acide extrait des espèces métalliques M^{n+} par échange du proton acide du groupement P-OH, avec formation de dimères en phase organique. Cette extraction s'écrit selon l'équation I- 2 :



Avec HA = HDEHP

Des extractants acides de la famille des β -dicétones 1,3, sont également utilisés pour extraire les actinides en milieu acide [87SEK]. La 2-thénoyltrifluoroacétone est couramment employée. Dans nos conditions expérimentales, la TTA peut exister sous deux formes : la forme énoï qui prédomine en phase organique inerte et la forme céto-hydrate qui prédomine en phase aqueuse acide [51KIN]. Ces deux formes sont présentées sur la Figure I- 2.

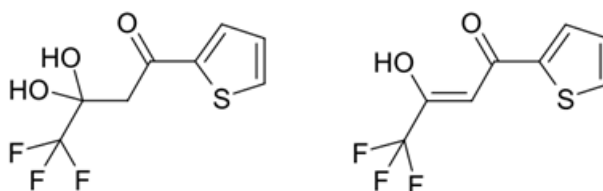


Figure I- 2 : Formes céto-hydrate (à gauche) et énoï (à droite) de la 2-thénoyltrifluoroacétone

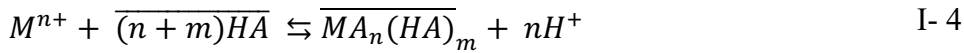
L'extraction d'un ion métallique M^{n+} par une solution organique de HTTA peut s'écrire selon l'équation I- 3 :



Avec HA=HTTA

Dans ce cas, la coordination de l'ion métallique M^{n+} est assurée par la forme dissociée A^- .

Lorsque, la coordination du métal est incomplète (I- 4), il y a formation d'un complexe auto-adduit : l'ion métallique est neutralisé par A^- et coordonné par des formes non dissociées HA.

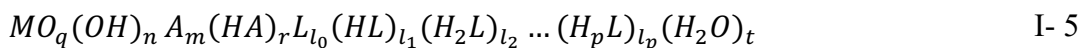


La réaction de HTTA avec un ion M^{n+} forme un chélate très stable (formation d'un cycle à six membres), avec libération de protons.

I.1.1.2 Approche mathématique

Le partage de l'élément d'intérêt entre les deux phases résulte d'une compétition entre l'extraction en phase organique et la complexation en phase aqueuse. La valeur du coefficient de distribution D d'un ion métallique M au degré d'oxydation N dépend de différents paramètres, comme la température, la nature et la concentration du complexant, de l'extractant et du métal, l'acidité, la force ionique... La concentration totale du métal dans chacune des phases est définie par la somme de toutes les espèces métalliques présentes dans celle-ci. Chaque espèce métallique M peut contenir un nombre variable de molécules d'eau, d'extractant HA et de ligands H_pL . Les notations HA et H_pL représentent l'agent chélatant et le ligand sous leur forme neutre. Les extractants et les ligands peuvent être des polyacides. Chacune des fonctions carboxylates acides peut donc interagir avec le métal.

A l'échelle des traces, les complexes formés sont toujours des monomères. En omettant la charge, ils peuvent s'écrire (I- 5):



avec : - q : nombre d'atomes d'oxygène (oxo)

- n : nombre d'hydroxyles

- m et r : nombre de molécules d'extractant dissociées et non dissociées (TTA_m et $HTTA_r$).
- l_0, l_1, l_2, l_p : nombre de ligands avec respectivement aucun proton mobile (L^{p-}), un proton mobile (HL^{1-p}), deux protons mobiles (H_2L^{2-p}) et p protons mobiles (H_pL).
- t : nombre de molécules d'eau.

La charge de ces formes monomères est :

$$N - n - m - l_0p - [l_1(p - 1) + l_2(p - 2) + \dots + l_{p-1}]$$

Ainsi, par exemple pour un système contenant un métal M, un extractant et l'acide nitrilotriacétique comme ligand (acide faible avec 4 fonctions acides, soit 5 espèces), l'écriture des espèces présentes en phases aqueuse serait :

$$MO_q(OH)_n A_m(HA)_r (NTA^{3-})_{l_0} (HNTA^{2-})_{l_1} (H_2NTA^-)_{l_2} (H_3NTA)_{l_3} (H_2O)_t$$

Le formalisme proposé par Rydberg [54RYD] permet de simplifier l'écriture des complexes métalliques en ne considérant que les formes non dissociées de l'extractant et du ligand. L'écriture générale du complexe devient alors :

$$MO_q(H_pL)_l(HA)_x H_{-y}(H_2O)_t^{(N-y)+} \quad \text{I- 6}$$

avec : - l : nombre de ligands (H_pL).

- x : nombre de molécules d'extractant (HA).

- N : degré d'oxydation du métal.

- y : nombre de protons ($y < 0$) ou nombre d'hydroxyles ($y > 0$).

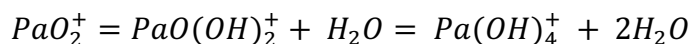
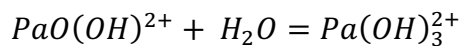
Par exemple, l'écriture du complexe métallique avec l'acide nitrilotriacétique devient :

$$MO_q(H_3NTA)_l(HA)_x H_{-y}(H_2O)_t^{(N-y)+}$$

Si la force ionique et la température sont maintenues constantes, le nombre de molécules d'eau reste constant [67GUI] et l'écriture devient :

$$MO_q(H_pL)_l(HA)_x H_{-y}^{(N-y)+} \quad \text{I- 7}$$

Le formalisme adopté permet de définir les espèces à une ou plusieurs molécule(s) d'eau près. Ainsi les écritures suivantes sont équivalentes :



Avec ce formalisme [54RYD], l'expression du coefficient de distribution D défini par l'équation I- 1 s'écrit :

$$D = \frac{\langle \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{x=0}^{x_{\max}} P_{l,x,N} \beta_{l,x,N} [H_p L]^l [HA]^x [H]^N \rangle_{org}}{\sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{x=0}^{x_{\max}} \sum_{y=0}^{y_{\max}} \beta_{l,x,y} [H_p L]^l [HA]^x [H]^{-y}} \quad \text{I- 8}$$

avec : p : nombre de protons impliqués dans la forme neutre du ligand.

$P_{l,x,N}$: coefficient de distribution individuel de l'espèce $[M(H_p L)_l (HA)_x H_{-y}]$.

$$P_{l,x,N} = \frac{[M(H_p L)_l (HA)_x H_{-y}]_{org}}{[M(H_p L)_l (HA)_x H_{-y}]} \quad \text{I- 9}$$

$\beta_{l,x,y}$: constante de formation de chacun des complexes en phase aqueuse.

$$\beta_{l,x,y} = \frac{[M(H_p L)_l (HA)_x H_{-y}]}{[M][H_p L]^l [HA]^x [H]^{-y}} \quad \text{I- 10}$$

La charge d'un complexe prédominant (I- 7) en phase aqueuse est N-y. Les chélates extraits en phase organique sont considérés comme neutres, par conséquent pour les espèces présentes en phase organique N = y (dans le cas où il n'y a pas d'oxo).

A force ionique et température constantes, les variations logarithmiques du coefficient de distribution D en fonction de la concentration en ligands, en extractant ou en protons, permet d'obtenir des informations sur la composition des espèces impliquées dans les équilibres de partage [93ADL].

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [H_p L]} = \langle l_{org} \rangle - \langle l_{aq} \rangle \quad \text{I- 11}$$

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [HA]} = \langle x_{org} \rangle - \langle x_{aq} \rangle \quad \text{I- 12}$$

$$\frac{\partial \log D}{\partial \log [H^+]} = \bar{y} - N \quad \text{I- 13}$$

Avec \bar{y} le nombre moyen de protons ($y < 0$) ou hydroxyles ($y > 0$) impliqués dans les complexes et N le degré d'oxydation du métal.

L'équation I- 11 permet d'obtenir la différence entre le nombre moyen de ligands des espèces extraites en phase organiques $\langle l_{org} \rangle$ et celles présentes en phase aqueuse $\langle l_{aq} \rangle$. L'équation I- 12 permet d'avoir accès à la différence entre le nombre moyen de molécules d'extractant impliquées dans les espèces extraites en phase organique $\langle x_{org} \rangle$ et celles en solution aqueuse $\langle x_{aq} \rangle$. L'étude de la variation de D en fonction de la concentration de protons (I- 13), donne accès au nombre moyen de protons ($y < 0$) ou d'hydroxyles ($y > 0$) impliqués dans les complexes et donc la charge moyenne du complexe prédominant en phase aqueuse. Pour obtenir des informations à partir de ces équations, un seul paramètre doit varier ($[H_pL]$, $[HA]$, $[H^+]$) tous les autres doivent rester constants. En raison des propriétés acido-basiques du ligand, il est parfois difficile de maintenir à la fois la concentration de la forme libre (considérée) du ligand et l'acidité.

Dans certains cas, il est possible d'avoir directement accès à des informations fondamentales :

Cas 1 : $\langle l_{org} \rangle = 0$. Cela signifie que le chélate extrait en phase organique ne contient pas de molécule de ligand. Expérimentalement, cette condition se traduit par la présence d'un plateau sur la courbe d'extraction, dont la valeur maximale de D (notée D_0) est obtenue pour $C_{ligand} = 0$ M. Ce plateau doit être suivi d'une diminution de D avec l'augmentation de la concentration totale en ligand. L'étude des variations de D en fonction de la concentration de ligands (équation I- 11) permet d'accéder au nombre moyen de ligands présent dans le complexe prédominant en phase aqueuse et ainsi de déterminer la stœchiométrie des complexes formés (Figure I- 3).

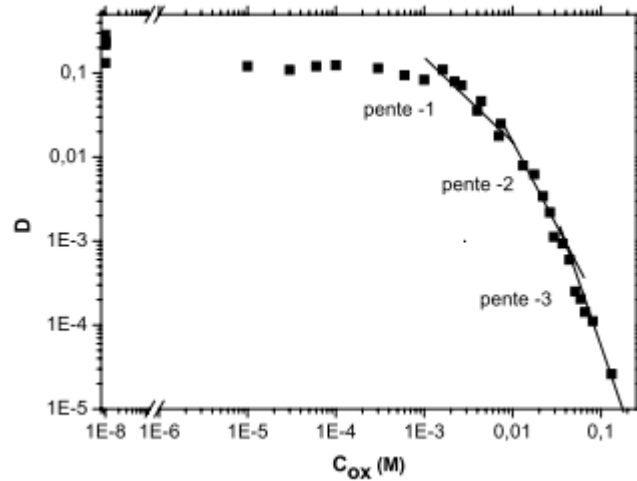


Figure I- 3 : Variation du coefficient de distribution D du protactinium(V) en fonction de la concentration totale d'acide oxalique ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M, $C_{TTA} = 8.10^{-2}$ M, $I(M) = 3$ M (Na, H) ClO_4), $[H^+] = 0,5$ M et $T = 40^\circ C$) [10MEN]

La Figure I- 3 illustre cet aspect dans le cas du système TTA/Toluène/ $HClO_4$ / $NaClO_4$ / Pa(V)/acide oxalique. Un plateau est observé jusqu'à une concentration d'environ 10^{-3} M en acide oxalique. Après le plateau, les valeurs de D diminuent avec l'augmentation de la concentration totale d'acide oxalique. Une pente de -1 indique la prédominance d'un complexe (1 :1) en phase aqueuse pour $10^{-3} \leq C_{ox} \leq 10^{-2}$. Des pentes de -2 et -3 sont obtenues pour des concentrations en ligand comprises entre $10^{-2} \leq C_{ox} \leq 5.10^{-2}$ et $C_{ox} \geq 5.10^{-2}$ respectivement, ce qui traduit la formation successive des complexes (1:2) et (1:3) en phase aqueuse.

En revanche, dans le cas du système TTA/Benzène/Pa(V)/acide trichloroacétique, illustré sur la Figure I- 4, le coefficient de distribution $\log D$ en fonction de $\log[Cl_3CCO_2H]$ augmente jusqu'à ce que la concentration en agent complexant atteigne 1 M dans la phase aqueuse, et ceci est indépendant de l'acidité dans la gamme de 1 à 3 M. La valeur de la pente de $+1$ indique que le chélate extrait en phase organique contient au moins une molécule de ligand, ou plus exactement une molécule de ligand de plus que le complexe en phase aqueuse.

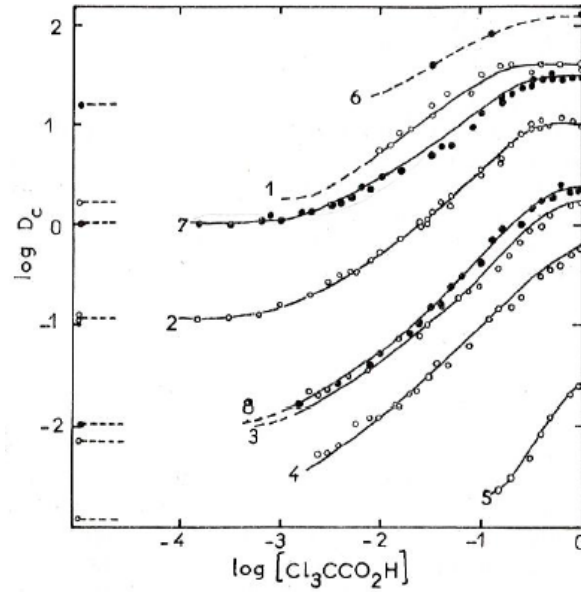


Figure I- 4 : Variations de $\log D_c$ avec $\log [Cl_3CCO_2H]$ pour la distribution de $^{233}Pa(V)$ entre la solution aqueuse ($I(M) = 3 M$) et la solution benzénique de TTA, $T = 25^\circ C$, Courbes 1 à 5 : $[H^+] = 3 M$, $[TTA]_0 = 0,2M$ (1), $0,1M$ (2), $5 \cdot 10^{-2}M$ (3), $3 \cdot 10^{-2}M$ (4) et $8 \cdot 10^{-3}M$ (5). 6 à 8 : $[H^+] = 1 M$, $[TTA]_0 = 0,2M$ (6), $0,1M$ (7) et $3 \cdot 10^{-2}M$ (8). [67GUI]

Cas 2 : $\langle x_{aq} \rangle = 0$. Cette approximation est satisfaite lorsque les concentrations d'extractant choisies sont faibles, ce qui permet de négliger la présence de chélates (métal-TTA) en phase aqueuse. Expérimentalement, ce cas se traduit par une variation linéaire du coefficient de distribution D en fonction de la concentration de TTA. La pente de cette droite donne accès au nombre moyen de molécules de TTA impliquées dans les espèces extraites.

Comme l'illustre la Figure I- 5 dans le cas du système TTA/benzène/ $HClO_4$ / NH_2OH / HCl / $Pu(III)$ [74HUB], les variations du coefficient de distribution D en fonction de la concentration de TTA sont linéaires pour des concentrations de TTA comprises environ entre 10^{-5} et 10^{-2} M. On remarque que quel que soit le pH, $\partial \log D / \partial \log [HA] = 3$, ce qui signifie que le chélate extrait en phase organique contient 3 molécules de TTA par atome de Pu. La présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination du chélate n'est toutefois pas à exclure en raison du nombre de coordination élevé de Pu^{3+} , et des actinides +3 et +4 en général.

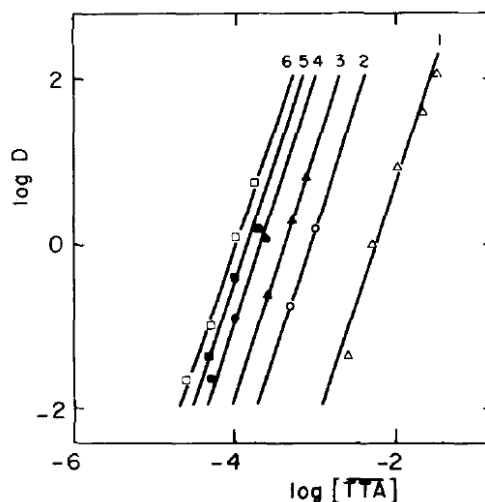


Figure I- 5 : Variations du coefficient de distribution D de Pu(III) en fonction de la concentration de TTA à différents pH. Droites (1) pH = 4,05 (2) pH = 4,80 (3) pH = 5,10 (4) pH = 5,35 (5) pH = 5,50 et (6) pH = 6,04 [74HUB]

I.1.1.3 Détermination des constantes de complexation

La représentation des valeurs de D en fonction de la concentration totale de ligands (à température, pH et force ionique constants), est utilisée pour déterminer la stœchiométrie des complexes formés dans les différentes conditions expérimentales. Une fois les complexes formés identifiés, les constantes de complexation relatives aux équilibres de formation de ces complexes sont déterminées selon deux étapes.

La première étape est la détermination des constantes conditionnelles β_i^{cond} relatives à l'équilibre suivant :



$$\text{avec } \beta_i^{cond} = \frac{[Pa(V)(L)_i]}{[Pa(V)][L]^i}$$

La détermination des constantes conditionnelles fait intervenir la concentration totale en ligand indifféremment de sa spéciation en solution. Les valeurs de β_i^{cond} sont extraites des données expérimentales en étudiant les variations de $\left(\frac{D_0}{D} - 1\right)$ en fonction de la concentration de ligand, et par leur ajustement par un polynôme, dont l'ordre s'identifie à la stœchiométrie maximale des complexes formés (avec D_0 : valeur du coefficient d'extraction déterminé en absence de ligand). Les points expérimentaux sont ajustés par l'expression I- 15, démontrée en Annexe A.

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \sum \beta_i^{cond} \times (C_{ligand})^i \quad \text{I- 15}$$

La deuxième étape est la détermination des constantes apparentes β_1^{app} , qui fait intervenir la concentration d'une des espèces libres du ligand. Constantes conditionnelles et constantes apparentes sont liées par le facteur alpha (α^*) selon les équations suivantes :

$$\beta_1^{app} = \alpha^* \times \beta_1^{cond} \quad \text{I- 16}$$

$$\beta_2^{app} = (\alpha^*)^2 \times \beta_2^{cond} \quad \text{I- 17}$$

Le facteur alpha représente l'inverse de la fraction molaire de l'espèce libre du ligand considérée. La détermination du facteur α^* nécessite de connaître les constantes d'acidité Ka_i du ligand dans les conditions expérimentales de l'étude.

I.1.2 Mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide

I.1.2.1 Préparation de la solution mère de ^{233}Pa

L'isotope ^{233}Pa est produit à partir de ^{232}Th métallique. L'échantillon de thorium (10 mg), conditionné dans une ampoule de quartz scellée, est soumis pendant 24 heures à un flux de neutrons thermiques (fluence d'environ $5.10^8 \text{ n. cm}^{-2}$) dans le réacteur OSIRIS du CEA Saclay (France). En fin d'irradiation, l'activité en ^{233}Pa est voisine de 3.10^8 Bq .

L'attaque du copeau de thorium est réalisée en boîte à gants à température ambiante par 3 mL de HCl concentré ($\approx 12 \text{ M}$) pendant 2 jours. Un résidu non dissous subsiste et une fraction solubilisée est décantée. Cette solution est transférée sur une colonne remplie de résine macroporeuse échangeuse d'anions (Bio-Rad AG MP-1, 100-200 mesh) préalablement conditionnée en milieu 10 M HCl. Dans ce milieu, Pa(V) forme des complexes anioniques, fortement sorbés sur la résine échangeuse d'anions [50KRA, 56KRA], tandis que le thorium, les lanthanides, les éléments alcalins et alcalino-terreux, ne sont pas retenus.

Un lavage par HCl 6 M est ensuite effectué pour désorber les isotopes des éléments Zr et Nb éventuellement présents.

Le protactinium est ensuite élué dans un premier temps par 4-5 mL de HCl 4,5 M, puis, dans un second temps, par 2 mL d'un mélange HCl 10 M + HF 1 M.

Le déroulement de la purification est suivi par spectrométrie γ .

Les fractions éluées en milieu HCl 4,5 M sont regroupées et évaporées à sec sous épiradiateur dans un récipient en téflon à fond conique. Le résidu est repris par $2 \times 500 \mu\text{L}$ de HClO_4 8 M.

Les fractions éluées en milieu HCl 10 M + HF 1 M, subissent ensuite plusieurs cycles d'évaporation à sec et de reprise dans HCl concentré afin d'éliminer les ions fluorure. Après 6 cycles au minimum, le résidu est repris par HClO_4 8 M.

Les éluats sont stockés dans des flacons en PTFE (Polytétrafluoroéthylène). La concentration de Pa(V) dans ces solutions mères est de l'ordre de 5.10^{-7} M correspondant à une activité totale voisine de 50 MBq. Ces solutions se sont avérées chimiquement stables sur plusieurs mois.

Les sous-solutions de $^{233}\text{Pa(V)}$ sont préparées juste avant utilisation par une double dilution de 10 à 30 μL de solution mère dans de l'acide perchlorique dilué afin d'obtenir l'acidité voulue en phase aqueuse. La concentration de $^{233}\text{Pa(V)}$ en phase aqueuse est de l'ordre de 2.10^{-11} M .

Le Tableau I- 1 regroupe les principales raies gamma du protactinium 233 et leurs intensités relatives [79ERD] qui ont été reportées sur la Figure I- 6.

Tableau I- 1 : Principales raies gamma du protactinium 233 et leurs intensités [79ERD]

Energie (keV)	Intensité (%)
94,7	9,6
98,4	15,5
111,0	5,3
300,1	5,8
311,9	33,7
340,5	3,9
375,4	0,6
398,5	1,3
415,8	1,6

Dans toutes les expériences réalisées, l'activité en protactinium 233 est déterminée par spectrométrie γ à partir de la raie de désexcitation du noyau fils la plus intense (33,7 %) pour une énergie de 311,9 keV (Figure I- 6).

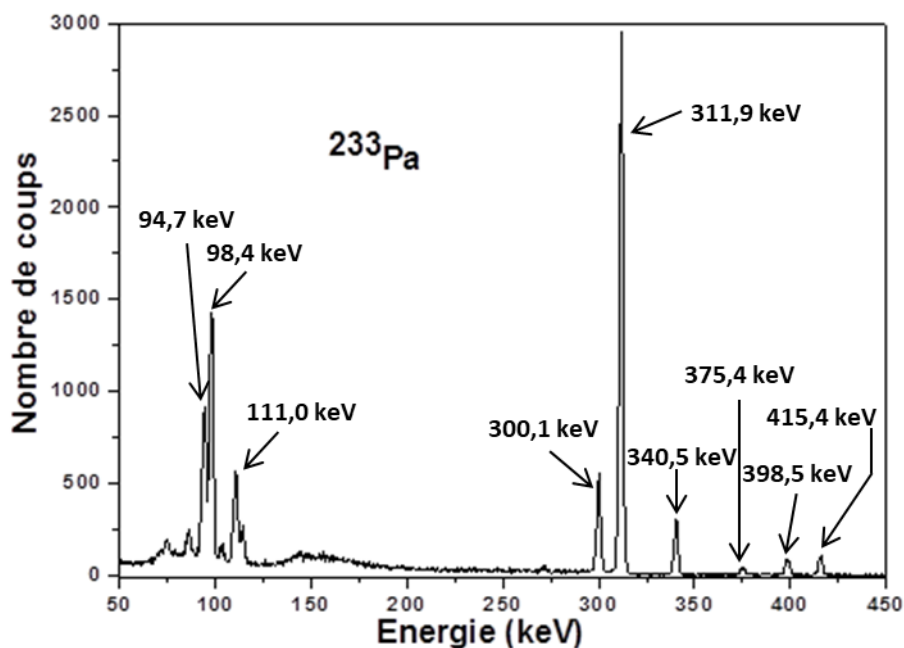


Figure I- 6 : Spectre γ d'un échantillon de ^{233}Pa entre 50 et 500 keV pour un temps de comptage de 100 secondes

I.1.2.2 Préparation des phases aqueuses

Toutes les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau déionisée (MILLIPORE, résistivité égale à 18,2 M Ω .cm).

Les solutions électrolytiques sont préparées en mélangeant une solution de perchlorate de sodium et une solution d'acide perchlorique de façon à obtenir des solutions de force ionique et d'acidité souhaitées.

Les solutions de perchlorate de sodium, qui imposent la force ionique, ont été préparées par dissolution de NaClO_4 (FLUKA, 98%) dans l'eau désionisée puis filtrées sur unité Stéricup 0,22 μm (MILLIPORE). Les concentrations des solutions ainsi obtenues sont dosées par gravimétrie : 1 mL de solution de perchlorate de sodium est pesée puis placée à l'étuve. La masse est relevée chaque jour jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variations (généralement au bout de 4 jours la masse ne varie plus). Ainsi, la quantité de produit (NaClO_4) peut être déterminée. Les concentrations sont généralement de l'ordre de 6 M.

Les solutions d'acide perchlorique sont obtenues par dilution d'une solution commerciale (ALDRICH, 70%). Les concentrations des solutions ainsi obtenues sont déterminées par dosage avec une solution standard de soude (MERCK).

Les solutions mères de complexant sont obtenues par dissolution d'une quantité appropriée de NTA (SIGMA-ALDRICH $\geq 99\%$) ou de IDA (SIGMA-ALDRICH $\geq 98\%$) dans la solution électrolytique.

Les phases aqueuses sont préparées par dilutions successives des solutions mères de complexant dans la solution électrolytique. Les pcH des échantillons sont contrôlés par des mesures potentiométriques comme expliqué au paragraphe I.1.2.5.

I.1.2.3 Préparation des phases organiques

La phase organique est constituée d'un chélatant : la 2-thénoyltrifluoroacétone (TTA) (SIGMA-ALDRICH, pureté 99%) en solution dans le toluène (FISHER $\geq 99\%$). Comme décrit dans la partie I.1, dans nos conditions expérimentales, la TTA peut exister sous deux formes : la forme énol qui prédomine en phase organique inerte et la forme céto-hydrate qui prédomine en phase aqueuse acide [51KIN].

A l'état solide, le réactif initial peut exister sous un mélange de formes dont la couleur varie de blanc à jaune. Afin de partir d'un composé parfaitement défini (céto-hydrate, masse molaire $240,2 \text{ g.mol}^{-1}$), et donc de limiter les erreurs sur la concentration initiale d'extractant, la TTA est préalablement hydratée par contact avec de l'eau désionisée sous agitation et à l'abri de la lumière pendant 5 jours. Elle est ensuite purifiée par double recristallisation dans de l'éther diéthylique. La poudre obtenue, de couleur blanche, est conservée à l'abri de la lumière dans un réfrigérateur.

Les phases organiques sont préparées par dissolution de la forme céto-hydrate dans du toluène pré-équilibré avec les phases aqueuses d'intérêt pendant 3 jours. La saturation de la phase organique par la phase aqueuse permet d'éviter d'éventuelles modifications des caractéristiques de la phase aqueuse (force ionique et acidité) et de limiter tout phénomène de variation de volume durant l'extraction. Après dissolution de la TTA, les solutions sont filtrées sur filtre WHATMAN (grade 3) et utilisées immédiatement.

I.1.2.4 Equilibre de partage

Des volumes identiques de phase aqueuse et de phase organique (5 mL), fraîchement préparées selon le protocole décrit précédemment, sont mis en contact dans des flacons de verre recouverts de galxyl-paylène (COMEELEC, Suisse). Ce polymère permet de limiter la sorption de Pa sur le verre [03JAU]. Dans le cas de la phase aqueuse, le volume de 5 mL est obtenu en ajoutant 50 μL d'une sous-solution de Pa à 4,95 mL de la phase aqueuse d'intérêt. La solution de Pa est préparée juste avant utilisation en milieu HClO_4 . L'agitation simultanée de 20 à 40

flacons est réalisée à l'abri de la lumière à 50 rpm. Le contrôle en température du bain est assuré par un variostat programmable de -30°C à $+150^{\circ}\text{C}$ (HUBER). La température, contrôlée au préalable, à l'aide d'une sonde de platine, a montré une température stable et homogène sur les 30 L du bain conformément aux données du fournisseur.

Après agitation, un volume identique de chacune des phases (3 mL) est prélevé et conditionné en flacon polypropylène. L'interface est éliminée pour éviter une contamination de la phase aqueuse par la phase organique. La quantité de Pa(V) dans les deux prélèvements est déterminée par spectrométrie γ . Le coefficient de distribution D est calculé comme le rapport d'activité entre les deux phases (I- 18) :

$$D = \frac{A_{org}}{A_{aq}} \quad \text{I- 18}$$

où A_{org} et A_{aq} correspondent à l'aire nette du pic à 311,9 keV des phases organique et aqueuse pour une durée de comptage équivalente.

La durée d'agitation est fonction de la température mise en jeu. Des études cinétiques pour déterminer cette durée ont déjà été réalisées au sein du laboratoire [03JAU, 07DIG] en absence et en présence de ligand. Elles ont montré que les équilibres céto-énoliques de la TTA gouvernent l'équilibre de partage du Pa(V). Les réactions de complexation Pa(V)-TTA et Pa(V)-ligand sont considérées comme rapides par rapport à l'établissement de l'équilibre céto-énolique.

Les durées d'agitation nécessaires pour établir l'équilibre de partage sont répertoriées dans le Tableau I- 2.

Tableau I- 2 : Durées d'agitation pour le système Pa/TTA/Toluène/ $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$ [03JAU, 07DIG]

Température d'étude	Temps d'agitation
10 °C	72 h
25 °C	26 h
40 °C	20 h
50 °C	18 h
60 °C	18 h

I.1.2.5 Mesures de l'acidité des solutions

Les mesures d'acidité ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre (Mettler Toledo) et d'une électrode de verre combinée avec une électrode de référence Ag/AgCl au KCl saturé. La solution interne de l'électrode (KCl saturé) a été remplacée par une solution de NaCl saturé afin d'éviter la formation d'un précipité de KClO_4 . De plus, la force ionique de la solution d'étude est très différente de celle des solutions tampons commercialisées, ce qui signifie que les potentiels de jonction sont très différents. Il est donc préférable d'effectuer les mesures en concentration de protons ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \text{pCH}$). Par conséquent, une gamme de solution tampon a été préparée par mélange des solutions mères de perchlorate de sodium et d'acide perchlorique dosées afin d'obtenir des solutions de $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ 1M à plusieurs concentrations de protons ($\log[\text{H}^+] = \text{pCH} = 0,6 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 \text{ et } 2,5$). La différence de potentiel a été mesurée pour chacune de ces solutions étalons préparées (Tableau I- 3) et représentée en fonction du pCH, ce qui a permis de tracer la courbe d'étalonnage $\Delta E = f(\text{pCH})$ (Figure I- 7).

Tableau I- 3 : Différences de potentiel mesurées à différent pcH (I(M) = 1 M (Na, H)ClO₄ et à température ambiante).

pcH	ΔE (mV)
0,6	392,9 \pm 2,9
1,0	361,1 \pm 2,9
1,5	332,7 \pm 2,9
2,0	301,5 \pm 2,9
2,5	276,5 \pm 2,9

Sur l'exemple de la Figure I- 7, la courbe d'étalonnage de ΔE en fonction de pcH est ajustée avec une droite de pente $-60,7$. La valeur de cette pente est proche de la valeur théorique ($-59,1$ mV) ce qui certifie que le potentiel de jonction est bien constant.

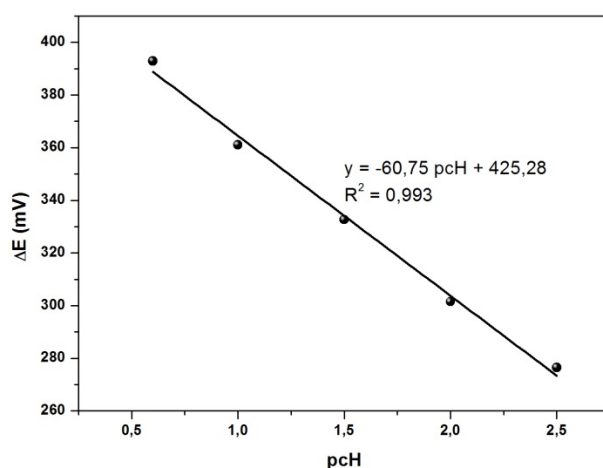


Figure I- 7 : Courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions tampons (Na, H)ClO₄ 1M à plusieurs concentrations de protons ($\log[H^+] = pcH = 0,6 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0$ et $2,5$)

I.1.3 Principe de l'électrophorèse capillaire

L'électrophorèse capillaire (EC) mise en jeu dans ce travail est couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS). Le principe et les caractéristiques de l'ICP-MS sont décrits en Annexe B

L'électrophorèse capillaire (EC) est une technique qui permet de séparer des espèces chargées présentes dans une solution sous l'influence d'un champ électrique appliqué entre les extrémités d'un capillaire. Les espèces neutres sont également détectées. Les deux extrémités du capillaire plongent dans la même solution d'électrolyte conductrice. Un générateur haute tension permet

d'appliquer une différence de potentiel entre les bornes du capillaire. Les potentiels appliqués sont généralement compris entre 1 et 30 kV et génèrent des courants de quelques micro-ampères à une centaine de micro-ampères. La détection des analytes est généralement réalisée par spectrophotométrie UV-visible mais pour les espèces à l'échelle des ultra-traces, la détection par spectrométrie de masse est privilégiée car plus sensible. Les ions constituant l'échantillon vont migrer à des vitesses différentes selon leur rapport charge/taille et vont ainsi être séparés. Deux forces opposées vont gouverner le déplacement de l'ion en solution :

- la force électrostatique $|\vec{F}_E|$, qui est proportionnelle à la charge z_i de l'ion i et au champ électrique $|\vec{E}|$ ($V.cm^{-1}$) appliqué.

$$|\vec{F}_E| = z_i \cdot e \cdot |\vec{E}| \quad \text{avec } e : \text{charge élémentaire } (1,6 \cdot 10^{-19} C)$$

- les forces de frottement $|\vec{F}_F|$, qui sont proportionnelles à la vitesse de l'ion et qui sont opposées au sens du mouvement de l'ion.

$$|\vec{F}_F| = 6 \pi \cdot \eta \cdot r_i \cdot |\vec{v}_i| \quad \text{avec } \eta : \text{viscosité du milieu (Pa.s)}, r_i : \text{rayon hydrodynamique de l'ion (m)}, V_m : \text{vitesse de migration de l'ion}$$

Rapidement, les forces $|\vec{F}_E|$ et $|\vec{F}_F|$ se compensent et l'ion soumis à un champ électrique $|\vec{E}|$ migre à une vitesse constante vers l'électrode de signe opposé à sa charge. La vitesse de migration \vec{V}_m ($m.s^{-1}$) d'une espèce peut être mesurée entre le point d'injection et le point de détection au temps de migration t_i (s) et à la distance l (cm) :

$$V_m = \frac{l}{t_i} \quad \text{I- 19}$$

Cette vitesse de migration résulte de deux contributions : la vitesse électroosmotique \vec{V}_{eo} et la vitesse électrophorétique \vec{V}_{ep} .

$$\vec{V}_m = \vec{V}_{eo} + \vec{V}_{ep} \quad \text{I- 20}$$

Le vecteur vitesse électrophorétique est dirigé vers l'électrode de signe opposé à la charge de l'ion. Il peut donc être opposé au vecteur vitesse électroosmotique. Généralement, le vecteur vitesse électroosmotique est plus grand que les vecteurs vitesses électrophorétiques. Ainsi, la plupart des ions migrent dans le sens du flux électroosmotique. Le principe de déplacement des ions est illustré sur la Figure I- 8.

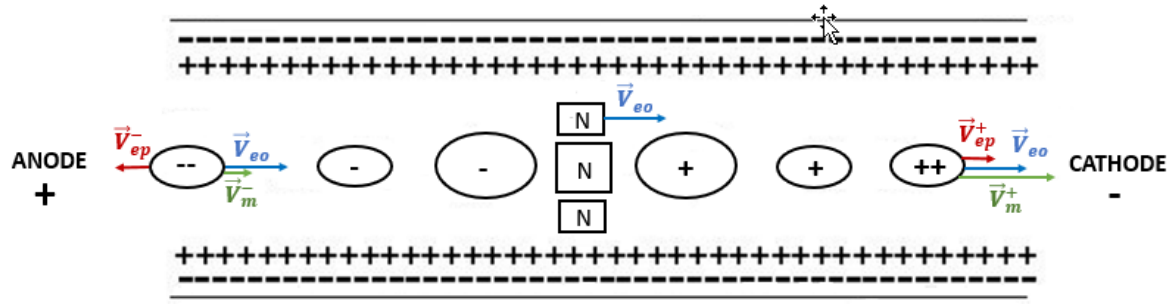


Figure I- 8 : Principe de déplacement des ions en électrophorèse capillaire

La vitesse électroosmotique \vec{V}_{eo} est un phénomène de transport des molécules de solvant qui provient de l'existence d'une double couche électrique à l'interface capillaire/solution. La surface chargée négativement du capillaire est recouverte par une couche cationique fixe, appelée couche de Stern. La couche de Stern est recouverte par une couche mobile, excédentaire en cations, appelée couche diffuse (Figure I- 9).

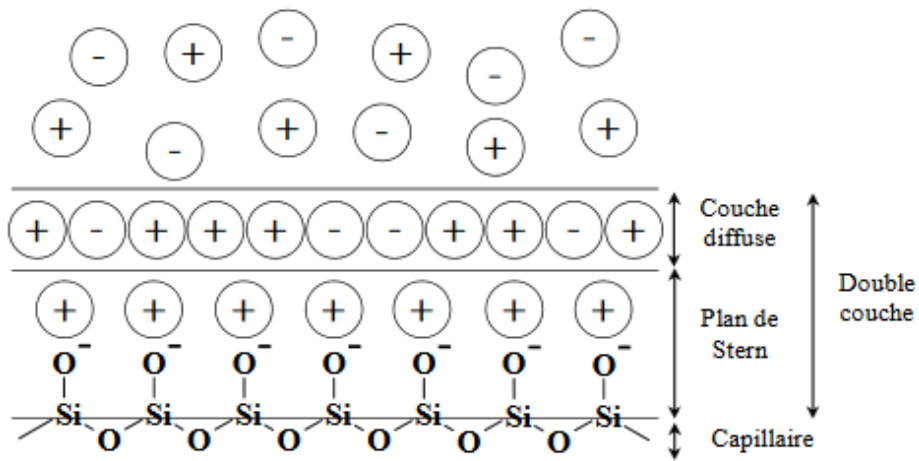


Figure I- 9 : Schéma de la double couche électrique [00KOK]

Lors de l'application d'un champ électrique $|\vec{E}|$, les molécules de solvant sont entraînées par le déplacement des ions de la couche diffuse. Cette vitesse est exprimée grâce à la relation d'Helmholtz-Smoluchowski :

$$\vec{V}_{eo} = \frac{\varepsilon \xi}{\eta} \vec{E} = \mu_{eo} \cdot \vec{E} \quad \text{I- 21}$$

avec : ε : constante diélectrique de l'électrolyte ($C^2 \cdot J^{-1} \cdot cm^{-1}$)

ξ : potentiel zêta (V)

η : viscosité dynamique du solvant (Pa.s)

μ_{eo} : mobilité électroosmotique ($cm^{-2}.V^{-1}.s^{-1}$)

Entre la couche de Stern fixe et la couche diffuse existe un plan appelé « plan de cisaillement ». La valeur du potentiel au niveau de la surface du plan de cisaillement définit le potentiel zêta. Ce potentiel caractérise la densité de charge de la surface du capillaire.

La mobilité électroosmotique est proportionnelle à la densité de charge surfacique. Elle dépend des caractéristiques de l'électrolyte (nature, pH, force ionique). La vitesse électroosmotique peut facilement être calculée grâce au temps de migration t_{eo} (s) que met un traceur moléculaire neutre, pour parcourir une longueur l (cm) de capillaire jusqu'au détecteur selon:

$$\vec{V}_{eo} = \frac{l}{t_{eo}} \quad \text{I- 22}$$

La vitesse électrophorétique \vec{V}_{ep} est la vitesse de migration propre à chaque espèce. Sous l'effet d'un champ électrique $|\vec{E}|$, toute espèce chargée en solution se déplace avec une vitesse linéaire \vec{V}_{ep} selon :

$$\vec{V}_{ep} = \mu_{ep} \cdot \vec{E} \quad \text{I- 23}$$

avec : μ_{ep} : mobilité électrophorétique ($cm^{-2}.V^{-1}.s^{-1}$).

Les cations se déplacent dans le sens du vecteur \vec{E} tandis que les anions se déplacent dans le sens opposé. La mobilité électrophorétique d'une espèce dépend principalement de sa taille et de sa charge mais aussi du pH, de la force ionique, de la nature de l'électrolyte, de la présence d'agent complexant, de la température... [42GUN, 95BAK].

En combinant les équations I- 19 à I- 21, le temps de migration d'une espèce i peut être exprimé selon :

$$t_i = \frac{l}{(\mu_{eo} + \mu_{ep}) \cdot E} \quad \text{I- 24}$$

Soit :

$$t_i = \frac{l \cdot L}{(\mu_{eo} + \mu_{ep}) \cdot V} \quad \text{I- 25}$$

avec : L : la longueur du capillaire (cm) et V la tension (V) appliquée aux bornes du capillaire

Le temps de migration d'une espèce neutre dépend uniquement des phénomènes d'électroosmose et est défini selon :

$$t_{eo} = \frac{l \cdot L}{\mu_{eo} \cdot V} \quad \text{I- 26}$$

D'après les équations I- 25 et I- 26, les mobilités électrophorétiques des espèces en solution s'obtiennent selon :

$$\mu_{ep} = \frac{l \cdot L}{V} \left[\frac{1}{t_i} - \frac{1}{t_{eo}} \right] \quad \text{I- 27}$$

Dans le cas de détection par ICP-MS, $l = L$. La relation I-27, devient :

$$\mu_{ep} = \frac{L^2}{V} \left[\frac{1}{t_i} - \frac{1}{t_{eo}} \right] \quad \text{I- 28}$$

L'électrolyte support permet d'assurer la continuité du courant électrique et les mobilités électrophorétiques et électroosmotiques constantes. Il doit donc être inerte vis-à-vis de l'échantillon. Très souvent, l'électrolyte support est une solution de sel tel que le perchlorate de sodium puisque les ions ClO_4^- sont peu complexant et donc l'interaction avec les cations d'intérêts sera négligeable.

I.1.3.1 Détermination des constantes de complexation

D'une manière générale, les constantes de formation β_{ML_i} entre un métal M et i ligand L (I- 29) se définissent de la façon suivante :

$$\beta_{ML_i} = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} \quad \text{I- 29}$$

Au cours d'une séparation électrophorétique, les constantes cinétiques de formation et de dissociation du complexe ML_i permette de décrire son comportement. Il existe deux cas concernant la stabilité des complexes.

Cas 1 : Un complexe est défini comme **stable** si la cinétique d'échange métal-ligand est lente et donc que le complexe a un temps de vie plus important que le temps d'analyse. Ainsi durant

la séparation, chaque forme (libre et complexée) migre séparément et peut donc être caractérisée par un pic individuel sur l'électrophorégramme dont l'aire est proportionnelle à sa concentration. Chaque pic de migration obtenu donne accès à la mobilité électrophorétique de l'espèce concernée. Les constantes de formation s'expriment selon la relation I- 30 :

$$\beta_{ML_i}^{cond} = \frac{A_{ML_i}}{A_M} \times \frac{1}{[H_p L]^i} \quad \text{I- 30}$$

avec : A_M : aire du pic du métal

A_{ML_i} : aire du pic du complexe

$[H_p L]$: concentration du ligand

Cas 2 : A l'inverse, dans le cas d'un complexe **labile**, la cinétique d'échange métal-ligand est plus rapide que le temps d'analyse. Il n'existe donc pas de pic individuel pour chacune des formes ioniques j de l'espèce i . Les différentes formes migrent à la même vitesse. Le pic de migration ainsi obtenu, correspondant à la moyenne de toutes les mobilités électrophorétiques, donne accès à la mobilité électrophorétique globale (μ_g), définie selon la relation (I- 31)

$$\mu_g = \sum_{i=0}^n \alpha_{ML_i} \times \mu_{ML_i} \quad \text{I- 31}$$

où α_{ML_i} est la fraction molaire de la forme ML_i (I- 32) et μ_{ML_i} la mobilité de cette l'espèce.

$$\alpha_{ML_i} = \frac{[ML_i]}{[M]_{tot}} = \frac{[ML_i]}{\sum_{j=0}^n [ML_j]} \quad \text{I- 32}$$

En introduisant l'équation I- 29 dans l'équation I- 32, la fraction molaire α_{ML_i} peut se réécrire :

$$\alpha_{ML_i} = \frac{\beta_{ML_i} \cdot [L]^i}{\sum_{j=0}^n \beta_{ML_j} \cdot [L]^j} \quad \text{I- 33}$$

A partir des relations (I- 31) et (I- 33), il est possible d'établir une relation entre la mobilité électrophorétique globale, les constantes de complexation β_{ML_i} des complexes ML_i , les mobilités électrophorétiques des différentes espèces et la concentration totale en ligand $[L]$:

$$\mu_g = \frac{\sum_{i=0}^n \beta_{ML_i} \cdot [L]^i \cdot \mu_{ML_i}}{\sum_{j=0}^n \beta_{ML_i} \cdot [L]^j} \quad \text{I- 34}$$

Ainsi, les constantes de complexation β_{ML_i} sont déterminées par l'ajustement des valeurs des mobilités électrophorétiques globales déterminées expérimentalement en fonction de la concentration totale en ligand. La Figure I- 10 illustre cet aspect. L'ajustement des mobilités électrophorétiques globales de Am(III) (en noir), Cm(III) (en vert) et Cf(III) en rouge en fonction de la concentration totale en DTPA, a permis de déterminer les constantes de formation conditionnelles des complexes An(III)-DTPA. Les variations de μ_g de valeurs positives à des valeurs négatives indiquent le passage d'une espèce cationique (An^{3+}) à une espèce anionique (complexe An(III)-DTPA).

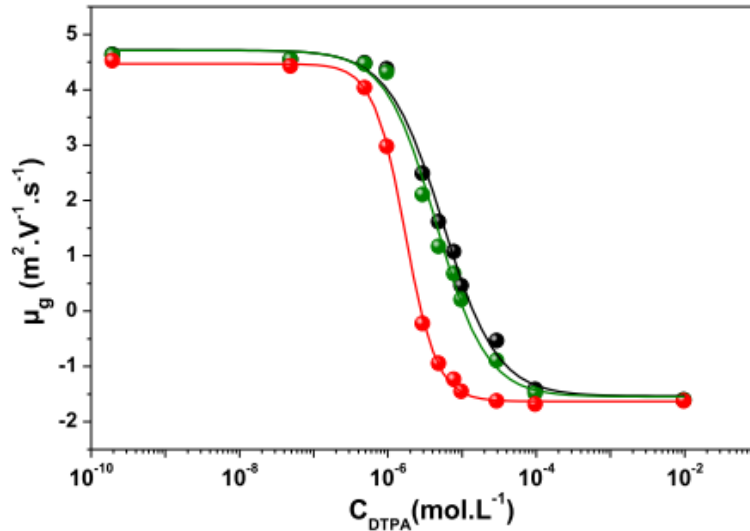


Figure I- 10 : Variation de la mobilité électrophorétique globale de Am(III) (en noir), Cm(III) (en vert) et Cf(III) en rouge, en fonction de la concentration totale en DTPA ($I(M) = 0,1$ M, $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 1,92$) [12LEG]

I.1.4 Mise en œuvre expérimentale de l'EC-ICP-MS

I.1.4.1 Préparation de la solution mère de ^{231}Pa

L'isotope ^{231}Pa provient de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, qui dispose d'un stock de plusieurs centaines de mg. La matière se présente sous la forme d'échantillons solides de composition inconnue. Au cours des années, les descendants radioactifs de ^{231}Pa (émetteur α de 32760 ans de période) se sont accumulés. Il est donc nécessaire de séparer ^{231}Pa de ses descendants, à savoir:

- ^{227}Ac : émetteur β^- de 21,773 ans de période,
- ^{227}Th : émetteur α de 18,718 jours de période,
- ^{223}Ra : émetteur de 11,435 jours de période conduisant par décroissance à un isotope radioactif gazeux : ^{219}Rn .

Dans un premier temps, un échantillon solide a été attaqué par une solution de HF concentrée (ALDRICH, 40%) pendant 3 jours. Un résidu non dissous subsiste, la fraction solubilisée subit plusieurs cycles d'évaporation à sec et de reprise par HCl concentré (SIGMA-ALDRICH, 37%), afin de conditionner en milieu chlorhydrique les échantillons à purifier et éliminer les ions F^- .

La séparation de Pa/descendants a été réalisée en boîte à gants sur une résine échangeuse d'anions, préalablement conditionnée en milieu HCl concentré. La résine utilisée est une résine macroporeuse 100-200 mesh (Bio-Rad). Le protactinium est ensuite élué par 3-4 mL d'un mélange HCl 1M +HF 1 M.

Le Tableau I- 4 regroupe les principales raies gamma du protactinium 231 et leurs intensités relatives [79ERD] qui ont été reportés sur la Figure I-11.

Tableau I- 4 : Principales raies gamma du protactinium 231 et leurs intensités [79ERD].

Energie (Kev)	Intensité (%)
283,7	1,6
300,1	2,3
302,7	2,3
330,1	1,3

Le déroulement de la purification est suivi par spectrométrie γ . La Figure I- 11 représente le spectre γ avant et après purification. L'absence de raies γ de ^{227}Th à 286,2 keV et de ^{223}Ra à 338,6 keV permet de sélectionner les fractions de ^{231}Pa qui seront utilisées.

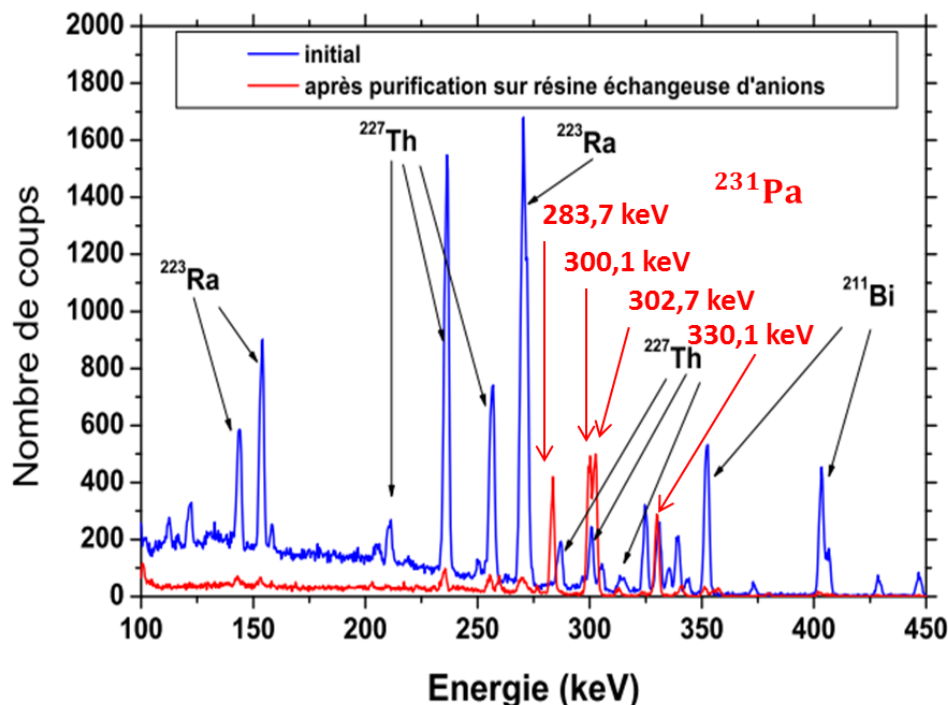


Figure I- 11 : Spectre γ de ^{231}Pa avant et après purification

Les fractions éluées subissent plusieurs cycle d'évaporation/reprise à sec par HCl concentré afin d'éliminer les ions fluorure. Le résidu est ensuite repris par un volume connu de HCl 10 M et constitue la solution mère de ^{231}Pa ($\sim 2.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$). A partir de cette solution stock, vingt échantillons à environ 500 Bq ($\sim 6.10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) sont transférés au CEA de Bruyères-le-Châtel pour analyse par EC-ICP-MS.

I.1.4.2 Préparation des échantillons An-NTA

L'électrolyte a été préparé par mélange d'une quantité appropriée de HClO_4 (ALDRICH, 70%) et de NaClO_4 (FLUKA, 99%) dissout dans de l'eau déionisée afin d'obtenir une solution de force ionique 1 M $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ et un $\text{pH} = 1$. Une quantité appropriée de NTA (ALDRICH, 99%) a été solubilisée dans l'électrolyte pour obtenir une solution de NTA de concentration $3,75.10^{-3} \text{ M}$. Il est considéré que l'ajout de NTA ne modifie pas la force ionique.

Les solutions stocks de $^{239}\text{Pu}^{\text{IV}}$ et de $^{243}\text{Am}^{\text{III}}$ proviennent du CEA de Bruyères-le-Châtel. La solution mère de $^{239}\text{Pu}^{\text{IV}}$ a été préparée selon la procédure suivante : 150 μL de la solution stock de ^{239}Pu à 5.10^{-6} M dans HNO_3 ont été évaporées à sec, puis 200 μL de HCl 35% ont

été ajoutés et la solution a été évaporée à 150°C sur plaque chauffante. Cette étape a été répétée trois fois afin d'éliminer tous les ions nitrate. Après la dernière évaporation, le résidu de ^{239}Pu a été repris dans 150 μL de $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ 1 M. La solution mère de ^{239}Pu utilisée dans la suite de ce travail a une concentration d'environ 5.10^{-6} M.

La même procédure a été utilisée pour préparer la solution mère de $^{243}\text{Am}^{\text{III}}$: 2 mL de la solution stock de $^{243}\text{Am}^{\text{III}}$ à 5.10^{-9} M dans HNO_3 ont été évaporées à sec, puis après trois cycles d'évaporation/reprise avec HCl 35%, le résidu a été repris par 100 μL de $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ 1 M. La concentration de la solution mère de $^{243}\text{Am}^{\text{III}}$ est d'environ 1.10^{-7} M.

Deux échantillons ont été préparés selon les conditions suivantes. Pour l'échantillon 1, 35 μL de ^{231}Pa purifié ($6.10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$) a été évaporé à sec, puis le résidu a été repris partiellement par 35 μL d'électrolyte d'intérêt, auxquels 85 μL de solution de NTA, 40 μL de solution mère de ^{243}Am , 40 μL de solution mère de ^{239}Pu et 0,2 μL de DMF (BDH, AnalaR $\geq 99,5$ %) servant de marqueur neutre, ont été ajoutés. Ainsi la composition de l'échantillon 1 est la suivante : $C_{\text{NTA}} = 3.10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{Pa}} \approx 1.10^{-10} \text{ M}$, $C_{\text{Am}} = 1.10^{-8} \text{ M}$, $C_{\text{Pu}} = 5.10^{-7} \text{ M}$.

Pour l'échantillon 2, 35 μL de ^{231}Pa purifié, 85 μL de solution de NTA, 40 μL de solution d'électrolyte d'intérêt, 40 μL de solution mère de ^{239}Pu et 0,2 μL de DMF ont été mélangés. La composition de l'échantillon 2 est la suivante : $C_{\text{NTA}} = 3.10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{Pa}} \approx 1.10^{-10} \text{ M}$, $C_{\text{Pu}} = 5.10^{-7} \text{ M}$.

Le rapport $\frac{\text{ligand}}{\text{métal}}$ des deux échantillons est le même : $\frac{C_{\text{NTA}}}{C_{\text{Pa}}} = 3.10^4$. Ces conditions correspondent à la formation du complexe de stœchiométrie maximale (1:2) (cf. II.2.1).

I.1.4.3 Préparation des échantillons An-IDA

L'électrolyte a été préparé par dissolution d'une quantité appropriée de MES (acide 2-(morpholin-4-yl)éthanesulfonique) (SIGMA, 99%) et de NaClO_4 (FLUKA, 99%), et par l'ajout de NaOH (TRITRINORM) dans de l'eau désionisée de façon à obtenir une solution à force ionique 0,1 M $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$, pCH = 6.

La solution mère de IDA a été préparée par dissolution d'une quantité appropriée de IDA (ALDRICH, 98%), de MES et de NaClO_4 , et par l'ajout de NaOH afin d'obtenir une solution de IDA de concentration 32 mM, de force ionique 0,1 M $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ et de pCH = 6. A partir de cette solution, des dilutions successives par l'électrolyte à pCH = 6 ont été réalisées afin de préparer des solutions d'IDA à plusieurs concentrations.

L'acidité des solutions ainsi obtenues a été vérifiée et ré-ajustée si besoin.

Les solutions stocks de $^{243}\text{Am}^{III}$, $^{237}\text{Np}^{IV}$ et $^{239}\text{Pu}^{IV}$ proviennent du CEA de Bruyères-le-Châtel. Ces solutions sont conditionnées en milieu HNO_3 4 M. La solution stock de $^{249}\text{Cf}^{III}$, issu du stock de l'IPN, était initialement conditionnée en milieu HCl 0,1 M (200 μL), mais il ne restait aucune trace de solution aqueuse. La matière contenue dans le flacon (environ 1000Bq) a été reprise avec 200 μL de HNO_3 4 M.

Les solutions mères d'actinides sont préparées en parallèle, juste avant utilisation, selon la procédure suivante. Une aliquote de solution stock correspondant à la quantité d'actinide nécessaire pour obtenir 250 μL de solution mère à environ 10^{-7}M a été évaporée à sec sur plaque chauffante (à 150°C). Le résidu a ensuite subi deux cycles de redissolution dans HCl 35% et évaporation à sec sur plaque chauffante (à 150°C pour les actinides trivalents et à 300°C pour les actinides tétravalents), avant d'être repris par 250 μL d'électrolyte 0,1 M $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$, $\text{pH} = 6$. Cette étape permet de l'oxydation des actinides +IV au degré d'oxydation +VI.

Les analyses ont été réalisées en deux fois : analyses des échantillons d' An^{3+} d'une part et analyses des échantillons d' AnO_2^{2+} d'autre part.

Chaque échantillon (100 μL) a été préparé en mélangeant 10 μL des 2 solutions mères d'actinides, avec 80 μL d'électrolyte à la concentration d'IDA d'intérêt (mélange solution d'électrolyte et solution d'IDA) et 0,2 μL de DMF. Ainsi, la concentration de chaque actinide dans les échantillons obtenus est d'environ 10^{-8}M .

Les échantillons et les électrolytes utilisés pour la séparation sont identiques en force ionique, en nature et en concentration de ligand.

Le tableau I-5 récapitule la préparation des différentes solutions.

Tableau I- 5 : Récapitulatifs des différentes solutions préparées

Solutions An-NTA	Solutions An-IDA
Echantillon 1: 1 M $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$, $\text{pH} = 1$ $[\text{NTA}] = 3.10^{-3}\text{M}$ $[\text{Pa}] \approx 1.10^{-10}\text{M}$ $[\text{Am}] \approx 1.10^{-8}\text{M}$	Actinides trivalents: 0,1 M $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$, $\text{pH} = 6$ $1.10^{-8}\text{M} < [\text{IDA}] < 2,6.10^{-2}\text{M}$ $[\text{Am}] \approx 1.10^{-8}\text{M}$ $[\text{Cf}] \approx 1.10^{-8}\text{M}$

<p>[Pu] $\approx 5.10^{-7}$ M</p> <p>Echantillon 2 :</p> <p>1 M (Na,H)ClO₄, pcH < 1</p> <p>[NTA] = 3.10^{-3} M</p> <p>[Pa] $\approx 1.10^{-10}$ M</p> <p>[Pu] $\approx 5.10^{-7}$ M</p>	<p>Actinides hexavalents:</p> <p>0,1 M (Na,H)ClO₄, pcH = 6</p> <p>1.10^{-8} M < [IDA] < $2,6.10^{-2}$ M</p> <p>[Np] $\approx 1.10^{-8}$ M</p> <p>[Pu] $\approx 1.10^{-8}$ M</p>
--	---

I.1.4.4 Acquisition des données

L'acquisition des données a été réalisée au CEA de Bruyères-le-Châtel. Le couplage EC-ICP-MS a déjà permis d'étudier plusieurs systèmes actinides-ligands [04DEL, 07AMB, 09TOP, 10MEN, 12LEG]. Les paramètres optimaux retenus pour l'interface électrophorèse capillaire/spectromètre de masse sont les suivants [07AMB].

- liquide de compensation composé d'un mélange 90/10 d'acide nitrique 2%/éthanol ;
- un débit de pousse-seringue de $8 \mu L \cdot min^{-1}$;
- l'extrémité du capillaire placé à 1,5 mm en retrait de la sortie du nébuliseur.

Les séparations ont été réalisées avec des capillaires de 64,6 cm de longueur, 50 μm de diamètre interne et une fenêtre de détection UV située à 10,1 cm de l'entrée du capillaire. Avant utilisation, les capillaires sont conditionnés par rinçages successifs à 20 psi pendant 5 minutes avec chacune des solutions suivantes : (1) HCl 0,1 $mol \cdot L^{-1}$, (2) NaOH 0,1 $mol \cdot L^{-1}$, (3) eau distillée (4) électrolyte d'intérêt.

Pour chacune des analyses, l'injection de l'échantillon dans le capillaire est faite avec une pression hydrodynamique de 0,8 psi pendant 4 secondes. La séparation est réalisée en maintenant une pression hydrodynamique constante de 1,2 psi pour éviter le bouchage du capillaire. La température est maintenue constante à 25°C grâce à un liquide caloporteur qui circule autour du capillaire. Afin de s'assurer que ce système de régulation de température de la cartouche est suffisant pour dissiper la chaleur produite par effet Joule dans le capillaire, la tension a été choisie de façon à ce que la linéarité de la loi d'Ohm ($U(V) = R(\Omega) \cdot I(A)$) soit respectée (Figure I- 12).

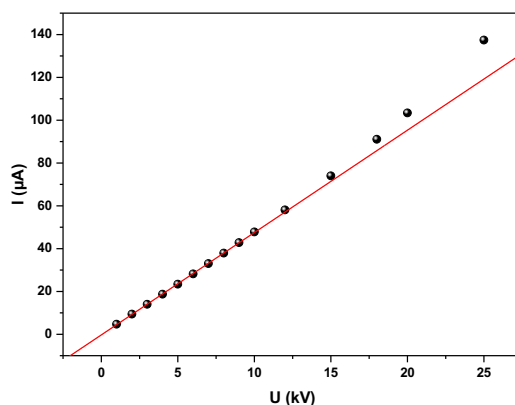


Figure I- 12 : Evolution de l'intensité du courant (I) avec l'augmentation de la tension (U)
 $(T = 25^{\circ}\text{C}, \mu = 0,1 \text{ M } (\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4, \text{pH} = 6)$

Ainsi, une tension de -10 kV en mode anionique a été appliquée lors des études de complexation des actinides (III) et (VI) par l'acide iminodiacétique. L'étude mise en œuvre avec l'isotope $^{231}\text{Pa(V)}$ afin de déterminer la charge moyenne du complexe limite Pa-NTA, a été réalisée en appliquant une tension de -4 kV en mode anionique. La différence de tension appliquée entre ces deux études s'explique par la différence de force ionique, qui est fixée à $0,1 \text{ M } (\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ pour l'étude du système An-IDA et 1 M pour l'étude du système Pa-NTA.

Dans chaque échantillon, $0,2 \mu\text{L}$ de N,N-Diméthylformamide (DMF) ont été ajoutés comme marqueur de flux électroosmotique. Le DMF a été choisi comme marqueur neutre car il ne présente pas de propriétés complexantes connues avec les métaux. La longueur d'onde d'absorbance du DMF est $\lambda = 214 \text{ nm}$.

Après chaque séparation, le flacon d'échantillon et les flacons d'électrolyte sont changés pour minimiser les effets de l'électrolyse. En effet, la tension appliquée au cours de la séparation est responsable de la modification des solutions (variations de la quantité de sel, du pH,...).

I.2 Etude structurale

I.2.1 Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) permet d'avoir accès à des informations sur le degré d'oxydation de l'atome absorbeur et de déterminer la structure locale (distances, nombre de voisins) autour de l'atome absorbeur, quelle que soit sa forme chimique (solide cristallin ou amorphe, liquide, gaz...). La spectroscopie d'absorption des rayons X peut être utilisée pour l'étude de la spéciation d'actinides. En effet, c'est une méthode sélective puisque le choix de l'énergie des photons incidents est spécifique de l'atome central étudié.

La spectroscopie SAX est basée sur l'effet photoélectrique. Le principe de la SAX consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption μ d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident (en eV). Ce coefficient présente des discontinuités appelées seuils d'absorption. Ces seuils sont liés à des transitions électroniques et sont donc caractéristiques d'un élément donné. Les seuils $K, L_I, L_{II,III}...$ correspondent aux transitions d'un niveau de cœur $1s, 2s, 2p, \dots$ vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. Dans le cas des éléments actinides, les orbitales $5f$ et $6d$ sont les premiers états incomplets ou totalement vacants. De manière générale, ces orbitales sont sondées car elles participent à la liaison actinide-ligand. Ainsi, pour obtenir des informations sur la spéciation de l'ion, les seuils à considérer sont les suivants : seuils L_{II}, L_{III} et M_{II}, M_{III} pour sonder les orbitales $5d$ et $6d$ et seuils $M_{IV,V}$ et $N_{IV,V}$ pour sonder les orbitales $5f$.

Selon l'énergie des photons incidents (E), trois processus électroniques interviennent. Ceci se traduit par trois régions distinctes sur le spectre d'absorption des rayons X (Figure I- 13) : le préseuil, le spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et le spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

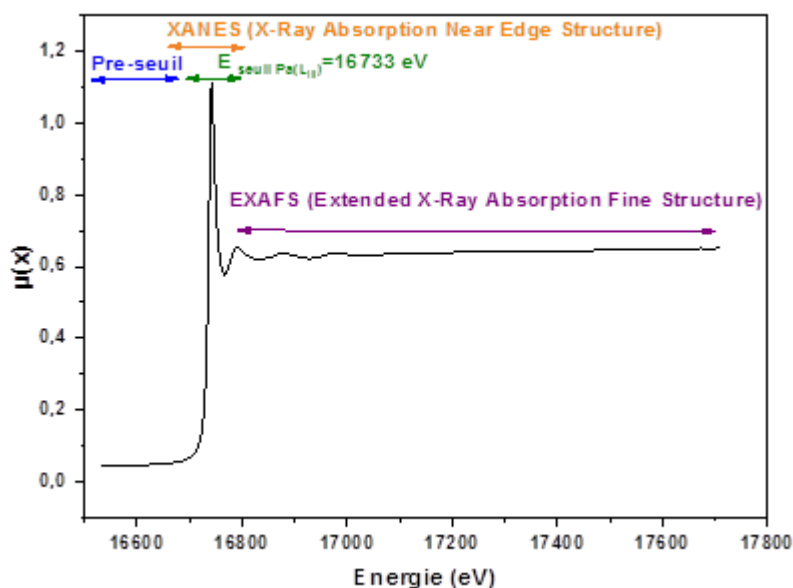


Figure I- 13 : Spectre d'absorption X au seuil L_{III} du protactinium pour un complexe Pa(V) en solution aqueuse

Lorsque l'énergie des photons incidents est inférieure à celle de l'énergie seuil ($E < E_0$), la transition d'un électron à partir du niveau sélectionné n'est pas possible. Cette région du spectre est appelée préseuil.

Lorsque l'énergie des photons incidents atteint l'énergie d'ionisation de l'atome dont on souhaite étudier l'environnement (dans ce travail, le protactinium), le coefficient d'absorption augmente. Le processus physique à l'origine de cette augmentation est l'éjection d'un électron de cœur de l'atome absorbant vers les états vides et du continuum, appelé photoélectron. Son énergie cinétique (E_c) est égale à l'énergie du photon moins celle de l'énergie de liaison ($E_c = E_{\text{photon}} - E_{\text{liaison}}$). Cette région, très étroite qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà est appelée XANES.

La zone correspondante à des énergies, qui s'étendent de 50 à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption, est appelée EXAFS. Dans le cas d'un atome isolé (gaz monoatomique par exemple), le spectre d'absorption présente une décroissance monotone après le seuil. Par contre, dans le cas d'un solide ou d'un liquide, le spectre présente des oscillations décroissantes. Ceci correspond au fait que les ondes électroniques associées aux photoélectrons sortant de l'atome central vont être diffusées et vont interférer avec celles réfléchies par les atomes voisins. (Figure I- 14). Les interférences constructives ou destructives entre l'onde du photoélectron sortant de

l'atome central et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins forment les oscillations EXAFS.

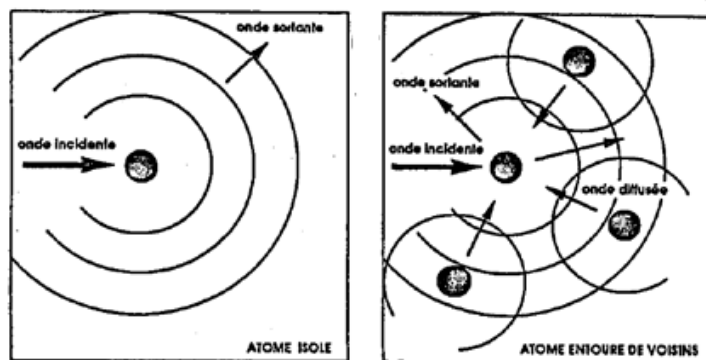


Figure I- 14 : Schémas des processus physiques à l'origine des oscillations EXAFS [93LOP]

Plus précisément, l'étude du spectre XANES permet d'obtenir des informations sur la structure électronique de l'atome absorbeur et sur le degré d'oxydation de l'élément étudié (Figure I-15). Le spectre EXAFS permet de déterminer la structure locale de l'atome absorbeur (nombre et nature des atomes voisins de l'atome absorbeur et distances absorbeur-voisins).

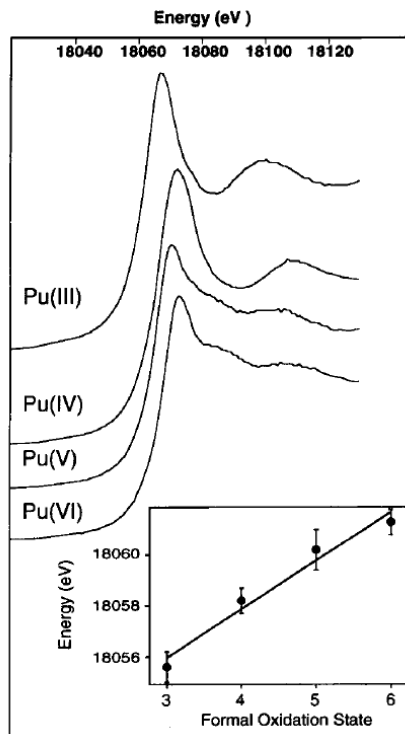


Figure I- 15 : Spectres XANES des espèces aquo du plutonium (III), (IV), (V), et (VI) [98CON]

Par exemple, les spectres XANES des espèces aquo du plutonium (III), (IV), (V) et (VI) représentés sur la Figure I- 15 montrent que des informations sur le degré d'oxydation de l'élément étudié peuvent être déduites. Par exemple, les spectres de Pu(V) et de Pu(VI) présentent un épaulement à environ 15 eV après le maximum du seuil d'absorption, caractéristique de la liaison transdioxo ($O=An=O$) des ions actinyles AnO_2^+ et AnO_2^{2+} ($An = U, Np$ et Pu) [DEN04]. Cet épaulement résulte d'une contribution de diffusion multiple le long du motif linéaire $O=An=O$. Généralement, cette liaison est très courte, entre 1,7 et 1,9 Å, selon le cation [03DEN]. De plus, on observe une corrélation linéaire entre la position de la raie blanche et le degré d'oxydation du plutonium. En effet, il y a un déplacement de la raie blanche vers les énergies les plus élevées avec l'augmentation du degré d'oxydation (18055,6 eV pour Pu(III) et 18061,2 pour Pu(VI)).

I.2.2 Acquisition des données et exploitation des spectres

L'acquisition et l'exploitation des spectres ont été réalisées en collaboration avec Pier-Lorenzo Solari, Christoph Hennig et Christophe Den Auwer.

Les données EXAFS des complexes Pa(V)-NTA ont été acquises au Synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) situé sur le plateau de Saclay. Les spectres EXAFS des complexes Pa(V)-IDA et U(VI)-NTA ont été enregistrés au Synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) situé à Grenoble.

Le synchrotron SOLEIL (2,75 GeV à 500 mA) est constitué de 29 lignes de lumière. La ligne MARS (Multi Analyses on Radioactive Samples) est dédiée à l'analyse de matériaux radioactifs [12SIT]. Cette ligne est équipée d'un monochromateur à double cristaux Si (2 2 0). De part et d'autre du monochromateur, deux miroirs en silicium revêtus de Pt permettent de focaliser le faisceau verticalement et rejeter les harmoniques. Les spectres sont enregistrés avec un détecteur au Germanium à 13 éléments. La calibration en énergie a été faite avec une feuille d'yttrium (seuil d'absorption 17038 eV) placée entre les deux moniteurs d'intensité I_1 et I_2 (Figure I- 16).

L'ESRF (6 GeV à 200 mA) est également constitué de plusieurs lignes de lumière (44 lignes). La ligne Rossendorf-Beamline [99MAT], est aussi dédiée à l'analyse des matériaux radioactifs. La ligne de lumière est équipée d'un monochromateur à double cristaux. Les deux miroirs recouverts de Pt, placés avant et après le monochromateur muni de cristaux Si (1 1 1), sont utilisés pour rejeter les harmoniques. Les spectres sont enregistrés avec un détecteur au

Germanium à 13 éléments. La calibration en énergie a été faite avec une feuille d'yttrium (seuil d'absorption 17038 eV). (Figure I- 16).

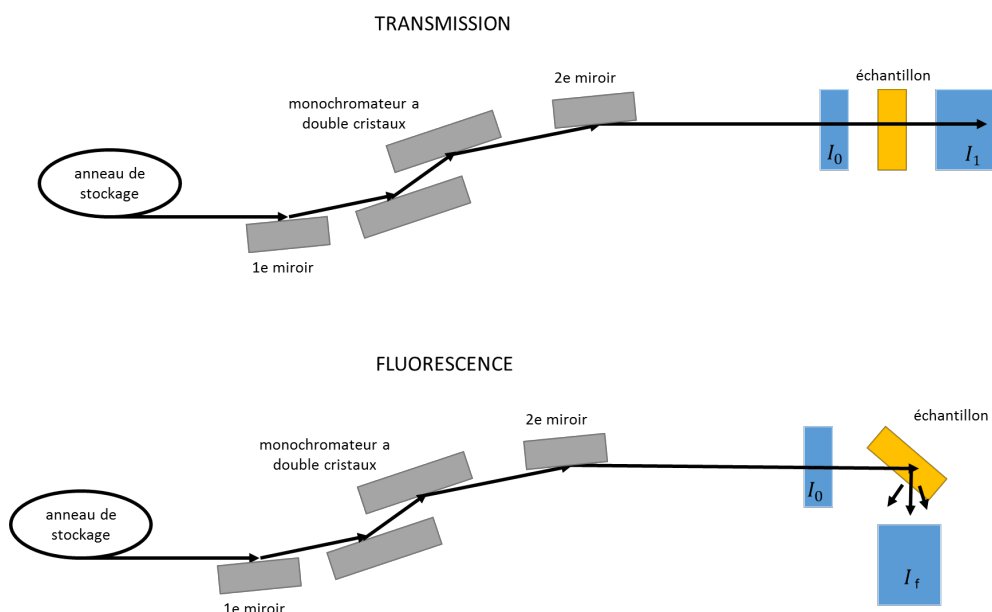


Figure I- 16 : Schémas d'un montage en transmission et d'un montage en détection de fluorescence

Les principales caractéristiques des synchrotrons SOLEIL et ESRF sont répertoriées dans le Tableau I- 6 ci-dessous.

Tableau I- 6 : Caractéristiques des synchrotrons SOLEIL et ESRF

	SOLEIL	ESRF
Circonférence anneau de stockage	354 m	844 m
Energie nominale	2,75 GeV	6 GeV
Courant de faisceau	500 mA	200 mA

Le signal peut être mesuré selon deux modes : le mode transmission et le mode fluorescence (Figure I- 16). Dans une expérience de transmission, l'intensité du faisceau est mesurée avant et après l'échantillon. Le coefficient d'absorption μ est proportionnel à $\ln \frac{I_0}{I}$. Ce mode est employé pour les échantillons concentrés en élément absorbant. Le mode fluorescence implique la mesure du rayonnement de fluorescence à angle droit par rapport au faisceau incident (L'échantillon est à 45° par rapport au faisceau incident). Le coefficient μ est proportionnel à

$\frac{I_{fluor}}{I_0}$. Les mesures de fluorescence sont beaucoup plus sensibles que la transmission et sont généralement utilisées avec des échantillons dans lesquels l'atome absorbant est dilué. Dans les deux cas, le spectre d'absorption est caractéristique de l'élément sondé. Le mode fluorescence a été utilisé ici, puisque les échantillons étaient dilués. Les données ont été acquises au seuil L_{III} du protactinium (16733 eV) et au seuil L_{III} de l'uranium (17166 eV).

Dans ce travail, l'extraction des données EXAFS a été réalisée de la façon suivante. Tout d'abord, plusieurs scans d'un même échantillon sont acquis afin d'augmenter le rapport signal/bruit et d'obtenir un spectre unique des variations du coefficient d'absorption (I/I_0) en fonction de l'énergie. Pour cela, nous avons utilisé le programme d'analyse ATHENA [05RAV]. Ce programme permet aussi de supprimer des glitches et/ou des points aberrants. Les glitches surviennent lorsque deux ou plusieurs plans de Braggs dans le cristal monochromateur diffractent simultanément les rayons X à la même énergie. Ces interférences sont situées aux mêmes énergies d'un spectre à l'autre. Les points aberrants sont dus à des perturbations de type parasite électronique. Ils sont généralement isolés et apparaissent de manière aléatoire sur le spectre.

Comme nous l'avons vu dans la partie **Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX)**, les oscillations EXAFS correspondent à l'état final des interférences dues à l'émission et à la propagation d'un photoélectron. Ainsi, à partir du spectre d'absorption expérimental μ , les modulations EXAFS peuvent être exprimées selon la relation suivante :

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad \text{I- 35}$$

où μ_0 est le coefficient d'absorption de l'émetteur isolé de son environnement et k le module du vecteur d'onde du photoélectron. La soustraction de μ_0 et la normalisation sont effectuées dans ATHENA avec des procédures adaptées.

Théoriquement, la formule EXAFS s'exprime comme une fonction de k (\AA^{-1}). Il est donc nécessaire de transformer les énergies en vecteurs d'onde. Cette transformation s'effectue grâce à la relation I- 36, qui nécessite la détermination de l'énergie du seuil E_0 . L'énergie du seuil est choisie arbitrairement au maximum de la dérivée du spectre expérimental, mais sa valeur est affinée lors des ajustements. La valeur Δ_{e_0} représente le décalage en énergie de la position du seuil entre le choix effectué et la valeur théorique.

I- 36

$$k(\text{\AA}^{-1}) = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)}$$

avec m_e : masse de l'électron

h : constante de Planck ($h = 6,626.10^{-34}$ J.s)

E : énergie du photon incident

E_0 : énergie d'ionisation

Cette étape nous permet de représenter l'évolution du coefficient d'absorption en fonction du vecteur d'onde k . Généralement, les spectres EXAFS sont amplifiés avec un facteur de pondération du type k^n (avec $1 < n < 3$). Le degré n est généralement choisi égal à 3 afin d'amplifier le rôle des oscillations en fin de spectre (Figure I- 17).

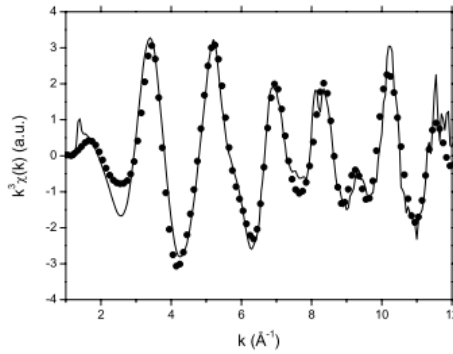


Figure I- 17 : Spectre EXAFS expérimental d'un échantillon Pa(V)-acide oxalique et son ajustement (ligne pointillée) [10MEN]

Les oscillations EXAFS peuvent être décrites par la formule générale I- 37, où l'on considère les interférences entre la fonction d'onde du photoélectron émis par l'atome absorbeur et celles des électrons rétrodiffusés par les j atomes voisins (appelés atomes diffuseurs) :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2}{k R_j^2} f_j(k) \sin(2k R_j + \Phi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}} \quad \text{I- 37}$$

avec : k : vecteur d'onde de l'électron émis

j : indice différenciant les atomes par couche et par nature chimique

R_j : distance entre l'atome central et ses voisins de type j

N_j : nombre d'atomes de type j situés à la distance R_j

S_0^2 : facteur d'amplitude global du signal

σ^2 : coefficient de Debye-Waller des atomes de type j

$\lambda(k)$: libre parcours moyen du photoélectron

$f_j(k)$: amplitude de rétrodiffusion des atomes de type j

$\Phi_j(k)$: déphasage total impliquant un retrodiffuseur de type j

$e^{-2\sigma_j^2 k^2}$: facteur de Debye-Waller

$e^{\frac{-2R_j}{\lambda(k)}}$: facteur provenant des pertes inélastiques

C'est cette formule ou sa transformée de Fourier qui est utilisée pour les ajustements.

Ensuite, le calcul de la transformée de Fourier du signal est réalisé (Figure I- 18). Il permet le passage de l'espace des k à l'espace des distances R (Å). A la suite de cette opération, il faut noter que les pics aux distances R_j sont décalés par rapport aux distances réelles du fait des déphasages Φ_j . Cette étape permet d'obtenir une fonction de distribution des distances des différentes couches d'atomes environnant l'atome absorbeur.

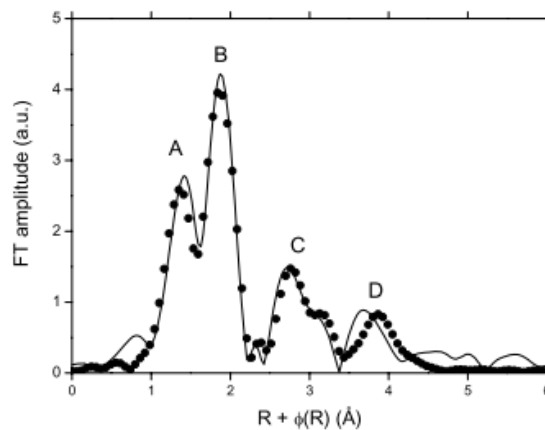


Figure I- 18 : Transformée de Fourier d'un échantillon Pa(V)-acide oxalique et son ajustement (ligne pointillée) [10MEN]

Généralement, des composés de référence avec des structures cristallines parfaitement connue grâce à la diffraction des rayons X sont utilisées comme point de départ pour le calcul de la fonction théorique. Malheureusement, dans le cas du protactinium, et des actinides en général, très peu de structures sont connues, notamment à cause de leur radioactivité ou de leur rareté.

Dans notre cas, des calculs de chimie quantique ont été nécessaires. Des calculs DFT dans le cas des complexes Pa-NTA et des calculs de dynamique moléculaire pour les complexes Pa-IDA ont été réalisés en collaboration avec Jérôme ROQUES (IPN, Orsay) et Bruno SIBERCHICOT (CEA-DAM, Bruyères-le-Châtel) .

L'étape suivante est l'ajustement des paramètres intervenant dans l'équation EXAFS (I- 37) afin d'ajuster le spectre construit à partir d'un modèle au spectre expérimental. Cette procédure est réalisée grâce au programme d'analyse ARTEMIS [05RAV] dans l'espace R entre 1,0 et 3,5 Å. Le programme d'analyse ARTEMIS utilise un algorithme appelé code Feff, qui permet de calculer la fonction d'amplitude $f_j(k)$ et la fonction de déphasage $\Phi_j(k)$ à partir de la structure modèle. Pour lancer ce code de calcul, il faut créer un fichier d'entrée « feff.inp » dans lequel un certain nombre de paramètres sont définis, comme le seuil d'absorption, les coordonnées de chacun des atomes de la structure modèle utilisée... L'affinement des paramètres qui interviennent dans la formule de l'EXAFS (I- 37) se fait par itérations successives en modifiant les paramètres d'entrée.

Parmi les paramètres ajustables, on retrouve des paramètres de phase (E_0 et R_j) et des paramètres d'amplitude des oscillations EXAFS (N_j , S_0^2 , et σ^2). La distance R_j agit sur la fréquence du signal, principalement aux valeurs de k élevées, le terme E_0 modifie l'échelle des vecteurs d'onde. Le coefficient de Debye-Waller σ^2 est un terme d'amortissement qui agit principalement sur les grandes valeurs de k . Les paramètres N_j et S_0^2 agissent comme des facteurs multiplicatifs.

Ces paramètres sont plus ou moins corrélés entre eux. L'affinement des paramètres se fait donc par itérations successives en modifiant les paramètres d'entrée. Le facteur résiduel R et le facteur de qualité chi carré réduit χ^2_{ν} permettent d'évaluer la pertinence d'une simulation.

I.2.3 Mise en œuvre expérimentale

I.2.3.1 Préparation des échantillons Uranyle-ligand

La solution d'uranyle a été préparée à partir du trioxyde d'uranium(UO_3). Une solution de HNO_3 concentré a été utilisée pour solubiliser une quantité connue de trioxyde d'uranium. Cette solution a ensuite été évaporée et le résidu de sel de nitrate a ensuite été dissous dans une solution $HClO_4$ concentrée. Des cycles évaporation/reprise sont nécessaires jusqu'au moment où cesse l'observation des fumées blanches.

Le résidu d'uranium a été repris avec une solution de NTA à 10^{-2} M dans $HClO_4$ 0,1 M.

La composition de la solution ainsi préparée est la suivante :

- Échantillon U(VI)-NTA : $C_{NTA} = 0,01$ M, $C_U \approx 3,4 \cdot 10^{-3}$ M, $\frac{C_{NTA}}{C_U} \approx 13,2$

Ce rapport $\frac{\text{ligand}}{\text{métal}}$ permet d'observer le complexe de stœchiométrie maximale (1 :2).

I.2.3.2 Préparation des échantillons ^{231}Pa -ligand

Les volumes de solutions correspondant à la quantité de ^{231}Pa nécessaire aux mesures SAX (800 μ l) ont été évaporés dans un récipient en Teflon à fond conique. Après plusieurs cycles d'évaporation et de redissolution en milieu HCl concentré, chaque résidu est dissous dans $HClO_4$ 5 M. Des cycles évaporation/reprise sont nécessaires jusqu'au moment où cesse l'observation des fumées blanches. Cette opération permet de s'assurer de l'élimination des ions fluorure.

En raison de la forte tendance à l'hydrolyse et à la polymérisation du protactinium, le résidu est repris par un volume connu de solution concentrée en ligand. La concentration en protactinium dans chaque échantillon est déterminée par spectrométrie γ en utilisant la raie à 283,67 keV.

Les solutions suivantes de ligand ont été utilisées pour la reprise de ^{231}Pa :

- 200 μ L de solution de NTA à 0,045 M dans HCl 10 M.
- 300 μ L de solution de IDA à 0,08 M dans HCl 3 M.

Ces concentrations correspondent à la limite de solubilité de NTA et de IDA dans HCl 10 M, et 3 M respectivement.

Il s'est avéré qu'un précipité s'est formé dans toutes les solutions quelques heures après la préparation. Une étape de centrifugation a été nécessaire, pour reprendre uniquement le surnageant.

Les compositions des solutions ainsi préparés sont les suivantes :

- échantillon Pa(V)-NTA : $C_{NTA} \approx 0,045 \text{ M}$, $C_{Pa} \approx 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\frac{C_{NTA}}{C_{Pa}} \approx 13,2$
- échantillon Pa(V)-IDA : $C_{IDA} \approx 0,08 \text{ M}$, $C_{Pa} \approx 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\frac{C_{IDA}}{C_{Pa}} \approx 26,7$

Les rapports $\frac{\text{ligand}}{\text{métal}}$ correspondent à la formation des complexes de stœchiométries maximale pour les différents systèmes.

I.2.3.3 Conditionnement des échantillons

Les échantillons sont conditionnés dans des cellules (Figure I-19) spécialement développées par Christophe Den Auwer pour réaliser des mesures SAX sur des échantillons radioactifs. Le corps de la cellule en TéflonTM est constitué de trois fenêtres indépendantes en KaptonTM dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques en VitonTM. Une deuxième barrière de confinement est formée par ajout de feuille de KaptonTM supplémentaire maintenue contre la pièce en TeflonTM par une armature métallique. Les échantillons étudiés sont introduits dans les fenêtres qui ont une capacité volumique de 200 μL . Les orifices de remplissages sont fermés avec une vis et collés afin d'éviter toute fuite de matière radioactive.

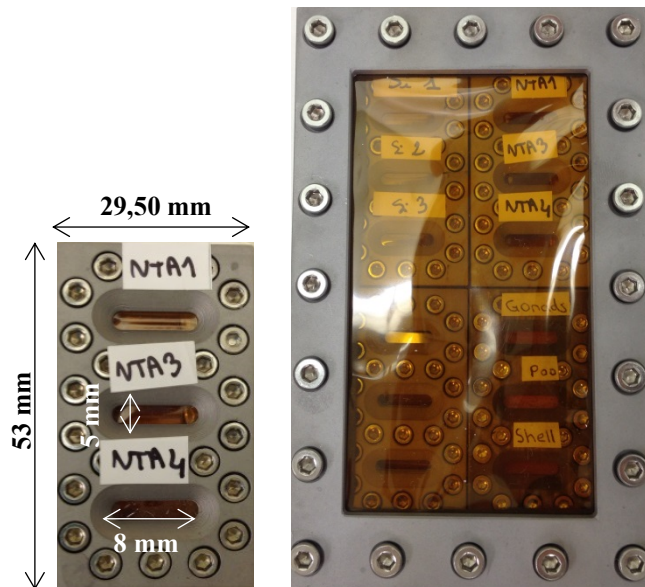
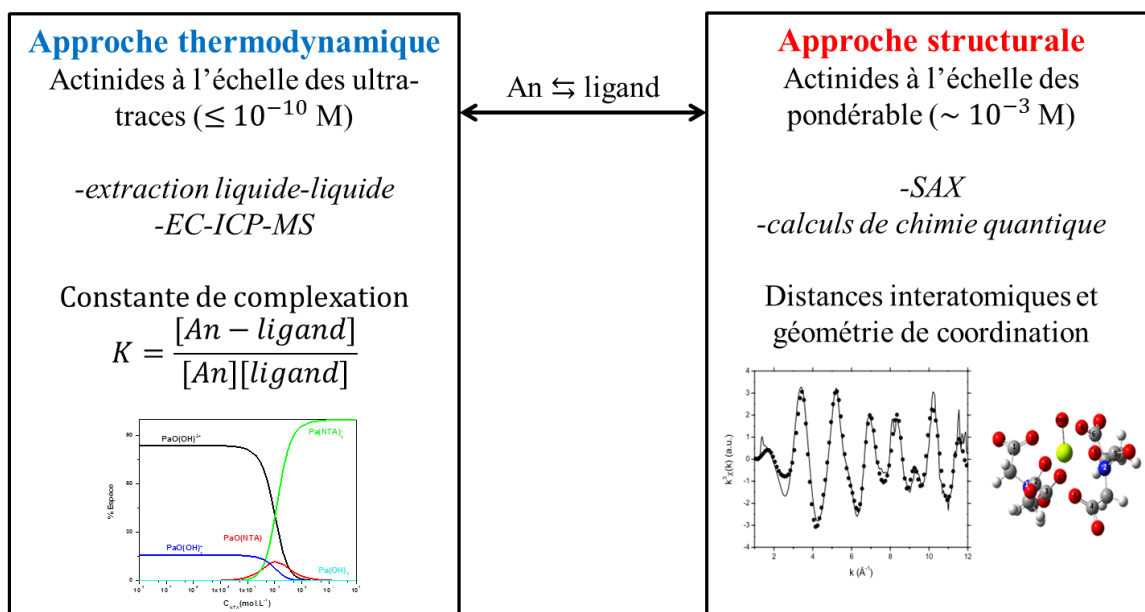


Figure I-19 : Cellule EXAFS à compartiments de 200 μL et cadre de quatre cellules

I.3 Bilan

Ce chapitre a été consacré à la présentation des techniques mises en œuvre dans ce travail pour étudier la complexation des actinides par des ligands polyaminocarboxyliques. L'étude peut être menée selon une double approche.



BIBLIOGRAPHIE

- [42GUN] Gunning, H. E. and Gordon, A. R. *Journal of Chemical Physics*. **1942**, 10, 126.
- [50KRA] Kraus, K.A. and Moore, G.E. *Journal of the American Chemical Society*. **1950**, 72, 4293.
- [51KIN] King, E.L. and Reas, W. H. *Journal of the American Chemical Society*. **1951**, 73, 1806.
- [54RYD] Rydberg, J. *Arkiv För Kemi*, **1954**, 13, 101.
- [56KRA] Kraus, K.A., Moore, G.E. and Nelson, F. *Journal of the American Chemical Society*. **1956**, 78, 2692.
- [67GUI] Guillaumont R., Muxart, R. and Boussieres, G. "Solvent extraction of hydroxo- and acido-complexes in the presence of a chelating agent. The phosphato- and the trichloroacetato-complexes of pentavalent protactinium" in *Solvent Extraction Chemistry*. Dyrssen, D., Liljenzin, J.O. and Rydeberg, J., Gothenburg, Sweden, **1967**.
- [74HUB] Hubert, S.; Hussonnois, M. and Guillaumont, R. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1975**, 37, 1255.
- [79ERD] Erdtmann, G. and Soyka, W. "The gamma rays of the radionuclides", Verlag Chemie, Weinheim, New York, **1979**.
- [87SEK] Sekine, K., Imai, T. and Kasai, A. *Talanta*, **1987**, 34, 570.
- [93ADL] Adloff J. P. and Guillaumont. R. *Fundamentals of radiochemistry*. CRC Press Boca Raton, **1993**.
- [93LOP] Lopez, J., Le Bossé, J., Hansali, G., Belin, M. and Martin, J. M. *Acta Physica Polonica A*. **1993**, 5,83.
- [95BAK] Baker, D. R. *Capillary electrophoresis*. Wiley & Sons, New York, **1995**.
- [98CON] Conradson, S. D., Al Mahamid, I., Clark, D. L., Hess, N. J., Hudson, E. A., Neu, M. P., Palmer, P. D., Runde, W. H. and Tait, C. D. *Polyhedron*. **1998**, 17, 599.
- [98COT] Cote, G. "Extraction liquide-liquide – Définition du procédés – Réactifs industriels" dans *Techniques de l'ingénieur*, **1998**, 762, 6.

- [99MAT] Matz, W., Schell., Bernhard, G., Prokert, F., Reich, T., Claubner, J., Oehme, W., Schlenk, R., Dienel, S., Funke, H., Eichhorn, F., Betzl, M., Pröhl, D.; Strauch, G., Hüttig, G., Krug, H., Neumann, W., Brendler, V., Reichel, P., Denecke, M. A. and Nitsche, H. *Journal of Synchrotron Radiation*. **1999**, 6, 1076.
- [00KOK] Kok, W. Capillary electrophoresis: instrumentation and operation. *Chromatographia*, **2000**, vol. 51, p.1-89.
- [03DEN] Den Auwer, C., Simoni, E., Conradson, S. and Madic, C. *Journal of Inorganic Chemistry*. **2003**, 3843.
- [03JAU] Jaussaud, C. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, **2003**.
- [04DEL] Delorme, A. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, **2004**.
- [04DEN] Den Auwer, C., Guillaumont, D., Guilbaud, P., Conradson, S.D., Rerh, J.J., Ankudinov, A. and Simoni, E. *New Journal of Chemistry*. **2004**, 28, 929.
- [05RAV] Ravel, B. and Newville, M. *Journal of Synchrotron Radiation*. **2005**, 12, 537.
- [07AMB] Ambard, C. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, **2007**.
- [07DIG] Di Giandomenico M. V.; Thèse, Université Paris Sud, France, **2007**.
- [07MIG] Miguiditchian, M.; Chareyre, L.; Hérès.; Hill, C.; Baron, P. and Masson, M. GANEX : Adaptation of DIAMEX-SANEX process for the group actinide Separation. *Proceedings of the international conference on advanced nuclear fuel cycles and systems*, Global 2007 (September 9-13 **2007**, Boise, Idaho, USA), 550.
- [09TOP] Topin, S. Thèse, Université Paris Sud, France, **2009**.
- [10MEN] Mendes, M. Thèse, Université Paris Sud, France, **2010**.
- [12LEG] Leguay, S. Thèse, Université Paris Sud, France, **2012**.
- [12SIT] Sitaud, B., Solari, P. L., Schlutig, S., Llorens, I. and Hermange, H. *Journal of Nuclear Materials*. **2012**, 425, 238.
- [13MEN] Mendes, M., Leguay, S., Le Naour, C., Hamadi, S., Roques, J., Moisy, P., Guillaumont, D., Topin, S., Aupiais, J., Den Auwer, C. and Hennig, C. *Inorganic Chemistry*. **2013**, 52, 7497.

CHAPITRE II :

Complexation du protactinium par l'acide nitrilotriacétique

Ce chapitre est consacré à l'étude de la complexation du protactinium par l'acide nitrilotriacétique. Dans la première partie, des généralités sur l'acide nitrilotriacétique, ainsi que des données bibliographiques sur les constantes d'acidité de ce ligand sont présentées. La seconde partie est consacrée à l'étude thermodynamique. Les variations du coefficient de distribution de Pa(V) dans le système TTA/Toluène/H₂O/NaClO₄/HClO₄ en fonction de la concentration en ligand à plusieurs acidités et températures sont décrites. La dernière partie expose les données structurales obtenues par spectroscopie d'absorption des rayons X et calculs DFT.

II.1 L'acide nitrilotriacétique

II.1.1 Généralités

L'acide nitrilotriacétique, noté NTA, est un acide qui possède trois fonctions carboxyliques articulées autour d'une fonction amine (Figure II- 1). Les atomes donneurs N et O confèrent à la molécule une très grande affinité envers les cations métalliques durs comme les ions actinides [61STA, 09BON]. NTA peut se lier aux cations métalliques de manière polydente avec l'implication d'une, deux ou trois fonctions carboxyliques [06MAT, 06GRI, 09BON].

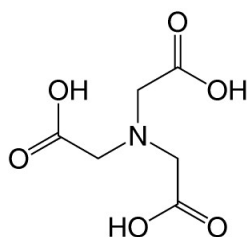


Figure II- 1 : Acide nitrilotriacétique

L'acide nitrilotriacétique est un agent chélatant utilisé dans plusieurs applications industrielles [73AND]. A l'heure actuelle, le NTA est abondamment utilisé dans le traitement des eaux de chaudières pour prévenir l'entartrage. L'acide nitrilotriacétique est également utilisé dans l'industrie textile pour piéger les traces de métaux, responsable d'une teinture inhomogène des tissus. Depuis 1971, le NTA est utilisé comme agent séquestrant dans les lessives pour remplacer les phosphates dont l'utilisation a été restreinte par la législation dans certains pays en raison à leur contribution à l'eutrophisation des lacs et des étangs. De ce fait, plusieurs études ont été réalisées afin d'étudier l'impact du NTA sur l'environnement et sur l'homme. Toutefois, Walter et al. [88GIG] ont rapporté que les concentrations en NTA mesurées dans le lac Léman sont restées constantes entre 1984 et 1987, c'est-à-dire que l'interdiction des phosphates en Suisse dans le courant de l'été 1986 n'a eu aucun effet. Ceci peut s'expliquer par le fait que,

d'une part, l'étude est réalisée au début du remplacement des phosphates par NTA, et donc il n'y a pas encore eu d'accumulation de NTA, et d'autre part, que le NTA est rapidement biodégradé [85VEN].

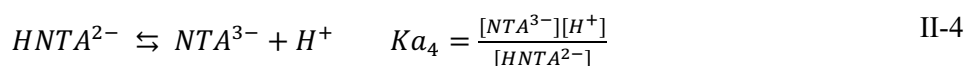
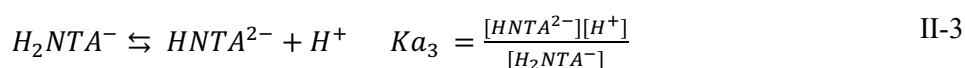
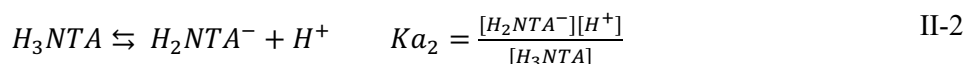
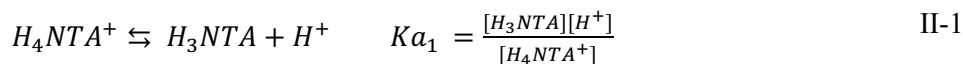
En 1990, un rapport d'une enquête nationale Canadienne de 70 municipalités : « Santé Canada-Health Canada » [90CAN], déclare que la valeur moyenne de NTA dans l'eau potable était de $2,82 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. En se basant sur cette concentration et en supposant que la consommation quotidienne d'eau potable est de 1,5 L par personne, l'ingestion journalière moyenne de NTA a été estimée à $4,23 \mu\text{g}$. Le rapport signale que la principale source de NTA provient des eaux usées (utilisées comme séquestrant dans les lessives). Il peut être supposé une ingestion de façon équivalente en France et partout dans le monde. De par son fort pouvoir complexant aux pH physiologiques, le NTA pourrait également jouer un rôle sur la migration et la toxicologie des actinides à l'intérieur du corps humain.

Notre étude a pour objectif de compléter les connaissances sur le comportement du protactinium(V) en solution aqueuse. Dans ce travail, le système Pa(V)-NTA a été étudié selon une double approche : thermodynamique et structurale. Une comparaison de Pa(V) avec les autres actinides a été effectuée.

II.1.2 Constantes d'acidité de l'acide nitrilotriacétique

II.1.2.1 Variation des constantes d'acidité avec la force ionique

La détermination des constantes de formation des complexes Pa(V)-NTA nécessite de prendre en compte les propriétés acido-basiques de NTA, c'est-à-dire la répartition des différentes espèces de NTA dans nos conditions expérimentales, à savoir un milieu (Na, H)ClO₄, de force ionique 1 M et à différentes valeurs de température (10, 25, 40, 50 et 60°C). Les constantes d'acidité de l'acide nitrilotriacétique correspondent aux équilibres suivants (II-1 à II-4):



Les constantes d'acidité K_{a2} , K_{a3} et K_{a4} ont été déterminées dans de nombreuses études, dans des électrolytes variés, pour différentes valeurs de force ionique et de température. En 1982, Anderegg publia une revue critique [82AND] dans laquelle les valeurs des constantes d'acidité issues d'une trentaine de publications étaient regroupées. Parmi les différentes études, très peu ont été choisies par Anderegg, et aucune dans les conditions expérimentales correspondant à notre étude ($I(M) = 1 \text{ M (Na, H)ClO}_4$), en raison d'un manque de précision concernant les conditions opératoires (pureté du ligand, température, force ionique, nature de l'électrolyte,...) et la méthode de calibration des appareillages utilisés.

Afin de sélectionner les valeurs des constantes d'acidité pour la suite de ce travail, toutes les valeurs disponibles dans le milieu d'intérêt ((Na, H)ClO₄) à 25°C ont été recalculées, si nécessaire, dans la même unité (molale) afin d'appliquer le modèle de la Théorie des Interactions Spécifiques (TIS) pour les corrections en force ionique [05HUM]. La conversion des constantes $K_{(M)}$ en unité molaire vers l'unité molale $K_{(m)}$ a été réalisée selon la relation II-5 :

$$\log K_{ai(m)} = \log K_{ai(M)} - q \log P \quad \text{II-5}$$

où $q = (c+d)-(a+b)$ (pour une réaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$)

et P est le facteur de conversion molale-molaire [97ALL].

A partir des pK_{a2} , pK_{a3} et pK_{a4} en unités molales, les tracés de $pK_{ai} + \Delta z_i^2 \cdot D$ en fonction de la force ionique ont été réalisés (Figure II- 2 à Figure II- 4) en prenant en compte les paramètres TIS (équation II-6).

$$pK_{ai(m)} = pK_{ai}^o - \Delta z_i^2 D + \Delta \varepsilon I_{(m)} \quad \text{II-6}$$

où :

Δz_i^2 est la variation stœchiométrique du carré des charges des espèces ($\Delta z_i^2 = cz_c^2 + dz_c^2 - az_c^2 - bz_c^2$)

$I_{(m)}$ est la force ionique en unité molale ;

D le coefficient de Debye-Hückel : $D = \frac{A\sqrt{I_{(m)}}}{1 + B.a.\sqrt{I_{(m)}}}$ avec A la constante de Debye-Hückel $A = 0,5091$ [04GRE] et $Ba = 1,5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{1/2}$ à 25°C [97ALL]. A et Ba dépendent de la pression et de la température.

$\varepsilon_{i,j}$ les coefficients d'interaction spécifique représentant l'interaction entre les ions i de l'électrolyte et les ions j des éléments d'intérêt.

$$\varepsilon(\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = 0,14 \text{ kg. mol}^{-1} \text{ [05HUM]}$$

Dans le cas des équilibres II-2, II-3 et II-4 :

$$\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon(\text{Na}^+, \text{H}_2\text{NTA}^-)$$

$$\Delta\varepsilon_3 = \varepsilon(\text{Na}^+, \text{HNTA}^{2-}) - \varepsilon(\text{Na}^+, \text{H}_2\text{NTA}^-)$$

$$\Delta\varepsilon_4 = \varepsilon(\text{Na}^+, \text{NTA}^{3-}) - \varepsilon(\text{Na}^+, \text{HNTA}^{2-})$$

Nous avons considéré les coefficients d'interaction spécifique indépendants de la force ionique [01LEM].

Tableau II- 1 : Paramètres d'ajustement TIS de chaque équilibre de dissociation des différentes espèces de NTA.

	Q	Δz_i^2
$\text{H}_4\text{NTA}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{NTA} + \text{H}^+ \text{ (II-1)}$	1	0
$\text{H}_3\text{NTA} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NTA}^- + \text{H}^+ \text{ (II-2)}$	1	2
$\text{H}_2\text{NTA}^- \rightleftharpoons \text{HNTA}^{2-} + \text{H}^+ \text{ (II-3)}$	1	4
$\text{HNTA}^{2-} \rightleftharpoons \text{NTA}^{3-} + \text{H}^+ \text{ (II-4)}$	1	6

L'ensemble des pK_{a_i} issus de la littérature, les facteurs de conversion P ainsi que les pK_{a_i} recalculés en unité molale sont regroupés dans Tableau II- 2.

Tableau II- 2 : Constantes associées aux équilibres acido-basiques de NTA issues de la littérature, facteurs de conversion P et constantes recalculées en unité molale à 25°C.

I (M)	μ (m)	P	pK_{a1} (M)	pK_{a2} (M)	pK_{a3} (M)	pK_{a4} (M)	pK_{a1} (m)	pK_{a2} (m)	pK_{a3} (m)	pK_{a4} (m)	D	Références
1,0	1,051	1,051	1,39	1,81	2,41	8,92	1,41	1,83	2,43	8,94	0,206	[76YAM]
	0,304 0,511 1,03 2,18 3,44 4,92 6,6							1,85 ± 0,07 1,84 ± 0,05 1,82 ± 0,06 1,94 ± 0,05 2,03 ± 0,05 2,09 ± 0,05 2,14 ± 0,05	2,75 ± 0,01 2,66 ± 0,09 2,61 ± 0,06 2,53 ± 0,08 2,64 ± 0,07 2,69 ± 0,08 2,71 ± 0,08	9,44 ± 0,06 9,35 ± 0,02 9,28 ± 0,08 9,12 ± 0,03 9,33 ± 0,04 9,41 ± 0,02 9,56 ± 0,06	0,154 0,176 0,205 0,234 0,250 0,261 0,270	[07THA]
0,1 0,3 0,5 0,7 1	0,101 0,305 0,513 0,725 1,051	1,008 1,017 1,026 1,036 1,051		1,98 ± 0,02 1,83 ± 0,04 1,76 ± 0,01 1,63 ± 0,02 1,55 ± 0,02	2,92 ± 0,05 2,84 ± 0,03 2,79 ± 0,02 2,61 ± 0,01 2,59 ± 0,04	10,00 ± 0,02 9,85 ± 0,01 9,7 ± 0,03 9,55 ± 0,02 9,25 ± 0,02		1,98 ± 0,02 1,84 ± 0,04 1,77 ± 0,01 1,65 ± 0,02 1,57 ± 0,02	2,92 ± 0,05 2,85 ± 0,03 2,80 ± 0,02 2,63 ± 0,01 2,61 ± 0,04	10,00 ± 0,02 9,86 ± 0,01 9,71 ± 0,03 9,57 ± 0,02 9,27 ± 0,04	0,110 0,154 0,176 0,190 0,206	[03MAJ] [04MAJ]
3 3	3,503 3,503	1,168 1,168	1,42 ± 0,12 1,27 ± 0,03	2,05 ± 0,05 2,14 ± 0,05	2,63 ± 0,02 2,61 ± 0,10	9,17 ± 0,04	1,49 ± 0,12 1,34 ± 0,03	2,12 ± 0,05 2,21 ± 0,05	2,70 ± 0,02 2,68 ± 0,10	9,24 ± 0,04	0,250 0,250	[79ZAR]
0,5	0,513	1,026		1,97	2,43	9,33		1,98	2,44	9,34	0,176	[73COL]
0,1	0,101	1,008		1,84	2,519	9,442		1,84	2,52	9,45	0,110	[95ALM]
1	1,051	1,051	1,1	1,98	2,2	8,9	1,12	2,00	2,22	8,92	0,206	[86AND]

Les Figure II- 2 à Figure II- 4 montrent une grande divergence entre les valeurs des constantes d'acidité pK_{a_i} , disponibles dans la littérature. Un écart de 0,43 pour $i = 2$, de 0,39 pour $i = 3$ et de 0,36 pour $i = 4$ est observé entre l'ensemble des valeurs de chacun de ces pK_{a_i} pour une force ionique de 1,051 molale soit 1 molaire à 25°C.

La représentation des variations de $pK_{a_i}(I_m) + \Delta z^2 D$ en fonction de la force ionique I_m est une droite de pente $-\Delta\epsilon$, dont l'ordonnée à l'origine permet d'accéder au $pK_{a_i}^0$ à force ionique nulle. Seule deux équipes [03MAJ, 07THA] ont étudié les variations des constantes d'acidité en fonction de la force ionique en milieu $(Na, H)ClO_4$ et 25°C. A partir des valeurs obtenues par Majlesi et al. [03MAJ, 04MAJ] (points verts), il est difficile de réaliser un ajustement linéaire de $pK_{a_i}(I_m) + \Delta z^2 D$ en fonction de la force ionique pour $i = 3$ et $i = 4$. Avec les valeurs de Thakur et al. [07THA] (points rouges), il est possible de tracer une régression linéaire de $pK_{a_i}(I_m) + \Delta z^2 D$ en fonction de la force ionique pour chaque pK_{a_i} . De ce fait, seules les valeurs de Thakur et al. seront utilisées dans la suite de ce travail. Les points correspondant aux valeurs des constantes d'acidité mesurées à des forces ioniques supérieures à 3,5 m n'ont pas été pris en compte lors de l'ajustement par les régressions linéaires puisque la validité du modèle de TIS est limitée à 3,5 m [66GUG].

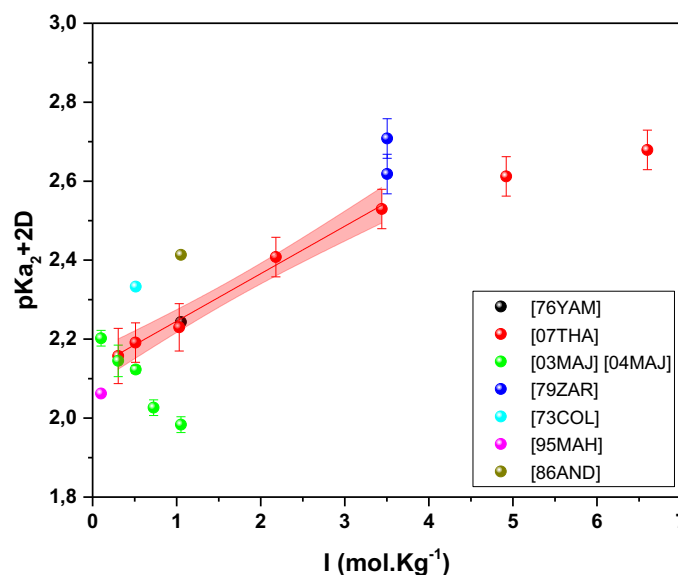


Figure II- 2 : Variation de $[pK_{a_2} + 2D]$ en fonction de la force ionique à 25°C.

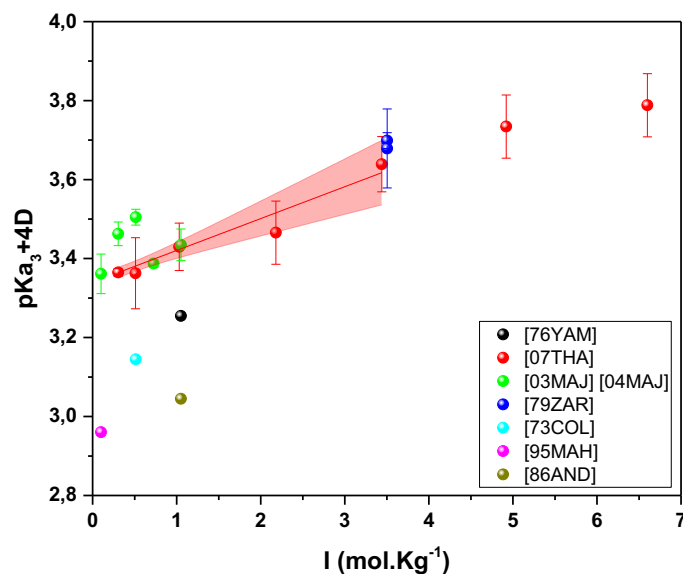


Figure II- 3: Variation de $[pK_{a_3} + 4D]$ en fonction de la force ionique à 25°C.

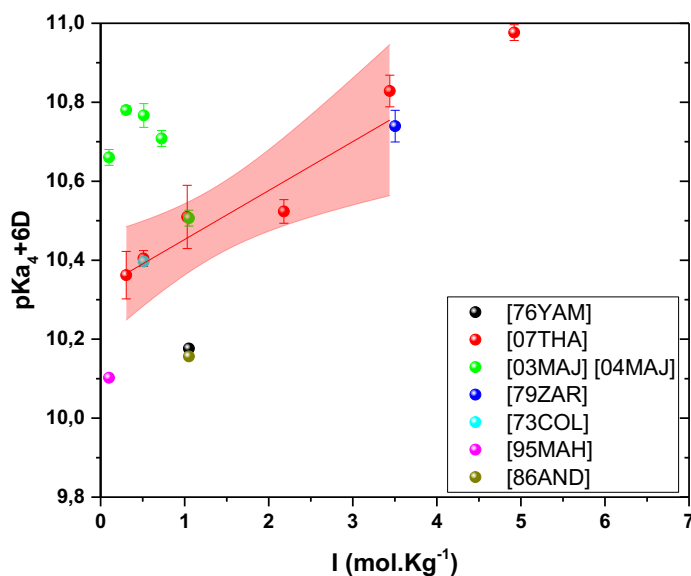


Figure II- 4 : Variation de $[pK_{a_4} + 6D]$ en fonction de la force ionique à 25°C.

Les zones représentées en rouge sur les Figure II- 2 à Figure II- 4 correspondent à l'erreur donnée à 2σ de la régression linéaire de $pK_{a_i}(I_m) + \Delta z^2 D$ en fonction de la force ionique, effectuée à partir des données de Thakur et al. [07THA].

Les tracés des variations des constantes d'acidité en fonction de la force ionique représentés sur les Figure II- 2 à Figure II- 4 ont permis de déterminer les valeurs de $\Delta\epsilon$ associées respectivement à pK_{a_2} , pK_{a_3} et pK_{a_4} , les $pK_{a_i}^0$ ainsi que les pK_{a_i} correspondant à nos conditions expérimentales ($(Na, H)ClO_4$ 1 M et 25°C). Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau II- 3.

Concernant pK_{a1} , seules deux valeurs (1,10 et 1,39) en milieu $(Na, H)ClO_4$ 1 M ont été déterminées par Yamada et al. [76YAM] et Anderegg [86AND]. Une valeur moyenne a été calculée et est utilisée dans la suite de ce travail. Cette valeur moyenne semble en accord avec les valeurs de pK_{a1} de Zare et al. [79ZAR] déterminées à 3 M, même si les valeurs des autres pK_{a_i} sont éloignées.

Tableau II- 3 : Valeurs thermodynamiques associées à chaque équilibre de dissociation de l'acide nitrilotriacétique à 25°C (valeurs calculées à partir des données expérimentales de Thakur et al. [07THA], Yamada et al. [76YAM] et Anderegg [86AND]).

	$\Delta\varepsilon$	$pK_{a_i}^0$	$pK_{a_i} (I = 1,051 m)$
$H_4NTA^+ \rightleftharpoons H_3NTA + H^+$	-	-	$1,25 \pm 0,15$
$H_3NTA \rightleftharpoons H_2NTA^- + H^+$	$-0,12 \pm 0,01$	$2,13 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0,02$
$H_2NTA^- \rightleftharpoons HNTA^{2-} + H^+$	$-0,08 \pm 0,02$	$3,34 \pm 0,01$	$2,60 \pm 0,01$
$HNTA^{2-} \rightleftharpoons NTA^{3-} + H^+$	$-0,12 \pm 0,05$	$10,33 \pm 0,09$	$9,22 \pm 0,01$

L'erreur sur chaque pK_a est donnée à 2σ .

Sur la base des constantes regroupées dans le Tableau II- 3, nous avons construit le diagramme de répartition représenté sur la Figure II- 5. Il apparaît que dans nos conditions expérimentales ($0,6 < pcH < 2,5$) à 25°C, l'espèce H_4NTA^+ est prédominante jusqu'à pcH 1,2 puis la forme H_3NTA devient majoritaire jusqu'à 1,7 et la forme H_2NTA^- jusqu'à pcH 2,6.

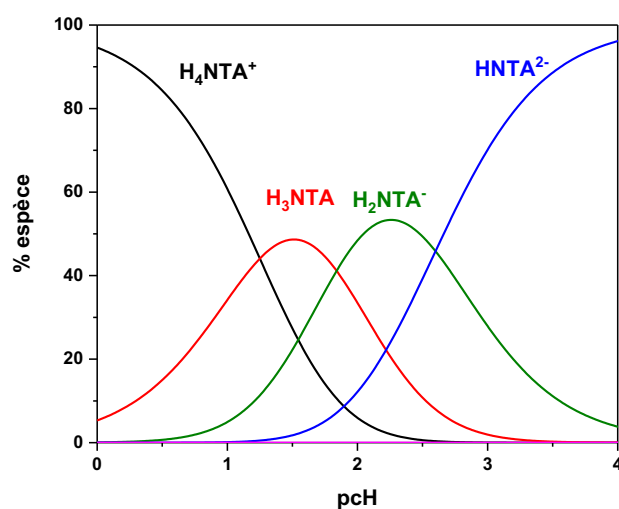


Figure II- 5 : Diagramme de répartition des espèces de l'acide nitrilotriacétique (concentration en NTA totale) dans une solution de force ionique 1,0 M $(Na, H)ClO_4$ à 25°C.

I.1.2.2 Variation des constantes d'acidité avec la température

A partir des valeurs du Tableau II-3 à 25°C, les constantes d'acidité de NTA ont été recalculées pour chaque valeur de température mise en jeu lors de l'étude grâce aux variations d'enthalpie [04SMI] déterminées à I(M)= 1 M regroupées dans le Tableau II- 4 et à la relation II-7.

$$\log_{10}K(T) = \log_{10}K(T_0) + \frac{\Delta H(T_0)}{R \ln(10)} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{II-7}$$

avec T_0 : température de référence $T_0 = 298,15 \text{ K}$

Tableau II- 4 : Variations de l'enthalpie associées à chaque équilibre de dissociation de NTA à 25°C, 1 M (Na,H)ClO₄ issues de la littérature [04SMI] [76YAM] et constantes d'acidité de NTA recalculées pour chaque valeur de température mise en jeu lors de l'étude.

Température (K)	283,15	TIS à 298,15 $pK_{a_i}(m)$	313,15	323,15	333,15	$\Delta H(298,15K)$ (kJ.mol ⁻¹) [04SMI]	$\Delta H(298,15K)$ (kJ.mol ⁻¹) [76YAM]
pK_{a_1}	1,29	1,25 ± 0,15	1,21	1,31	1,33	-4,6	~ 0
pK_{a_2}	1,85	1,84 ± 0,03	1,88	1,85	1,85	-0,8	~ 0
pK_{a_3}	2,60	2,60 ± 0,02	2,58	2,59	2,59	0,4	~ 0
pK_{a_4}	9,00	9,22 ± 0,09	9,02	8,89	8,78	24	25 ± 4

Les valeurs des variations de l'enthalpie associée à chaque équilibre de dissociation issues de la base de données NIST [04SMI] n'ont pas d'erreurs associées.

De plus, on pourrait considérer les valeurs des variations de l'enthalpie associées aux pK_{a_1} , pK_{a_2} et pK_{a_3} , comme étant égales à 0 car les valeurs de ΔH de la référence [04SMI] sont très faibles [04SMI]. Cette considération serait en accord avec les valeurs déterminées par Yamada et al. [76YAM] (Tableau II-4).

II.2 Etude thermodynamique

II.2.1 Courbe de partage et stœchiométrie des complexes

La variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale en acide nitrilotriacétique représentée Figure II- 6, est l'exemple d'une courbe de partage du protactinium. Toutes les courbes de partage obtenues lors de l'étude de la complexation du Pa(V) par différents ligands (NTA, IDA, acide citrique...) ont la même allure. Tout d'abord, un plateau est observé à partir de D_0 , coefficient de distribution obtenu en absence de complexant, représenté arbitrairement à $C_{NTA} = 10^{-8} \text{ M}$. Sur l'exemple présenté Figure II- 6, le plateau s'étend jusqu'à des concentrations d'acide

nitriлотриacétique d'environ 10^{-4} M. L'observation de ce plateau signifie qu'il n'y a pas de molécule de NTA dans le chélate Pa-TTA extrait en phase organique ($\langle l_{org} \rangle = 0$) [67GUI]. Ce plateau est suivi d'une décroissance continue de D avec l'augmentation de la concentration totale en acide nitriлотриacétique, ce qui signifie que progressivement la complexation de Pa(V) par l'acide nitriлотриacétique en phase aqueuse l'emporte sur la formation du chélate en phase organique. L'étude des valeurs de pente $\partial \log D / \partial \log C_{NTA}$ permet de déduire le nombre moyen de ligands par atome de Pa dans le complexe majoritaire en phase aqueuse conformément à l'équation I.11 (cf. § I.1.2).

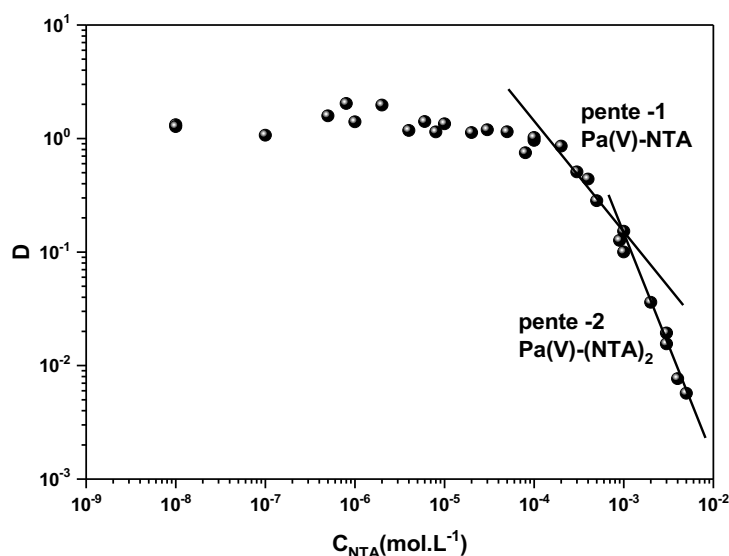


Figure II- 6 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide nitriлотриacétique ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M, $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M, $I(M) = 1$ M (Na, H)ClO $_4$), $pH = 1$ et $T = 25^\circ C$)

Sur la Figure II- 6, une pente de -1 succédant au plateau est observée, ce qui indique la formation d'un complexe (1:1) pour 1.10^{-4} M $< C_{NTA} < 1.10^{-3}$ M. Une pente de -2 est ensuite observée pour 1.10^{-3} M $< C_{NTA} < 5.10^{-3}$ correspondant à la formation d'un complexe (1:2) en accord avec les données de Leguay [12LEG]. Des complexes de stœchiométrie maximale (1:2) ont également été observés avec des actinides trivalents (Cm^{3+}) [68EBE], ($Pu^{3+}, Am^{3+}, Cm^{3+}$) [71MOS], (Am^{3+}, Cm^{3+}) [71SHA] et tétravalents (Np^{4+}) [71EBE], ($Th^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}$) [08BON], alors que la stœchiométrie maximale relevée pour les actinides pentavalents (NpO_2^+, PuO_2^+) [70EBE], (NpO_2^+) [83INO, 90NIT, 90RIZ], (PuO_2^+) [95ALM] et hexavalents (UO_2^{2+}) [61STA, 06DES] est égale à 1.

II.2.2 Détermination de la charge moyenne des complexes

La charge moyenne des complexes formés en phase aqueuse peut être déduite des variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale en acide nitrilotriacétique à plusieurs pcH (Figure II-6) (Equation I.13). Dans ce travail, les variations ont été établies pour 4 valeurs de pcH : 0,6 ; 1,0 ; 2,0 et 2,5. Cette étude a été réalisée en maintenant constante la force ionique de la phase aqueuse à 1 M (Na,H)ClO₄, la concentration de TTA en phase organique à 5.10⁻² M et la température à 25°C.

Les valeurs de D ont été représentées en fonction de la concentration de la forme non dissociée de NTA à l'équilibre : H₃NTA (Figure II- 7). Les valeurs de la concentration à l'équilibre ([H₃NTA]) ont été calculées à partir de l'équation II-8.

$$[H_3NTA] = \frac{C_{NTA}}{\alpha_{H_3NTA}} \quad \text{II-8}$$

Le facteur α_{H_3NTA} , qui représente l'inverse de la fraction molaire de l'espèce H₃NTA est obtenu selon l'équation II-9 :

$$\alpha_{H_3NTA} = \frac{[H^+]}{Ka_1} + 1 + Ka_2[H^+]^{-1} + Ka_2Ka_3[H^+]^{-2} + Ka_2Ka_3Ka_4[H^+]^{-3} \quad \text{II-9}$$

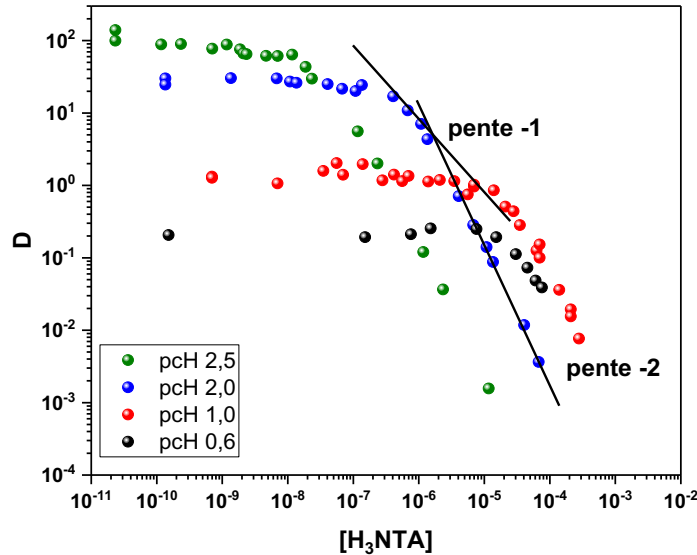


Figure II- 7 : Variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de [H₃NTA] à plusieurs acidités ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M; $I(M) = 1$ M (Na, H)ClO₄ ; $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M).

Comme le montre la Figure II- 7, l'allure des courbes de variations des coefficients de distribution D est conservée quelle que soit la valeur du pcH. On remarque qu'en l'absence de complexant, la valeur

du coefficient de distribution D_0 de Pa(V) augmente avec le pcH. En effet, les valeurs de D_0 varient d'environ trois ordres de grandeur entre les deux extrêmes de pcH ($D \approx 10^2$ à pcH = 2,5 et $D \approx 10^{-1}$ à pcH = 0,6). Ce phénomène a déjà été observé lors d'étude précédentes [10MEN, 12LEG].

Par ailleurs, Jaussaud [03JAU] a démontré qu'il n'y a pas d'effet du pH dans la zone étudiée pour le partage de l'extractant seul. Cette variation de D serait donc liée à la spéciation du protactinium. En milieu non complexant [68GUI, 03TRU], on observe que lorsque le pH augmente, la deuxième forme hydrolysée du protactinium $PaO(OH)_2^+$ est favorisée (Tableau II- 5). Cette espèce pourrait présenter une plus grande affinité pour la TTA par rapport à la forme $PaO(OH)^{2+}$. De plus, d'après les travaux de Guillaumont [66GUI] et de Jaussaud [03JAU], le nombre moyen de molécules de TTA par atome de Pa dans le chélate en phase organique augmente avec l'acidité de la phase aqueuse.

Tableau II- 5 : Pourcentage des deux premières formes hydrolysées du protactinium en fonction du pcH.

pcH	% $PaO(OH)^{2+}$	% $PaO(OH)_2^+$	D_0
0,6	93	7	0,2
1,0	83	17	1,4
2,0	33	67	26,0
2,5	14	86	81,5

Les plateaux sont suivis de segments linéaires : on observe une pente -1 pour toutes les valeurs de pcH ; le complexe (1:2) n'est observé que pour pcH ≥ 1 . Les valeurs de D décroissent d'autant plus vite avec la concentration en $[H_3NTA]$ que le pcH est élevé. Par exemple, à $[H_3NTA] \approx 10^{-6}M$, le complexe (1:2), est majoritaire à pcH = 2,5 ; le complexe (1:1), prédomine à pcH 2,0 alors que la forme de Pa(V) non complexée est toujours prépondérante à pcH = 1,0 et pcH = 0,6.

Comme vu au paragraphe I.1.2, en adoptant le formalisme de Rydberg [54RYD], l'étude de la variation de $\log D$ en fonction de $\log[H^+]$ permet d'accéder à la charge moyenne des complexes formés en phase aqueuse (Equation I.13). Cette représentation est tracée pour une concentration fixe d'une forme libre du ligand et pour une stoechiométrie donnée : ion non complexé, complexes (1:1) et (1:2). Dans notre cas, les variations de $\log D$ en fonction de $\log[H^+]$ ont été représentées pour 5 concentrations de H_3NTA ($2 \cdot 10^{-5} M$; $3 \cdot 10^{-6} M$; $5 \cdot 10^{-7} M$; $3 \cdot 10^{-8} M$ et $0 M$) (Figure II- 8) afin de prendre en compte l'ensemble des complexes présents en solution dans nos conditions expérimentales.

En utilisant le formalisme de Rydberg, les complexes d'ordre 1 s'écrivent $Pa(H_3NTA)H_{-y}$ et les complexes d'ordre 2 $Pa(H_3NTA)_2H_{-y}$. Dans cette notation, y désigne le nombre d'hydroxyle lorsque $y > 0$ et le nombre de protons lorsque $y < 0$. Dans le cas présent, la concentration maintenue constante est celle de l'espèce libre non dissociée H_3NTA . De ce fait, les pentes des parties linéaires de la Figure II- 8 sont égales à $\bar{y} - N$, avec N le degré d'oxydation de $Pa(V)$ et \bar{y} le nombre moyen d'hydroxyles ($y > 0$) ou de protons ($y < 0$). La charge moyenne de chaque complexe majoritaire peut donc être estimée par la relation $5 - \bar{y}$, ce qui correspond à l'opposé de la pente.

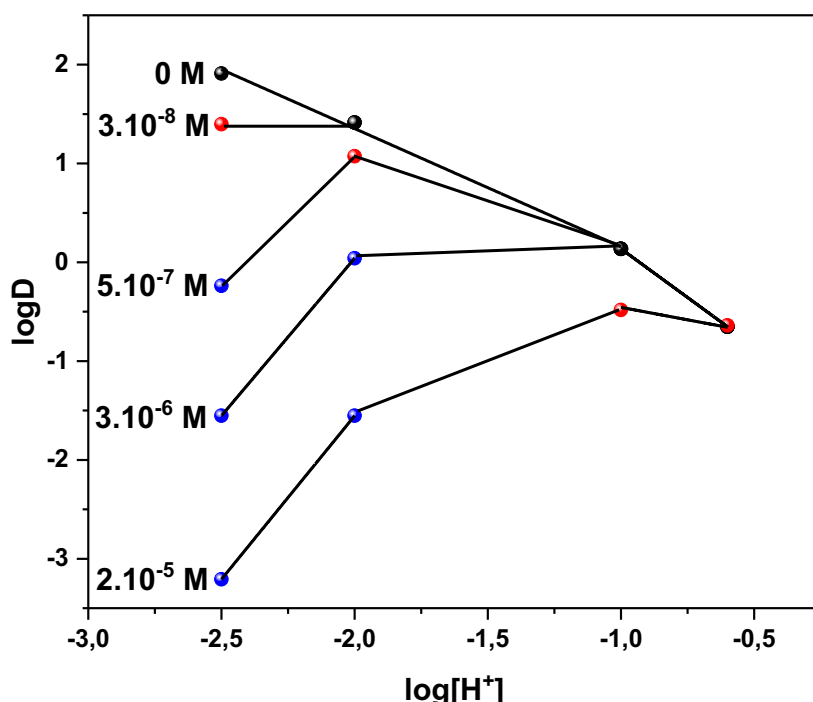


Figure II- 8 : Variations des logarithmes des coefficients de distribution de $Pa(V)$ en fonction de la concentration de protons libres pour 5 valeurs de concentrations de

H_3NTA à l'équilibre ($2.10^{-5} M$; $3.10^{-6} M$; $5.10^{-7} M$; $3.10^{-8} M$ et $0 M$) Complexe (1:0) en noir ; (1:1) en rouge et (1:2) en bleu. ($I(M) = 1 M (Na, H)ClO_4$) ; $C_{TTA} = 5.10^{-2} M$ et $T = 25^\circ C$)

Sur la Figure II- 8, les points ont été représentés en noir lorsqu'une forme de $Pa(V)$ non complexé est majoritaire ($PaO(OH)^{2+}$ ou $PaO(OH)_2^+$). Quand les complexes (1:1) et (1:2) sont prédominants, les points ont respectivement été présentés en rouge et bleu.

Les valeurs des pentes obtenues aux concentrations de H_3NTA correspondantes au plateau (points noirs) observé sur les courbes d'extraction, varient de -1,2 pour les pH les plus élevés à -2,0 lorsque l'acidité augmente. La pente -2 correspond, selon le formalisme de Rydberg, à PaH_{-3} , c'est-à-dire à l'espèce $PaO(OH)_3^{2+}$, équivalente à $PaO(OH)_2^+$. Ces valeurs sont en accord avec la spéciation de

Pa(V) en milieu non complexant [68GUI, 03TRU] : l'espèce $PaO(OH)^{2+}$ est prépondérante aux acidités élevées puis s'hydrolyse pour former $PaO(OH)_2^+$ lorsque le pcH augmente.

En ce qui concerne le complexe (1:1), il est difficile de trouver une concentration en H_3NTA pour que ce complexe soit majoritaire à plusieurs pcH. De ce fait, une régression linéaire permettant de déterminer la charge du complexe (1:1) a pu être réalisée mais seulement à partir de deux points (points rouges). La valeur de la pente est de -0,4, ce qui pourrait indiquer la contribution d'une espèce de charge nulle $Pa(H_3NTA)H_{-5}$ pouvant correspondre au complexe $PaO(NTA)$. En effet, selon le formalisme de Rydberg, H_{-2} représente O^{2-} .

Pour pcH = 1 ; 2 et 2,5, le complexe (1:2) est très rapidement formé. Des régressions linéaires ont pu être réalisées pour plusieurs concentrations en H_3NTA . Les valeurs des pentes sont proches de 3 ce qui indique la prédominance d'un complexe de charge -3 $Pa(H_3NTA)_2H_{-2}$ pouvant correspondre au complexe $PaO(NTA)_2^{3-}$.

Ces résultats sont en très bon accord avec les travaux de S. Leguay [12LEG] réalisés en milieu $(Na,H)ClO_4$ 3M. Toutefois, une étude par EC-ICP-MS a été réalisée afin de valider la charge du complexe Pa-(NTA) de stœchiométrie maximale.

II.2.3 Validation de la charge par EC-ICP-MS

L'objectif est de comparer la mobilité du complexe (1:2) formé par le protactinium (V) en présence de NTA avec les mobilités de complexes An-NTA de charges connues. Dans nos conditions expérimentales, $Pu(IV)$ et $Am(III)$ forment des complexes de stœchiométrie maximale respectivement de charge -2 ($Pu^{IV}(NTA)_2^{2-}$) [08BON] et -3 ($Am^{III}(NTA)_2^{3-}$) [71MOS]. De plus, ces actinides ont été choisis car leur taille est proche de celle du protactinium.

La préparation des échantillons et les conditions d'analyses sont décrites dans la partie I.1.4. Le Tableau II- 6 rappelle la composition des échantillons.

Tableau II- 6 : Compositions des échantillons An-NTA étudiés par EC-ICP-MS

Echantillon 1 (électrophorogrammes rouge, bleu et noir)	Echantillon 2 (électrophorogramme gris)
$C_{NTA} = 3.10^{-3} M$ $C_{Pa(V)} \approx 10^{-10} M$ $C_{Pu(III)} = 10^{-8} M$ $C_{Am(III)} = 5.10^{-7} M$	$C_{NTA} = 3.10^{-3} M$ $C_{Pa(V)} \approx 10^{-10} M$ $C_{Pu(III)} = 5.10^{-7} M$

Les solutions stock de ^{239}Pu étant anciennes et les potentiels associés aux différents couples d'oxydo-réduction du plutonium étant très proches (Figure II- 9), plusieurs états d'oxydation sont susceptibles d'être présents dans la même solution [06CLA]. La Figure II- 10 illustre le diagramme de répartition des différents états d'oxydation du plutonium(IV). Ainsi, une solution initialement pure de Pu(IV) en milieu acide 1 M renferme à l'équilibre, une proportion non négligeable de Pu(III) et Pu(VI). Ce phénomène d'instabilité résulte de réactions de dismutation de Pu(IV) (Equation II-10) :

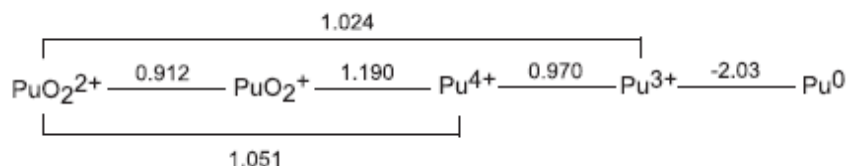
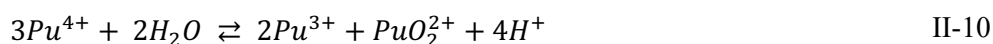


Figure II- 9 : Potentiels standards des couples du plutonium en milieu HClO_4 1 M, à 25°C (potentiel de référence = potentiel de l'électrode normal à hydrogène) [06MOR]

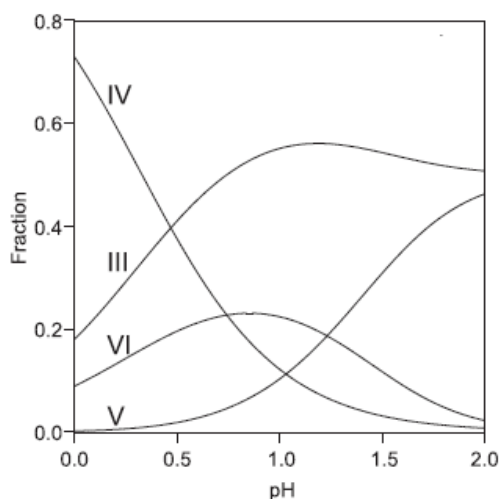


Figure II- 10 : Diagramme de distribution des différents états d'oxydation du plutonium(IV) dans une solution $(Na, H)ClO_4$ en fonction du pH [06CLA].

La Figure II- 11 représente les électrophorégrammes en termes de mobilité pour les complexes Am(III), Pu(III), Pu(IV) et Pa(V) avec l'acide nitrilotriacétique. La concentration en protactinium étant très faible ($\sim 10^{-10}$ M) par rapport aux autres actinides ($\sim 10^{-7}$ - 10^{-8} M), le signal associé est peu intense et bruyé. Pour ne pas surcharger la Figure II- 11, seuls les électrophorégrammes les plus pertinents ont été représentés.

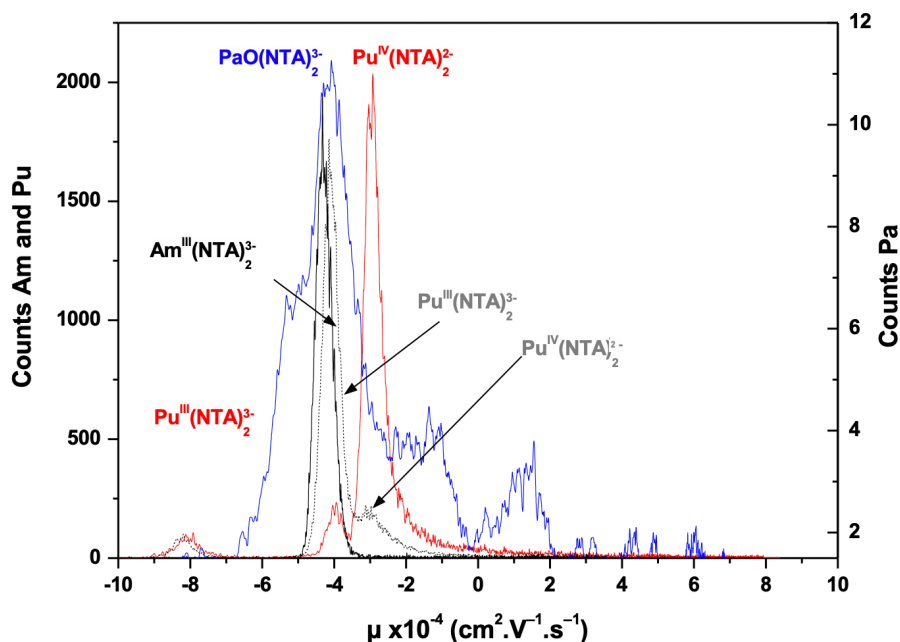


Figure II- 11 : Mobilités électrophorétiques des complexes d'Am(III), Pu(III), Pu(IV) et Pa(V) avec l'acide nitrilotriacétique en milieu $(Na, H)ClO_4$ 1 M

Comme vu au paragraphe I.1.1.2, l'électrophorèse capillaire est une technique qui permet de séparer des espèces chargées en fonction de leur rapport charge/taille. Pour des espèces de taille similaire, on s'attend à ce que les espèces les plus chargées aient une plus grande mobilité. Sur

l'électrophorogramme rouge correspondant aux espèces de plutonium présentes dans l'échantillon 1, le signal le moins intense est attribué à l'espèce $Pu^{III}(NTA)_2^{3-}$ et le plus intense à l'espèce $Pu^{IV}(NTA)_2^{2-}$. Sur l'électrophérogramme gris correspondant aux espèces de plutonium présentes dans l'échantillon 2, où du plutonium a été ajouté à la solution de Pa(V) dans de l'acide chlorhydrique concentré, les espèces à l'état d'oxydation +4 sont progressivement remplacées par les espèces à l'état d'oxydation +3. L'instabilité de Pu(IV) pourrait être due au processus de dismutation (Equation II-10) et/ou des réactions chimiques induits par la succession d'évaporation/reprise de la solution de Pu(IV). Il se pourrait aussi que l'espèce Pu^{IV} soit réduite en Pu^{III} par l'acide nitrilotriacétique. En effet, Shilov et al. [17SHI] ont déjà observé la réduction de Np(VI) à Np(V) par l'acide iminodiacétique.

La mobilité électrophorétique du complexe $Pu^{IV}(NTA)_2^{2-}$ déterminée dans ce travail est égale à $-2,89.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue à pH = 1,4 et I(M) = 0,1 M par Bonin et al. ($-2,42.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) [16BON]. Les mobilités électrophorétiques pour les complexes de charge -3 $Pu^{III}(NTA)_2^{3-}$ et $Am^{III}(NTA)_2^{3-}$ sont respectivement $-4,28.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $-3,94.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. On observe que les mobilités électrophorétiques des complexes de même charge (-3) sont très proches. De plus pour un nombre de coordination (NC) identique (de 6), les ions Am^{3+} et Pu^{3+} ont des rayons ioniques comparables, de 0,975 et 1,00 Å respectivement [76SHA] (Tableau II- 7). Si l'on compare le rayon ionique de Pu^{3+} et Pu^{4+} (pour NC = 6), on remarque que $r_{Pu^{3+}} = 1,00 \text{ Å} > r_{Pu^{4+}} = 0,86 \text{ Å}$ [76SHA]. Donc si la mobilité des complexes dépendait uniquement de leur taille, on observerait $\mu_{(Pu^{IV}(NTA)_2^{2-})} > \mu_{(Pu^{III}(NTA)_2^{3-})}$ en valeur absolue, ce qui n'est pas le cas. Dans le cas présent, l'effet de la charge l'emporte donc sur la taille du complexe. Par suite, même si l'ion PaO^{3+} est légèrement plus volumineux que Am^{3+} et Pu^{3+} , la valeur de mobilité du complexe $Pa - (NTA)_2$ ($-4,16.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) étant du même ordre de grandeur que celle du complexe $Am^{III}(NTA)_2^{3-}$, nous pouvons conclure que la charge du complexe de stœchiométrie maximale ($Pa^V - NTA_2$) est -3. Le complexe le plus probable serait donc $PaO(NTA)_2^{3-}$.

Tableau II- 7 : Rayons ioniques des ions actinides étudiés, charges et mobilités électrophorétiques des complexes (1 :2) ((Na,H)ClO₄) 1 M, 25°C).

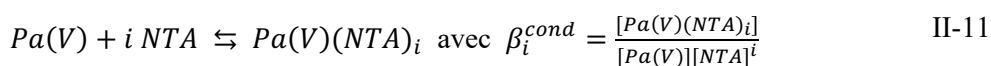
Ions	Rayon ionique pour un NC=6 (Å) [76SHA]	Espèces	Charge du complexe (1 :2)	Mobilités électrophorétiques ($\mu \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Am^{3+}	0,975	$Am^{III}(NTA)_2^{3-}$	- 3	- 4,28
Pu^{3+}	1,00	$Pu^{III}(NTA)_2^{3-}$	- 3	- 3,94
Pu^{4+}	0,86	$Pu^{IV}(NTA)_2^{2-}$	- 2	- 2,89
Pa^{5+}	0,78	$PaO(NTA)_2^{3-}$	- 3	- 4,16
PaO^{3+}	1,03*	-	-	-

*rayon ionique issu de [13MEN]

II.2.4 Détermination des constantes de complexation

La détermination des constantes de complexation à partir des données d'extraction liquide-liquide nécessite deux étapes.

La première étape est la détermination des constantes conditionnelles β_i^{cond} relatives à l'équilibre II-11 suivant :



Avec NTA: ligand sans forme spécifique

La détermination des constantes conditionnelles fait intervenir la concentration totale en ligand. Les valeurs de β_i^{cond} sont déduites des variations de $\left(\frac{D_0}{D} - 1\right)$ en fonction de la concentration de ligand, et par leur ajustement par un polynôme, dont l'ordre s'identifie à la stœchiométrie maximale des complexes formés.

Dans le cas de l'acide nitrilotriacétique présenté Figure II- 12a, l'ajustement est réalisé avec un polynôme d'ordre 2 par l'expression II-12.

$$\left(\frac{D_0}{D} - 1\right) = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} (\beta_1^{cond} C_{NTA} + \beta_2^{cond} (C_{NTA})^2) \quad \text{II-12}$$

Le facteur $\frac{[H^+]}{[H^+] + K_2}$ permet de tenir compte de la constante d'hydrolyse K_2 de $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$. Les valeurs de K_2 dans nos conditions expérimentales ont été recalculées en unité molaire à partir des données en unités molale de C. Jaussaud [03JAU] et sont regroupées le Tableau II- 8. Les valeurs des constantes d'hydrolyse K_2 à 40°C ont été déterminées par interpolation.

Tableau II- 8 : Constante d'hydrolyse de Pa(V) K_2 (unités molales et molaire) en milieu NaClO_4 (I(M) = 1,0 M) [03JAU]

T (°C)	facteur p de conversion molale- molaire	Molale (m)	Molaire (M)
		$\log K_{2(m)}$	$\log K_{2(M)}$
10	1,046	$-1,84 \pm 0,30$	$-1,86 \pm 0,30$
25	1,052	$-1,70 \pm 0,20$	$-1,72 \pm 0,20$
40	1,058	$-1,60 \pm 0,40$	$-1,62 \pm 0,40$
50	1,063	$-1,54 \pm 0,60$	$-1,57 \pm 0,60$
60	1,069	$-1,48 \pm 0,35$	$-1,51 \pm 0,35$

Pour les conditions expérimentales ne permettant d'observer que le complexe (1 :1), le terme $\beta_2^{cond} (C_{NTA})^2$ est supprimé et les points expérimentaux sont ajustés par une régression linéaire comme présenté sur la Figure II- 12b.

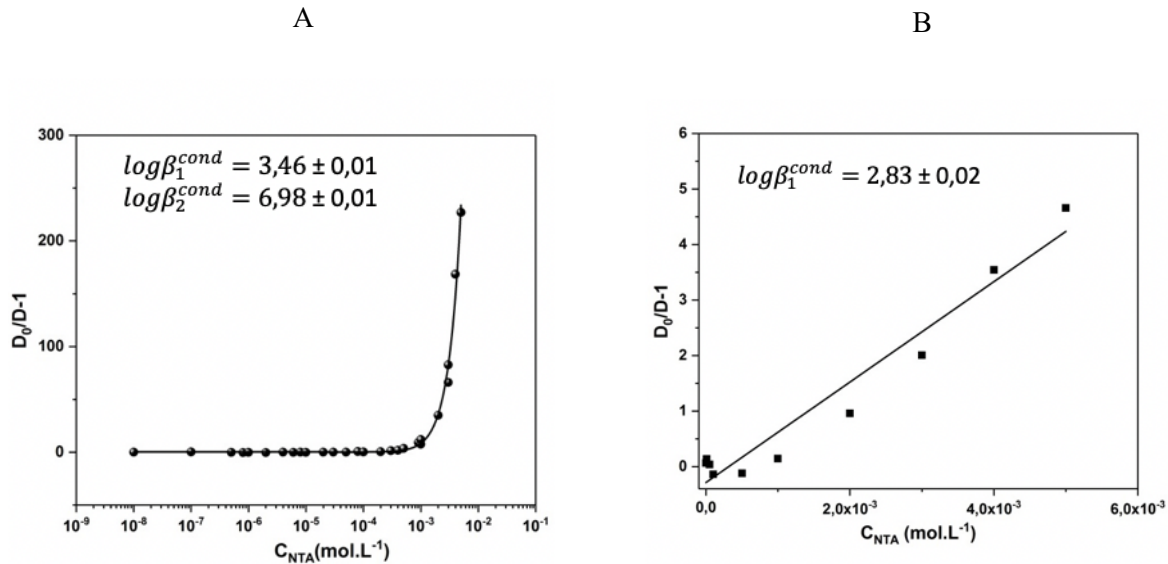


Figure II- 12 : Variation de $\frac{D_0}{D} - 1$ de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA $C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M ; I(M) = 1 M (Na,H)ClO₄ ; $C_{\text{TTA}} = 5.10^{-2}$ M (a) pcH = 1 (b) pcH = 0,6

La deuxième étape est la détermination des constantes apparentes β_1^{app} , qui fait intervenir la concentration d'une des espèces libres du ligand. Afin de comparer les valeurs de constantes de complexation déterminées dans ce travail avec les valeurs de la littérature, nous avons choisi d'exprimer les constantes apparentes en fonction de la forme NTA^{3-} , même si celle-ci est largement minoritaire. Ainsi, les constantes de complexation ont été calculées à partir des relations suivantes :

$$\beta_1^{app} = \alpha_{NTA^{3-}} \times \beta_1^{cond} \quad \text{II-13}$$

$$\beta_2^{app} = \alpha_{NTA^{3-}}^2 \times \beta_2^{cond} \quad \text{II-14}$$

Avec $\alpha_{NTA^{3-}}$ défini selon l'équation II-15 :

$$\begin{aligned} \alpha_{NTA^{3-}} &= \frac{C_{NTA}}{[NTA^{3-}]} \\ &= 1 + 10^{pK_{a1}}[H^+] + 10^{pK_{a1}+pK_{a2}}[H^+]^2 + 10^{pK_{a1}+pK_{a2}+pK_{a3}}[H^+]^3 \\ &\quad + 10^{pK_{a1}+pK_{a2}+pK_{a3}+pK_{a4}}[H^+]^4 \end{aligned} \quad \text{II-15}$$

II.2.4.1 Influence du pH sur la complexation de Pa(V)

Pour chacun des pcH étudiés, les variations du coefficient de distribution de Pa(V) en fonction de la concentration totale en acide nitrilotriacétique ont été ajustées grâce à la relation II-12 afin d'obtenir les constantes de formation conditionnelles. Les constantes de complexation β_1^{app} et β_2^{app} ont ensuite été calculées à partir des relations II-13 et II-14. Ces résultats ont été répertoriés dans le Tableau II- 9.

Tableau II- 9 : Valeurs des constantes de formation conditionnelles et apparentes pour le système Pa(V)-NTA à différentes valeurs de pcH ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M; $I(M) = 1$ M (Na,H)ClO₄ ; T= 25°C et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)

pcH	$\log \beta_1^{cond}$	$\log \beta_2^{cond}$	$\log \alpha_{NTA^{3-}}$	$\log \beta_1^{app}$	$\log \beta_2^{app}$
0,6	$2,83 \pm 0,02$	-	$12,60 \pm 0,16$	$15,43 \pm 0,16$	-
1,0	$3,46 \pm 0,01$	$6,98 \pm 0,01$	$11,13 \pm 0,12$	$14,59 \pm 0,12$	$29,24 \pm 0,17$
2,0	$6,37 \pm 0,01$	$11,73 \pm 0,02$	$8,14 \pm 0,09$	$14,51 \pm 0,09$	$28,01 \pm 0,09$
2,5	$7,87 \pm 0,01$	$14,56 \pm 0,17$	$7,13 \pm 0,09$	$15,00 \pm 0,09$	$28,82 \pm 0,20$

L'erreur sur chaque valeur est donnée avec un intervalle de 95 %.

Malgré un domaine étroit de pcH mis en jeu, une augmentation de pcH semble favoriser la formation des complexes. Ce constat a également été observé par Leguay en milieu $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ 3M [12LEG].

II.2.4.2 Influence de la température sur la complexation de Pa(V)

Les variations du coefficient de distribution D de Pa(V) ont été établies à plusieurs températures (10, 25, 40, 50 et 60°C) et sont représentées sur la Figure II- 13. Pour réaliser cette étude, la force ionique de la phase aqueuse a été fixée à 1M $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$ et le pcH à 1. Quelle que soit la température d'étude, l'allure de la courbe des variations logarithmiques de D avec la concentration d'acide nitrilotriacétique est identique et des complexes de stœchiométrie maximale égale à 2 sont formés en phase aqueuse. On observe que lorsque la température augmente, la valeur du coefficient de distribution de Pa(V) diminue. En effet, un écart de plus de 2 ordres de grandeurs entre les valeurs de D_0 s'observe entre 10 et 60°C. Ceci a déjà été observé lors de la complexation de Pa(V) avec les ions sulfate [07DIG], oxalate [10MEN], DTPA [10MEN], hydroxyle [03JAU] et citrique [12LEG].

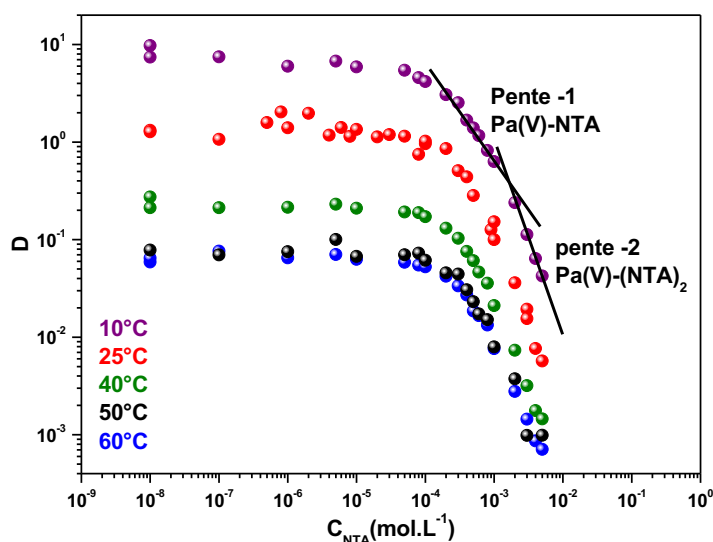


Figure II- 13: Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale de NTA à différentes températures ($C_{\text{Pa(V)}} \leq 10^{-10}$ M; $I(\text{M}) = 1$ M $(\text{Na}, \text{H})\text{ClO}_4$; pcH = 1)

Dans le système étudié ici, on remarque que quelle que soit la température, la complexation de Pa(V) par l'acide nitrilotriacétique commence à des concentrations totales en ligand proches de 2.10^{-4} M. Puis, la complexation de Pa(V) par un deuxième ligand se produit à des concentrations totales en NTA plus faibles pour les températures les plus élevées. (vers 8.10^{-4} M à 60°C et 50°C, 9.10^{-4} M à 40°C, 1.10^{-3} M à 25°C et $1.5.10^{-3}$ M à 10°C).

Les valeurs expérimentales présentées sur la Figure II- 13 ont été ajustées grâce à la relation II-12 afin d'obtenir les constantes de formation conditionnelles (β_i^{cond}). Les constantes de formation

apparentes ($\log\beta_i^{app}$) ont ensuite été calculées grâce aux relations II-13 et II-14 en utilisant les valeurs des constantes d'acidité regroupées dans le Tableau II- 4 et les valeurs de $\alpha_{NTA^{3-}}$ répertoriées dans le Tableau II- 10.

Tableau II- 10 : Valeurs des constantes de formation conditionnelles et apparentes pour le système Pa(V)-NTA à différentes températures ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M; $I(M) = 1$ M (Na,H)ClO₄ ; pcH = 1 et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)

T (°C)	$\log\beta_1^{cond}$	$\log\beta_2^{cond}$	$\log\alpha_{NTA^{3-}}$	$\log\beta_1^{app}$	$\log\beta_2^{app}$
10	3,68 ± 0,01	7,02 ± 0,01	10,94 ± 0,12	14,62 ± 0,12	28,90 ± 0,17
25	3,46 ± 0,01	6,98 ± 0,01	11,13 ± 0,12	14,59 ± 0,12	29,24 ± 0,17
40	3,39 ± 0,01	6,89 ± 0,01	10,92 ± 0,12	14,31 ± 0,12	28,73 ± 0,17
50	3,33 ± 0,02	6,69 ± 0,03	10,83 ± 0,12	14,16 ± 0,12	28,35 ± 0,17
60	3,34 ± 0,01	6,82 ± 0,01	10,74 ± 0,12	14,08 ± 0, 12	28,30 ± 0,17

L'erreur sur chaque valeur est donnée avec un intervalle de 95 %.

II.2.5 Détermination des grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques ont été déterminées à partir des constantes de complexation déterminées aux différentes températures, regroupées dans le Tableau II- 10. Les variations de $\log\beta_1^{app}$ et $\log\beta_2^{app}$ sont représentées sur les Figure II- 14 et Figure II- 15 en fonction de $1/T$ en accord avec la loi de Van't Hoff simplifiée (relation II-16).

$$\log\beta = -\frac{\Delta H(T)}{RT\ln 10} + \frac{\Delta S(T)}{R\ln 10} \quad \text{II-16}$$

où : R est la constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$) et T la température

Les variations linéaires observées (dans la limite des barres d'erreur) permettent de déterminer les variations moyennes d'enthalpie et d'entropie dans le 10-60°C.

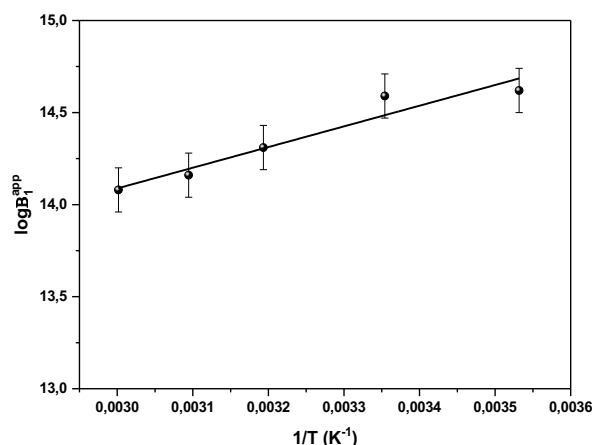


Figure II- 14: Variation de $\log\beta_1^{app}$ en fonction de $1/T$ pour une force ionique de 1 M $(Na, H)ClO_4$, $pcH = 1$

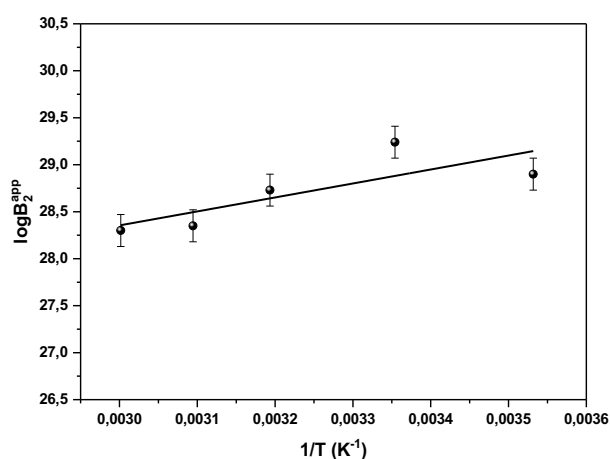


Figure II- 15: Variation de $\log\beta_2^{app}$ en fonction de $1/T$ pour une force ionique de 1 M $(Na, H)ClO_4$, $pcH = 1$

Pour s'affranchir de la contribution impliquant la sphère de solvation de l'anion nitrilotriacétate, les grandeurs thermodynamiques associées aux réactions successives de complexation de Pa(V) ont été regroupées dans le Tableau II-11, avec celle relative à la constante cumulée β_2^{app} . Les détails pour les calculs d'erreurs sont expliqués en Annexe C. Les équilibres de complexation successifs se caractérisent par des variations d'enthalpie et d'entropie équivalentes : de l'ordre de -20 kJ.mol^{-1} et $200 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ respectivement, c'est-à-dire des réactions exothermiques avec une forte contribution entropique. Cependant, la nature des perturbations subies par les complexes est différente. La formation du complexe (1:1) s'accompagne de la rupture de liaison Pa-hydroxyle et de

molécules d'eau d'hydratation en sphère interne pour conduire au complexe neutre PaO(NTA) . Pour la formation du complexe (1:2), seules sont libérées des molécules d'eau en sphère interne pour conduire au complexe fortement chargé PaO(NTA)_2^{3-} . Pour les deux réactions, l'énergie libérée par la formation des chélates l'emporte sur l'énergie nécessaire à la « désolvatation » des réactifs, à la rupture de Pa-OH et à la restructuration du solvant autour des complexes.

La variation d'entropie est généralement corrélée à l'organisation des molécules d'eau autour du cation et des complexes [73AHR]. La rupture de cette structure lors de la complexation entraîne en effet une augmentation d'entropie. Cette augmentation serait moindre pour le second équilibre : la charge plus faible portée par le Pa et la neutralité du complexe (1:1) sont vraisemblablement défavorables à une forte structuration de la sphère d'hydratation. L'obtention de variations d'entropie similaires pour les deux équilibres pourrait s'expliquer par la réorganisation de la sphère de solvation autour du complexe (1:2) fortement chargé. La perte d'entropie due à la formation des chélates serait donc inférieure au gain généré par les processus de « désolvatation-resolvatation ».

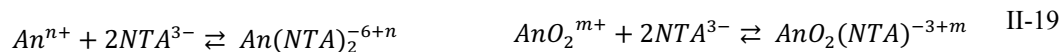
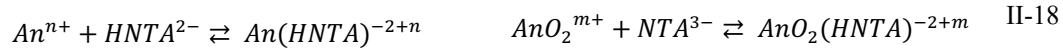
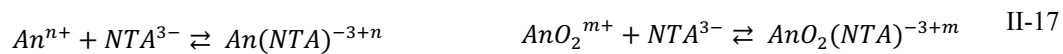
Tableau II- 11 : Grandeurs thermodynamiques associées à la formation des complexes Pa(V)-NTA à $I(M) = 1 \text{ M (Na, H)ClO}_4$.

		$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$
$K_1^{app} = \beta_1^{app}$	$\text{PaO(OH)}^{2+} + \text{NTA}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PaO(NTA)} + \text{H}_2\text{O}$	-82 ± 23	-22 ± 7	201 ± 22
K_2^{app}	$\text{PaO(NTA)} + \text{NTA}^{3-} \rightleftharpoons \text{PaO(NTA)}_2^{3-}$	-81 ± 107	-7 ± 32	247 ± 102
β_2^{app}	$\text{PaO(OH)}^{2+} + 2\text{NTA}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PaO(NTA)}_2^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-163 ± 84	-29 ± 25	448 ± 80

En comparant les grandeurs thermodynamiques relatives à la formation des complexes Pa(V)-ligand (ligand = acide oxalique [10MEN], acide citrique [12LEG], NTA, DTPA [10MEN]), on remarque que le pouvoir complexant des différents ligands varie selon l'ordre : $\text{DTPA} > \text{NTA} > \text{acide oxalique} \sim \text{acide citrique}$. L'effet chélate dépend du ligand. En effet, de par ses 5 fonctions carboxyliques et ses 3 fonctions amines, le DTPA forme une « cage » autour de l'atome de Pa. De par leur plus petite taille, l'acide oxalique et l'acide citrique « piègent » moins l'atome de Pa.

II.2.6 Comparaison avec la littérature

Les constantes de complexation d'autres actinides par l'acide nitrilotriacétique sont disponibles dans la littérature et sont répertoriées dans le Tableau II- 12. Les constantes de formation $\beta_{1,0}^{app}$, $\beta_{1,1}^{app}$ et $\beta_{2,0}^{app}$ correspondent respectivement aux équilibres II-17, II-18 et II-19 :



n = 3 ou 4

m = 1 ou 2

avec : n et m, les charges de l'ion métallique impliqué dans le complexe.

Tableau II- 12 : Valeurs des constantes apparentes de complexation d'actinides à différents degrés d'oxydation par l'acide nitrilotriacétique issues de la littérature et celles issues de ce travail.

	actinides	$\log\beta_{1,0}^{app}$	$\log\beta_{1,1}^{app}$	$\log\beta_{2,0}^{app}$	pCH	milieu	réf
Trivalents	Pu ³⁺	13,33	---	22,39	1,0 – 2,70	1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71MOS]
		10,26 ± 0,03	---	---	?	1 M KCl	[78MER]
	Am ³⁺	13,6	---	22,74	1,0 – 2,7	1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71MOS]
		11,55	---	19,52	1 - 11,0	0,1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71SHA]
		10,48 ± 0,09	---	---	3,60	6,60 m (Na,H)ClO ₄	[06MAT]
	Cm ³⁺	13,66	---	22,8	1 – 2,70	1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71MOS]
		11,52	---	19,57	1,0 – 11	0,1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[71SHA]
11,80 ± 0.01		---	20.58 ± 0.03	?	0,1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[68EBE]	
10,82 ± 0,08		---	---	3,60	6,60 m (Na,H)ClO ₄	[06MAT]	
Tétravalents	Th ⁴⁺	12,4	---	---	2,4 – 9,5	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[58COU]
		14,6 ± 0,3	---	26,3 ± 0,8	0	1 M HNO ₃	[09BON]
	U ⁴⁺	15,6 ± 0,3	---	28,6 ± 0,8	0,1 et 0,4	0,4 et 0,8 M HNO ₃	[09BON]
	Np ⁴⁺	16,4 ± 0,3	---	30,6 ± 0,5	0,52 et 0,3	0,3 et 0,5 M HNO ₃	[09BON]
		17,28	---	32,06	0 – 1,5	1,0 M (Na,H)ClO ₄	[71EBE]
		18,5	---	---	---	0,1 M	[06CHO]
	Pu ⁴⁺	17,4 ± 0,2	---	32,6 ± 0,5	0,52 et 0,3	0,3 et 0,5 M HNO ₃	[09BON]
12,86		---	---	1,1	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[90NIT]	
15,52		---	---	0	5,0 M (Na,H)ClO ₄	[09THA]	
Pentavalents	PaO(OH) ²⁺	14,59 ± 0,12	---	29,24 ± 0,17	0,6 – 2,5	--- (Na,H)ClO ₄	Ce travail
	PaO(OH) ²⁺	6,65 ± 0,62	---	---	0 ,6 – 2,5	3,0 M (Na,H)ClO ₄	[12LEG]
	NpO ₂ ⁺	7,51 ± 0,03	3,89	---	>5	0,5 M (Na,H)ClO ₄	[90RIZ]
		5,88	---	6,76	> 9,5	1,0 M (Na,H)ClO ₄	[72STO]
		5,97 ± 0,01	---	---	2,37 – 6,79	1,0 M (Na,H)ClO ₄	[90NIT]
		6,18 ± 0,01	---	---	2,37 – 6,79	3,0 M (Na,H)ClO ₄	
	PuO ₂ ⁺	6,91 ± 0,04	---	---	?	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[70EBE]
6,71		---	---	4,0 – 7,0	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[95ALM]	
Hexavalents	UO ₂ ²⁺	9,56 ± 0,03	---	---	4,0 – 5,0	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[61STA]
		8,21 ± 0,02	---	---	?	?	[06DES]

On remarque que la stœchiométrie maximale des complexes An-NTA diffère selon le degré d'oxydation de l'actinide. Des complexes (1:1) et (1:2) ont été identifiés dans la majorité des études sur la complexation des actinides trivalents et tétravalents par NTA. Dans certaines études [58COU, 78MER, 90NIT, 06CHO, 06MAT, 09THA], les complexes (1:2) n'ont pas été mis en évidence car les conditions expérimentales ne le permettaient pas. Mathur et al. [06MAT] n'ont pas observé la formation du complexe (1:2) de NTA car le rapport $\frac{C_{NTA}}{C_{actinide}}$ ne permettait pas la formation d'un complexe (1:2) ($1.10^{-4} < C_{NTA} < 1.10^{-5} M$ et $C_{actinide} = 5.10^{-4}$). La même raison est évoquée par Merciny et al. [78MER] ($C_{NTA} = 6,25.10^{-3}$), Choppin et al. [06CHO] et Thakur et al. [09THA] ($10^{-3} < C_{NTA} < 10^{-2}$). En revanche, la stœchiométrie maximale des actinides pentavalents et

hexavalents a été déterminée égale à 1 sauf dans une étude [72 STO] où un complexe (1:2) a été identifié en milieu $\text{pH} > 9,5$. De ce fait, dans ces conditions, la forme NTA^{3-} est majoritaire ce qui favorise la formation de complexes de stœchiométrie supérieure. Cette comparaison montre que le comportement de Pa(V) est plus proche de celui des actinides aux degrés d'oxydation +III et +IV, qui forment des complexes (1:1) et (1:2), que celui des actinides +V et +VI, qui forment uniquement des complexes (1:1). Ceci peut s'expliquer par des contraintes stériques moins importantes dans le cas de Pa(V) (liaison mono-oxo : $\text{Pa}=\text{O}$) que dans le cas des actinides +V et +VI (liaison transdioxo : $\text{O}=\text{An(V,VI)}=\text{O}$).

Par ailleurs si l'on compare les complexes (1:1), on observe que l'évolution des constantes de formation des complexes avec le degré d'oxydation des actinides suit l'ordre : $\text{An(IV)} > \text{An(III)} > \text{An(VI)} > \text{An(V)}$. Cette séquence ne correspond pas à l'ordre observé en ne considérant que la charge partielle portée par l'atome central en absence de contrainte stérique : $\text{An(IV)} > \text{An(VI)} > \text{An(III)} > \text{An(V)}$. Cette inversion a déjà été observée pour la complexation d'actinides avec l'EDTA [05HUM], le DTPA [10MEN] et l'acide citrique [12LEG]. Il est cependant délicat de positionner le protactinium dans cette séquence car Pa(V) est sous forme hydrolysée (PaO(OH)^{2+}) alors que les autres actinides sont des ions aquo An^{n+} ou AnO_2^{m+} .

II.3 Etude structurale

II.3.1 Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X

II.3.1.1 Analyses des échantillons An-NTA

L'analyse structurale de complexes An-NTA par SAX a été réalisée sur deux échantillons : Pa(V)-NTA et U(VI)-NTA. Les spectres d'absorption des rayons X enregistrés au seuil L_{III} de l'uranium et du protactinium en présence d'acide nitrilotriacétique sont présentés Figure II- 16 et Figure II- 17, respectivement.

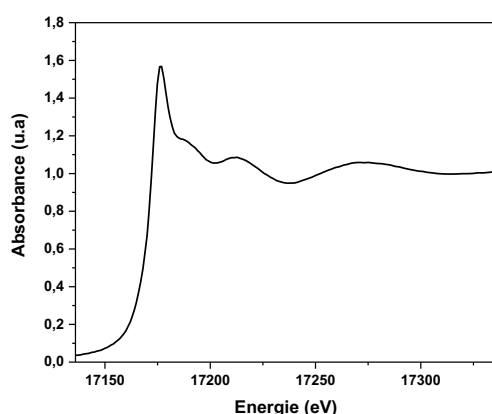


Figure II- 16 : Spectre d'absorption X au seuil L_{III} de U(VI) en présence d'acide nitrilotriacétique ($C_{U(VI)} = 3,4 \cdot 10^{-3} M$ et $C_{NTA} = 10^{-2} M$ en milieu $HClO_4$ 0,1 M).

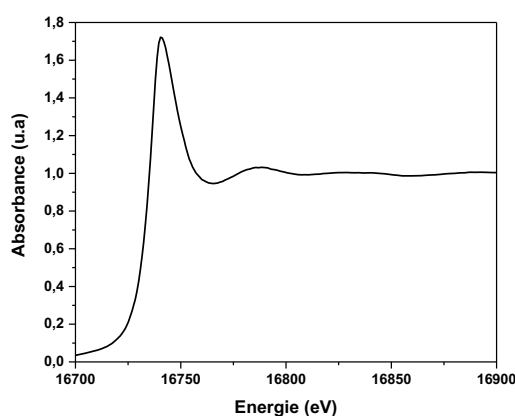


Figure II- 17 : Spectre d'absorption X au seuil L_{III} de Pa(V) en présence d'acide nitrilotriacétique ($C_{Pa(V)} = 3,4 \cdot 10^{-3} M$ et $C_{NTA} = 4,5 \cdot 10^{-2} M$ en milieu HCl 10 M).

L'observation de la partie XANES du spectre en Figure II- 17 permet de conclure à l'absence du motif actinyle transdioxo dans le complexe Pa(V)-NTA, car il n'y a pas d'épaulement. En revanche,

l'épaulement situé après le maximum d'absorption visible sur le spectre d'absorption X de l'uranium(VI) (Figure II- 17) indique la présence de la liaison transdioxo ($O=An=O$) [04DEN].

Échantillon U-NTA

Deux structures d'uranium(VI)-NTA déterminées par cristallographie sont disponibles dans la littérature [06GRI, 07THU]. Ces études donnent des informations sur la géométrie de coordination et les distances métal-oxygène. D'après ces études, l'ion uranyle présente un nombre de coordination de 7 : il est lié de façon monodente à 3 atomes d'oxygène carboxylique de 3 molécules de $HNTA^{2-}$, situés en position équatoriale et à 2 molécules d'eau situées dans les positions adjacentes. Cela donne la conformation bipyramidale pentagonale habituelle de l'uranium. Les atomes d'azote de $HNTA^{2-}$ sont protonés, ce qui les empêche de se lier avec l'atome d'uranium.

Nous avons utilisé la structure cristallographique obtenue par Thuéry ($[UO_2(C_6H_7NO_6)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$) comme composé modèle [06THU] pour notre ajustement. La Figure II- 18 représente (a) le spectre EXAFS expérimental au seuil L_{III} de l'uranium en présence d'acide nitrilotriacétique ainsi que (b) la transformée de Fourier correspondante. Les figures ont été tracées en considérant $\chi(k) \cdot k^2$.

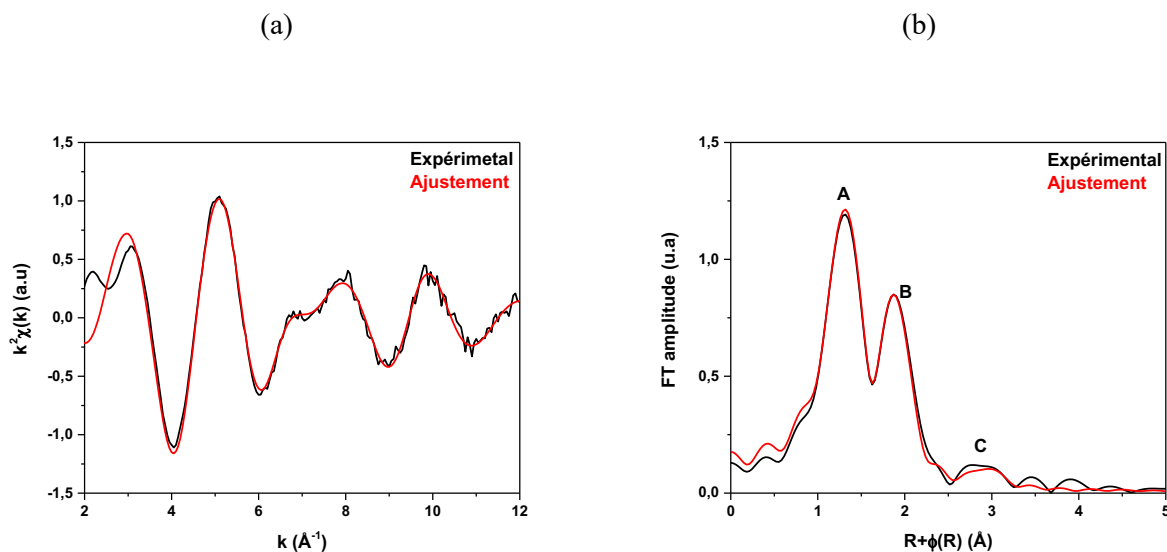


Figure II-18 : (a) Spectre EXAFS expérimental au seuil L_{III} de l'uranium en présence d'acide nitrilotriacétique et son ajustement et (b) les transformées de Fourier associées.

Les paramètres optimaux d'ajustement sont regroupés dans le Tableau II- 13

Tableau II- 13 : Paramètres d'ajustement du spectre EXAFS enregistré au seuil L_{III} de l'uranium en présence d'acide nitrilotriacétique S_0^2 est le facteur d'amplitude globale, Δ_{e_0} est le décalage en énergie, R le facteur résiduel et χ_v^2 le facteur de qualité de l'ajustement.

Contribution	Nombres de voisins	Distances (Å)	σ^2 (Å ²)	Valeurs de pertinence de l'ajustement
(A) U- O_{oxo}	2	1,77	0,0021	$S_0^2 = 1,00$ Å $\Delta_{e_0} = 0,036$ eV R = 4,4% $\chi_v^2 = 4,24$
(B) U- O_{H_2O} / U- O_{NTA}	5 (3 O_{NTA} et 2 O_{H_2O})	2,40	0,0072	
(C) U- C_{NTA}	2,5 (0,5)	3,40	0,0024	
U-O-U-O	-	3,54	0,0042	

Sur la Figure II- 19, le pic A, situé à 1,77 Å, représente la contribution de la liaison transdioxo (O=U=O). Le pic B, situé à 2,40 Å, correspond à la contribution de 3 atomes d'oxygène carboxylique de 3 molécules de NTA et de 2 atomes d'oxygène de 2 molécules d'eau. Le pic C, situé à 3,40 Å représente la contribution d'atomes de carbone. On observe également une contribution à 3,54 Å correspondant à la diffusion multiple le long de la liaison O=U=O.

L'ajustement des données EXAFS est en bon accord avec les données obtenues par cristallographie. Le Tableau II- 14 regroupe les distances moyenne pour le complexe uranyle-NTA issues de la littérature [06GRI, 07THU] et celles déterminées dans ce travail.

Tableau II- 14 : Distances moyennes pour le complexe U(VI)-NTA déterminées par cristallographie [06GRI, 07THU] comparé aux résultats EXAFS obtenus dans ce travail.

Distances	EXAFS (ce travail)	[06GRI]	[06THU]
$U - O_{oxo}$	1,77	$1,771 \pm 0,012$	$1,771 \pm 0,006$
$U - O_{H_2O}$	2,40	$2,405 \pm 0,107$	$2,407 \pm 0,106$
$U - O_{NTA}$		$2,378 \pm 0,042$	$2,380 \pm 0,044$
Moyenne $U - O_{H_2O} / U - O_{NTA}$	2,40	$2,389 \pm 0,0681$	$2,380 \pm 0,0679$
$U - C_{NTA}$	3,40	-	-

Distances en Ångström. Ecart type à 2σ .

Échantillon Pa-NTA

Malheureusement, les conditions expérimentales mises en œuvre pour la préparation de l'échantillon ne semblent pas favorables à la formation d'un complexe Pa-NTA. De plus, aucune trace de précipitation n'est observable même deux mois après l'analyse par SAX. A ce jour, la forme du protactinium dans l'échantillon reste donc inconnue. Pour remédier ce problème, il serait nécessaire de diminuer l'acidité de l'échantillon.

Face à cet échec, des calculs de chimie quantique ont permis d'apporter des informations sur la structure du complexe d'ordre maximal formé lors de la complexation de Pa(V) par NTA.

II.3.2 Calculs DFT

Des calculs de chimie quantique ont été effectués par Jérôme Roques (IPN Orsay) sur l'entité $PaO(NTA)_2^{3-}$, afin de déterminer la structure la plus stable. Les structures construites ont été optimisées grâce à des calculs utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT, *Density Functional Theory*) telle qu'elle est implantée dans le code de calcul Gaussian09 [04GAU]. L'optimisation géométrique a été effectuée en employant des pseudopotentiels développés par W. Küchle et al. [94KUC] et la fonctionnelle de la densité B3LYP. Les effets de solvation ont été pris en compte en utilisant un modèle de continuum polarisé (CPCM, Conductor-like Polarizable Continuum model) implémenté dans Gaussian09.

Le pseudo potentiel utilisé pour décrire le protactinium est composé de 60 électrons de cœur. Ce pseudo potentiel est couplé à la base de calcul pour les électrons de valence du Pa ([14s13p10d8f] contracté en [10s9p5d4f]) [03CAO]. La base de calcul 6-31+G* a été utilisée pour les atomes de carbone et d'oxygène.

Les structures sont présentées sur la Figure II- 19. Les distances interatomiques obtenues sont regroupées dans le Tableau II- 15.

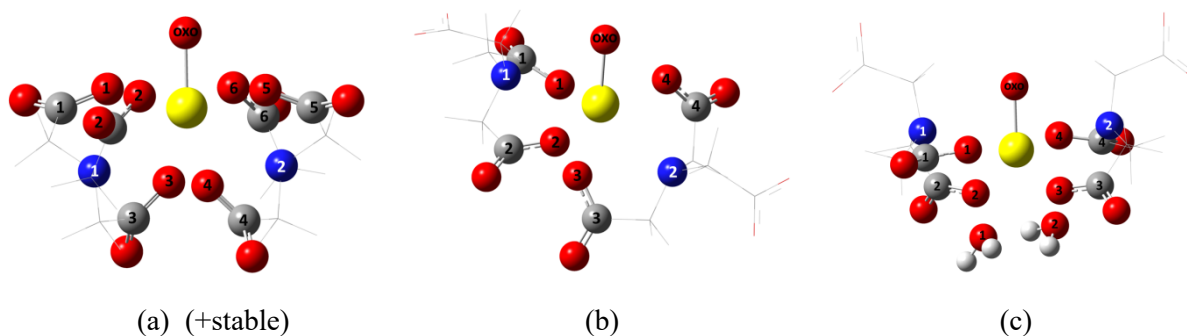


Figure II-19 : Structures optimisées du complexe $PaO(NTA)_2^{3-}$ par DFT (en jaune les atomes de protactinium, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en gris les atomes de carbone)

Tableau II- 15 : Distances interatomiques en Ångström des structures de PaO(NTA)_2^{3-} optimisées par DFT

<i>Distances</i>	<i>(a)</i>	<i>(b)</i>	<i>(c)</i>
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{oxo}}$	1,91	1,89	1,90
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{NTA}}^1$	2,43	2,35	2,34
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{NTA}}^2$	2,42	2,36	2,37
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{NTA}}^3$	2,42	2,32	2,36
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{NTA}}^4$	2,42	2,35	2,38
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{NTA}}^5$	2,45	-	-
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{NTA}}^6$	2,45	-	-
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{NTA}}^{\text{moyenne}}$	2,43	2,34	2,36
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^1$	-	-	2,63
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^2$	-	-	2,65
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^3$	-	-	-
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^4$	-	-	-
$\text{Pa} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{moyenne}}$	-	-	2,64
$\text{Pa} - \text{N}^1$	2,89	2,78	3,00
$\text{Pa} - \text{N}^2$	2,87	2,92	2,99
$\text{Pa} - \text{N}^{\text{moyenne}}$	2,88	2,85	3,00

La stabilité des structures optimisées (a) et (b) a été comparée en utilisant l'énergie globale de chaque complexe puisqu'ils sont composés exactement du même nombre et type d'atomes. L'énergie globale du complexe correspondant à la structure (c) n'a pas été directement comparée avec les deux premières structures en raison de la présence de deux molécules d'eau supplémentaires. L'énergie de la structure (a) est supérieure de 1,01 eV par rapport à la structure (b). Cela indique que la structure dans laquelle le protactinium interagit avec les atomes d'oxygène non protonés des trois fonctions carboxyliques de chacun des ligands est plus stable que la structure où seuls deux atomes d'oxygène non protonés de deux fonctions carboxyliques interagissent avec le protactinium. Si l'on compare les distances moyennes $\text{Pa} - \text{O}_{\text{NTA}}$ et $\text{Pa} - \text{N}_{\text{NTA}}$ des structures (a) et (b) (Tableau II- 15), on remarque

que les distances sont plus courtes dans le complexe correspondant à la structure (b), puisque le système est moins contraint que dans le cas de la structure (a). Cependant, bien que les liaisons soient plus fortes dans le complexe correspondant à la structure (b) car elles sont plus courtes que celles de la structure (a), c'est la structure (a) qui est la plus stable car le nombre de coordination avec l'ion métallique est plus important. De même, on observe des distances plus longues pour le complexe (c) par rapport aux distances du complexe (b) puisque les molécules d'eau supplémentaire engendrent un encombrement stérique. Ainsi, la stabilité de ces trois complexes suit l'ordre : (a) > (b) > (c).

II.3.3 Comparaison des structures Pa avec celles des autres actinides

A notre connaissance, aucune étude structurale des complexes An(V)-NTA en solution ou à l'état solide n'a été reportée à ce jour. En revanche, plusieurs études structurales de complexes métalliques (ayant un degré d'oxydation différent de +5) avec NTA à l'état solide ont été effectuées [02ALL]. Il a été montré que NTA forme avec les Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ et Er) des complexes de stœchiométrie maximale (1:2) avec un nombre de coordination généralement de 9 ($\text{Ln}^{3+}(\text{NTA})_2(\text{H}_2\text{O})^{3-}$) [02WAN, 04 KAN, 06WAN]. En effet, en raison de leur caractère oxophile, les ions lanthanides retiennent souvent une molécule d'eau dans leur première sphère de coordination, tel que $\text{K}_3[\text{Nd}(\text{NTA})_2(\text{H}_2\text{O})], 6\text{H}_2\text{O}$ [02WAN]. Wang et al. ont démontré que la taille des ions lanthanides jouait un rôle important, car le nombre de coordination diminue de 9 pour Pr à 8 pour Yb [06WAN]. Dans tous les cas, les trois atomes d'oxygène des fonctions carboxyliques et les deux atomes d'azotes des fonctions amines de NTA interagissent avec l'ion métallique. Une étude sur les systèmes $\text{An}^{4+} - \text{NTA}$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$ et Pu) en solution a été réalisée par spectroscopie d'absorption des rayons X [09BON]. Cette étude a été complétée par des calculs de chimie quantique de type DFT [09BON]. Les résultats montrent que les quatre atomes donneurs de NTA (3O + 1N) sont impliqués dans la formation des complexes avec Np(IV) et Pu(IV) ($\text{An}^{4+}(\text{NTA})_2$) et qu'une molécule d'eau supplémentaire semble être impliquée dans la coordination avec le Th(IV) et l'U(IV) ($\text{An}^{4+}(\text{NTA})_2(\text{H}_2\text{O})$).

II.4 Bilan

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la complexation du protactinium(V) par l'acide nitrilotriacétique ($\text{N}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$). Cette étude a été menée selon une double approche : une étude thermodynamique avec l'élément à l'échelle des traces ($C_{\text{Pa(V)}} < 10^{-10} \text{ M}$), réalisée par extraction liquide-liquide et une étude structurale réalisée par spectroscopie d'absorption des rayons X avec l'élément en quantité pondérable ($C_{\text{Pa(V)}} \sim 10^{-3} \text{ M}$), complétée par des calculs de chimie quantique de type DFT.

Les variations du coefficient de distribution de Pa(V) dans le système TTA/Toluène/ $HClO_4$ / $NaClO_4$ /Pa(V)/NTA en fonction de la concentration en NTA à plusieurs température et acidités ont permis de déterminer la stœchiométrie maximale et la charge moyenne des complexes, ainsi que les constantes de formation associées à chaque espèce. Cette étude a permis de conclure à la formation de deux complexes successifs qui correspondent à une espèce neutre $PaO(NTA)$ pour le complexe (1:1) et à une espèce de charge -3 pour le complexe (1:2) qui pourrait correspondre à $PaO(NTA)_2^{3-}$. Une étude complémentaire par EC-ICP-MS a permis de confirmer la charge (-3) du complexe de stœchiométrie maximale. Les constantes des équilibres $PaO(OH)^{2+} + NTA^{3-} + H^+ \rightleftharpoons PaO(NTA) + H_2O$ et $PaO(NTA) + 2NTA^{3-} \rightleftharpoons PaO(NTA)_2^{3-}$ ont été déterminées pour différents valeurs de températures et d'acidité. La Figure II- 20 illustre la spéciation de Pa(V) en présence de NTA à 25°C, dans un milieu de force ionique 1 M et d'acidité 0,1 M.

L'étude de la complexation de Pa(V) par NTA montre que la stœchiométrie maximale des complexes et les ordres de grandeurs des constantes de complexation sont différentes de celles observées pour les actinides aux degrés d'oxydation V et VI.

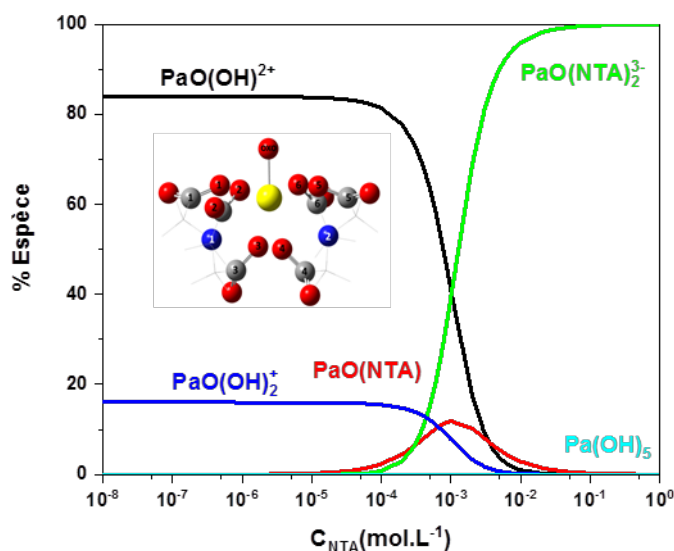


Figure II- 20 : Diagramme de répartition de Pa(V) ($C_{Pa(V)} = 10^{-12} M$ en présence d'acide nitrilotriacétique ($C_{NTA} = 0,045 M$, $I(M) = 1,0 M$ (Na, H) ClO_4 ; $T=25^\circ C$ et $pH = 1,0$).

L'étude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X s'est révélée infructueuse sur l'entité $PaO(NTA)_2^{3-}$. Il semble que les conditions de préparation de l'échantillon mises en œuvre ne soient pas favorables à la formation du complexe. Néanmoins, des structures optimisées ont été obtenues grâce à des calculs DFT. Concernant le complexe U(VI)-NTA, les résultats des mesures EXAFS sont cohérentes avec les distances obtenues par cristallographie issues de la littérature [06GRI, 06THU]. L'ion uranyle présente un nombre de coordination de 7 avec 2 atomes d'oxygènes de la liaison

transdioxo, 3 atomes d'oxygène d'une des fonctions carboxyliques de chacune des molécules de NTA et 2 atomes d'oxygène de deux molécules d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

- [54RYD] Rydberg, J. *Arkiv För Kemi*, **1954**, 13, 101.
- [58COU] Courtney, R. C., Gustafson, R. L., Chaberek, S., Martell, A. E. and Martell, J. *Journal of the American Chemical Society*. **1958**, 80, 2121.
- [61STA] Stary, J. and Prasilova, J. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1961**, 17, 361.
- [66GUG] Guggenheim, E. A. *Application of Statistical Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, **1966**.
- [66GUI] Guillaumont, R. Thèse, Université de Paris, **1966**.
- [68EBE] Eberle, S. H. and Ali, S.A. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. **1968**, 1, 361.
- [68GUI] Guillaumont, R. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1968**, 1, 162.
- [70EBE] Eberle, S. H. and Wede, U. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1970**, 32, 109.
- [71EBE] Eberle, S. H. and Paulm, M. T. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1971**, 33, 3067.
- [71MOS] Moskvina, A. I. *Radiokhimiya*. **1971**, 13, 575.
- [71SHA] Shalinet, A. B. *Radiokhimiya*. **1971**, 13, 566.
- [72STO] Stober, H. KFK-1657, **1972**.
- [73AHR] Ahrlund, S. Thermodynamics of the stepwise formation of metal-ion complexes in aqueous solution, *Structure and Bonding*. 1973, 15, 167.
- [73AND] Anderson, R.L. Bishop, W.E. and Campbell, R.L. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, **1973**, 15, 1.
- [73COL] Collange, E. and Thomas, G. *Analytica Chimica Acta*. **1973**, 65, 87.
- [76SHA] Shannon, R. D. *Acta Crystallographica*. **1976**, A 32, 751.
- [76YAM] Yamada, S. Nagase, J., Funahashi, S. and Tanaka, M. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1976**, 38, 617.
- [78MER] Merciny, E. and Gatez, J. *Analytica Chimica Acta*, 1978, **100**, 329.
- [79ZAR] Zare, K., Lagrange, P. and Lagrange, J. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*. **1979**, 1372.
- [82AND] Anderegg, G. *Pure and Applied Chemistry*. **1982**, 54, 2693.
- [83INO] Inoue, Y. and Tochiyama, O. *Polyhedron*, **1983**, 2, 627.
- [85VEN] Ventullo, R. M. and Robert, J. L. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1985**, 4, 759.

- [86AND] Anderegg, G. *Inorganica Chimica Acta*, **1986**, 121, 229.
- [88GIG] Giger, W. and Schaffner, C. Recherche de NTA et EDTA dans l'eau du Lemman (Campagnes 1985 et 1987), Dubendorf, Suisse : Institut fédéral de l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux, **1988**.
- [90CAN] Rapport du ministère Canadien: 'Santé Canada-Health Canada', Nitrilotriacetic acid (NTA), **1990**, 1.
- [90NIT] Nitsche, H. and Becraft, K. LBL-28821, **1990**.
- [90RIZ] Rizkalla, E. Nectoux, F., Dabos-Seignon S. and Pagés, M. *Radiochimica Acta*. **1990**, 51, 151.
- [94KUC] Küchle, W., Dolg, M., Stoll, H. and Preuss, H. *Journal of Chemical Physics*. **1994**, 100, 7535.
- [95ALM] Al Mahamid, I.A. Becraft, K. and Nitsche, H. *Radiochimica Acta*, **1995**, 68, 63.
- [97ALL] Allard, B. Banwart, A. Bruno, J. Ephraïm, J.H. Graueur, R. Grenthe, I. and Hadermann, J. *Modelling in aquatic chemistry*. Grenthe I. and Puigdomenech I. Eds, OCDE publication, Paris, **1997**.
- [01LEM] Lemire, R.J. Fuger, J. Nitsche, H. Potter, R. and Rydberg, J. Spahiu, K. Sullivan, J.C. Ullman, W.J. Vitorge, P. and Wanner, H. *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*, Elsevier, OCDE, Paris, **2001**.
- [02ALL] Allen, F.H. *Acta Crystallographica*, Section B, **2002**, 380.
- [02WAN] Wang, J., Zhang, X., Ling, X., Jia, W. and Li, H. *Journal of Molecular Structure*, **2002**, 610, 151.
- [03CAO] Cao, X., Dolg, M. and Stoll, H. *Journal of Chemical Physics*. **2003**, 118, 487.
- [03GUI] Guillaumont, R., Fanghänel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D.A., Grenthe, I. and Rand, M. H. *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, Elsevier, OCDE, Amsterdam, **2003**.
- [03JAU] Jaussaud, C. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, **2003**.
- [03MAJ] Majlesi, K. Zare, K. and Teimouri, F. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **2003**, 48, 680.
- [03TRU] Trubert, D., Le Naour, C., Jaussaud, C. and Mrad, O. *Journal of Solution Chemistry*, **2003**, 32, 505.
- [04DEN] Den Auwer, C. Guillaumont, D. Guilbaud, P. Conradson, S.D. Rehr, J.J., Ankudinov, A. and Simoni, E. *New Journal of Chemistry*. **2004**, 28, 929.
- [04GRE] Grenthe, I. Fuger, J. Konings, R. J. M., Lemire, R.J. Muller, A. B. Nguyen-Trung Cregu, C. and Wanner, H. in *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Elsevier, OCDE, **2004**.
- [04KAN] Kang, J.G. Kang, H.J. Jung, J.S. Yun, S. and Kim, C.H. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2004**, 25, 852.
- [04MAJ] Majlesi, K. Zare, K. and Teimouri, F. *Journal of Chemical & Engineering Data*. **2004**, 49, 439.

- [04SMI] Smith, R. M., Martell, A. E. and Motekaitis, R. J. Standard Reference Data program, NIST, Gaithersburg, **2004**.
- [05HUM] Hummel, W. Anderegg, G. Rao, L. Puigdomènech, I. Tochiyama, O. Chemical Thermodynamics of Coumpounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligand; Monpean, F.J., Illemasène, M., Perrone, J., Eds. Elsevier B.V. Amsterdam, **2005**.
- [06CHO] Choppin, G. Thakur, P. and Mathur, J. *Coordination Chemistry Reviews*. **2006**, 250, 936.
- [06CLA] Clark, D.L.J. Hecker, S. Jarvinen, G.D. and Neu, M.P. Plutonium in the Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements; Morss, L.R., Edelstein, Fuger. Springer, Netherlands, **2006**, 2, 1124.
- [06DES] Destefano, C. Gianguzza, A. Demetrio, M. Pettignano, A, Sammartano, S. *Journal of Alloys and Compounds*. **2006**, 424, 93.
- [06MAT] Mathur, J.N., Thakur, P., Dodge, C. J., Francis, A. J. and Choppin, G. R. *Inorganic chemistry*, **2006**, 45, 8035.
- [06GRI] Grigoriev, M. S. Den Auwer, C. Meyer, D. and Moisy, P. *Acta Crystallographica*, **2006**, 163.
- [07THU] Thuéry, P. Inorganic Chemistry Communication, **2007**, 10, 423.
- [06WAN] Wang, J., Liu, X.Z., Zhang, Z. H., Zhang, X.D., Gao, G.R., Kong, Y.M. and Li, Y. *Journal of Structural Chemistry*, **2006**, 47, 906.
- [07THA] Thakur, P., Mathur, J.N., Moore, R.C. and Choppin, G.R. *Inorganica Chimica Acta*. **2007**, 3671.
- [08BON] Bonin, L. Thèse. Université Paris Sud, Orsay, France, **2008**.
- [09BON] Bonin, L., Guillaumont, D., Jeanson, A., Den Auwer, C., Grigoriev, M., Berthet, J.C., Hennig, C., Scheinost, A., and Moisy, P. *Inorganic Chemistry*. **2009**, 48, 3943.
- [09GAU] Gaussian 09, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J. and Fox, D. J. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**.
- [09THA] Thakur, P., Pathak, P. N. and Choppin, G. R. *Inorganica Chimica Acta*. **2009**, 362, 179.

- [10MEN] Mendes, M. Thèse. Université Paris Sud, France, **2010**.
- [12LEG] Leguay, S. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, **2012**.
- [13MEN] Mendes, M., Leguay, S., Le Naour, C., Hamadi, S., Roques, J., Moisy, P., Guillaumont, D., Topin, S., Aupiais, J., Den Auwer, C. and Hennig, C. *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 7497.
- [16BON] Bonin, L., Aupiais, J., Kerbaa, M., Moisy, P., Topin, S. and Siberchicot, B. *RSC Advances*. **2016**, 6, 62729.
- [17SHI] Shilov, V. P., Gogolev, A.V. and Fedoseev, A.M.; *Radiochemistry*. **2017**, 59, 45

CHAPITRE III :

Complexation des actinides par l'acide iminodiacétique

Ce chapitre est consacré à l'étude de la complexation de certains actinides par l'acide iminodiacétique (IDA). Dans la première partie, des généralités et des données bibliographiques sur les constantes d'acidité de l'IDA sont présentées. La deuxième partie est dédiée à l'étude thermodynamique de la complexation de Pa(V) par IDA à différentes valeurs de températures par la méthode d'extraction liquide-liquide. La troisième partie est consacrée à l'étude thermodynamique de la complexation d'actinides trivalents et hexavalents par IDA. Cette étude a été réalisée par EC-ICP-MS. La dernière partie est consacrée aux données structurales obtenues par spectroscopie d'absorption de rayons X et calculs de dynamique moléculaire.

III.1 L'acide iminodiacétique

III.1.1 Généralités

L'acide iminodiacétique (Figure III- 1), noté H_2IDA , est un ligand de petite taille, connu pour son pouvoir chélatant vis-à-vis des métaux de transition [76LOB]. Sa structure ne diffère de celle de la molécule de NTA que par la substitution d'une fonction carboxylique par un atome d'hydrogène. Les atomes donneurs N et O sont des sites potentiels de coordination ce qui confère ainsi à la molécule son fort pouvoir chélatant [06CHO].

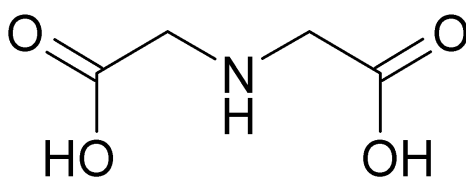


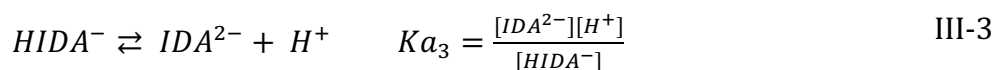
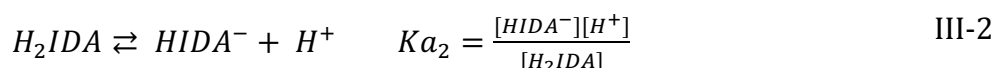
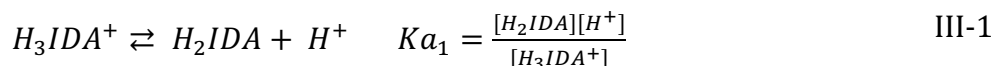
Figure III- 1 : Acide iminodiacétique

L'acide iminodiacétique est un produit intermédiaire de dégradation de l'acide nitrilotriacétique résultant du clivage d'une liaison carbone-azote par des micro-organismes [85AND, 90CAN]. Généralement, NTA se dégrade rapidement : la demi-vie de biodégradation est d'environ 31 h pour des concentrations de NTA allant de 1 à 100 $\mu\text{g/L}$ dans les eaux souterraines [85VEN]. De la même façon, IDA est transformé en glycine et formiate, avec une biodégradation plus rapide que celle de NTA [71FOC]. Le taux de biodégradation est influencé par la température, la concentration en NTA ou IDA, l'acclimatation des micro-organismes, la dureté de l'eau et la concentration en oxygène dissous dans l'eau.

III.1.2 Constantes d'acidité de l'acide iminodiacétique

III.1.2.1 Variation des constantes d'acidité avec la force ionique

Comme dans le cas de l'acide nitrilotriacétique, il est important de prendre en compte tous les équilibres acido-basiques puisque les deux fonctions carboxyliques et la fonction amine peuvent intervenir dans la complexation. Les équilibres successifs de dissociation de l'acide iminodiacétique sont les suivants (III-1 à III-3):



Pour la suite de ce travail, nous allons retenir deux jeux de données de constantes d'acidité, correspondant aux conditions expérimentales mises en œuvre pour les expériences d'extraction liquide-liquide (I(M)= 1 M (Na, H)ClO₄ et T = 25°C) d'une part et pour les expériences d'EC-ICP-MS (I(M) = 0,1 M (Na, H)ClO₄ et T = 25°C) d'autre part.

De nombreux auteurs ont déterminé les constantes d'acidité de l'IDA dans des conditions expérimentales diverses. Une revue critique regroupant les constantes d'acidité obtenues jusqu'en 1999 a été publiée par Anderegg et al. [05AND]. Parmi les travaux analysés, l'un d'eux a été réalisé dans les conditions expérimentales correspondantes à l'étude thermodynamique par extraction liquide-liquide (I(M) = 1 M (Na, H)ClO₄ et T = 25°C) [86AND]. Les valeurs obtenues (pKa₁ = 1,87 ± 0,02 ; pKa₂ = 2,58 ± 0,03 et pKa₃ = 9,29 ± 0,05) sont recommandées par l'IUPAC d'après les critères suivants : définition claire des constantes rapportées, précision des conditions opératoires, stabilité de calibration des appareillages utilisés, maintien de la force ionique durant la titration, sélection correcte des données de la littérature et détails concernant la méthode de calculs utilisés. Ce sont celles qui seront utilisées dans notre étude.

Le diagramme de répartition représenté sur la Figure III- 2 montre que dans les conditions expérimentales mises en jeu lors des expériences d'extraction liquide-liquide (pcH = 2, I(M) = 1 M (Na, H)ClO₄, 25°C), la forme H₃IDA⁺ est prédominante jusqu'à pcH = 2 puis la forme H₂IDA devient majoritaire jusqu'à pcH = 2,4.

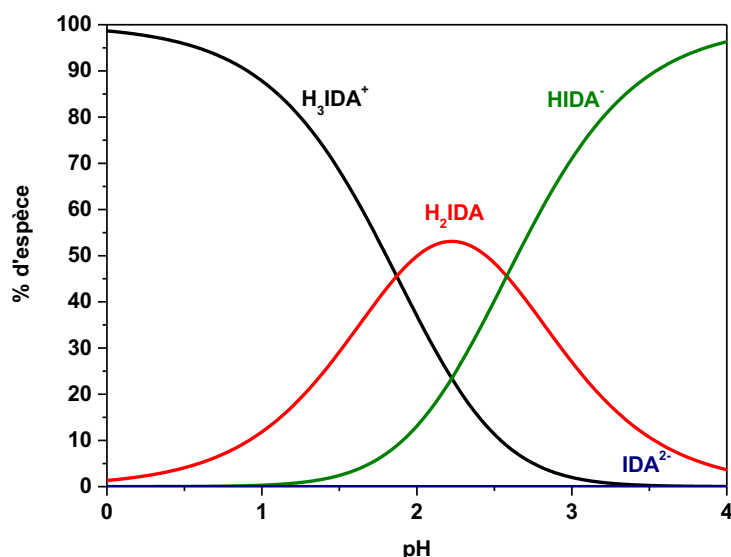


Figure III- 2 : Diagramme de répartition des espèces de l'acide iminodiacétique dans une solution de force ionique 1 M (Na, H)ClO₄ à 25°C.

L'étude thermodynamique par EC-ICP-MS a été réalisée à pcH = 6, I(M) = 0,1 M (Na, H)ClO₄ à 25°C. De nombreuses études reportent les constantes d'acidité de IDA en milieu 0,1 M dans des électrolytes variés. A partir de ces valeurs, compilées en Annexe D, [62THO, 67SHO, 69PRU, 70EBE, 73SIN, 75MIG, 78JAJ, 78WAD, 81DUB, 82NOU, 83DUB, 83STE, 85HAR, 03JIA], une valeur moyenne a été calculée pour pK_{a2} et pK_{a3} . Une seule valeur est disponible dans la littérature pour pK_{a1} . Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III-1 et seront utilisées dans ce travail.

Tableau III- 1 : Constantes d'acidité de l'acide iminodiacétique pour une force ionique I(M) = 0,1 M et T = 25°C utilisées dans ce travail.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
1,67 ± 0,15	2,65 ± 0,30	9,38 ± 0,15

L'erreur sur chaque pKa est donnée avec un intervalle de confiance de 95%.

Sur la base des constantes d'acidité regroupées dans le Tableau III-1, nous avons construit le diagramme de répartition représenté sur la

Figure III- 3. Il apparaît que dans les conditions expérimentales mises en jeu en EC-ICP-MS (pCH = 6, I(M) = 0,1 M (Na, H)ClO₄, 25°C), l'espèce $HIDA^-$ est prédominante.

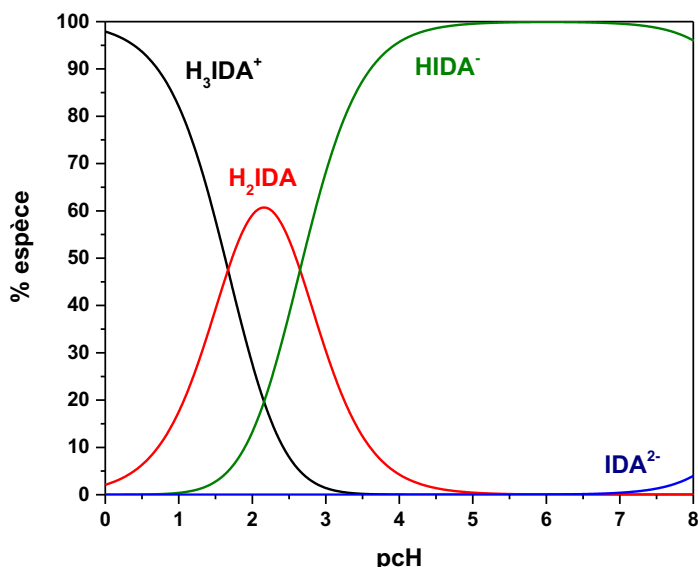


Figure III- 3 : Diagramme de répartition des espèces de l'acide iminodiacétique dans une solution de force ionique 0,1 M à 25°C.

III.1.2.2 Variation des constantes d'acidité avec la température

De la même manière que lors de l'étude de la complexation de Pa(V) par l'acide nitrilotriacétique, les constantes d'acidité de IDA [86AND] pour chaque valeur de température mise en jeu lors de l'étude ont été recalculées grâce à la relation II-7. Les valeurs des variations de l'enthalpie utilisées [04SMI] sont regroupées dans le Tableau III- 2.

Tableau III- 2 : Variations de l'enthalpie et de l'entropie associées à chaque équilibre de dissociation de IDA à 25°C, 1 M (Na, H)ClO₄ issues de la littérature [04SMI] et constantes d'acidité de IDA recalculées pour chaque valeur de température mise en jeu lors de l'étude.

Température (K)	298,15*	313,15	323,15	333,15	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
pK_{a1}	1,87 ± 0,02	1,84	1,81	1,79	4,1
pK_{a2}	2,58 ± 0,03	2,55	2,52	2,50	4,1
pK_{a3}	9,29 ± 0,05	9,00	8,82	8,65	35

* Valeurs moyennes obtenues à partir de mesures expérimentales à 298,15 K

Les valeurs de variations de l'enthalpie associées à chaque équilibre de dissociation, extraites de la base de données NIST [04SMI], n'ont pas d'erreur associées.

III.2 Etude thermodynamique par extraction liquide-liquide

III.2.1 Courbe de partage et stœchiométrie des complexes

La Figure III- 4 illustre la variation du coefficient de distribution D de Pa(V) avec la concentration totale d'acide iminodiacétique. La valeur de D_0 obtenue en absence de ligand est représentée arbitrairement à $C_{IDA} = 10^{-8} M$. Comme avec l'acide nitrilotriacétique, un plateau s'étendant de $C_{IDA} = 10^{-8} M$ jusqu'à $C_{IDA} = 10^{-2} M$ est observée suivi d'une décroissance continue de D avec l'augmentation de la concentration totale de IDA. Cette allure indique que les espèces extraites en phase organique ne contiennent pas de molécule de ligand ($\langle l_{org} \rangle = 0$). Ainsi, le nombre moyen de ligands par atome de Pa dans le complexe majoritaire en phase aqueuse, peut être déduit des variations du logarithme de D en fonction de la concentration totale d'IDA (Equation I-11).

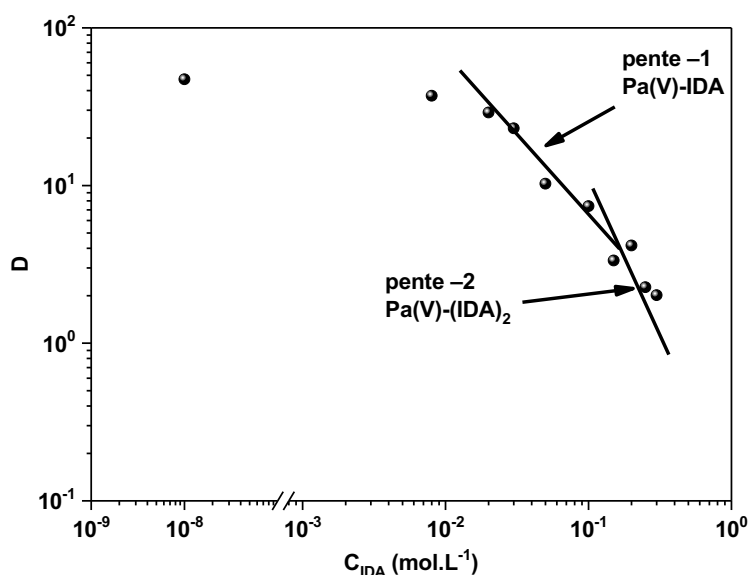


Figure III- 4 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'IDA ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10} M$; $I(M) = 1 M (Na, H)ClO_4$; $pH = 2$; $T = 25^\circ C$ et $C_{TTA} = 5.10^{-2} M$).

Sur la Figure III- 4, une pente -1 succédant au plateau, indique la prédominance d'un complexe (1:1) pour $10^{-2} M < C_{NTA} < 10^{-1} M$. Aux concentrations supérieures de IDA, l'obtention de la pente -2 traduit la formation d'un complexe (1:2) qui semble être la stœchiométrie maximale des complexes Pa-IDA dans nos conditions expérimentales.

III.2.2 Détermination des constantes de complexation

De la même manière que lors de l'étude de la complexation du protactinium par l'acide nitrilotriacétique, la détermination des constantes s'effectue en 2 étapes : le calcul des constantes conditionnelles (β_i^{cond}) puis des constantes apparentes (β_i^{app}). Etant donnée la stœchiométrie maximale (1:2) des complexes formés les variations de $D_0/D - 1$ en fonction de la concentration totale en IDA se mettent sous la forme d'un polynôme d'ordre 2 :

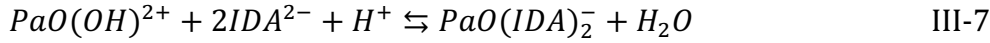
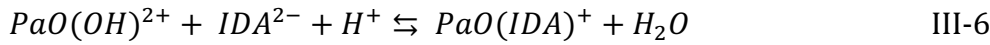
$$\frac{D_0}{D} - 1 = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} (\beta_1^{cond} C_{IDA} + \beta_2^{cond} (C_{IDA})^2) \quad \text{III-4}$$

Avec K_2 la constante d'hydrolyse de $PaO(OH)^{2+}$, β_1^{cond} et β_2^{cond} les constantes de complexation conditionnelles relatives à l'équilibre suivant :

$$Pa(V) + i IDA \rightleftharpoons Pa(V) - (IDA)_i \quad \text{avec } \beta_i^{cond} = \frac{[Pa(V) - IDA_i]}{[Pa(V)][IDA]^i} \quad \text{III-5}$$

Avec IDA sans forme spécifique.

Les constantes de formations apparentes, exprimées en fonction de la forme IDA^{2-} , sont relatives aux équilibres suivants :



Les interactions entre le protactinium et IDA, considérés comme un acide et une base dure [63PEA] permettent de faire l'hypothèse de l'élimination du groupement hydroxyle lors de la complexation. Ceci a déjà été observé lors de la complexation du protactinium par l'acide oxalique et le DTPA [10MEN]. A l'inverse, l'interaction de $PaO(OH)^{2+}$ avec les ions nitrates et chlorure, conduit à la formation des complexes ($PaO(OH)NO_3^+$) et ($PaO(OH)Cl^+$) [66GUI].

Le facteur $\alpha_{IDA^{2-}}$ reliant les constantes conditionnelles aux constantes apparentes selon les équations I-16 et I-17, s'exprime ici :

$$\alpha_{IDA^{2-}} = \frac{[H^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[H^+]}{K_{a_3}} + 1 \quad \text{III-8}$$

III.2.2.1 Influence de la température sur la complexation de Pa(V)

Les variations du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale d'acide iminodiacétique ont été mesurées à plusieurs températures (25, 40, 50 et 60°C) et sont représentées Figure III- 5. Pour réaliser cette étude, la force ionique de la phase aqueuse a été fixée à 1 M (Na, H)ClO₄ et le pcH à 2.

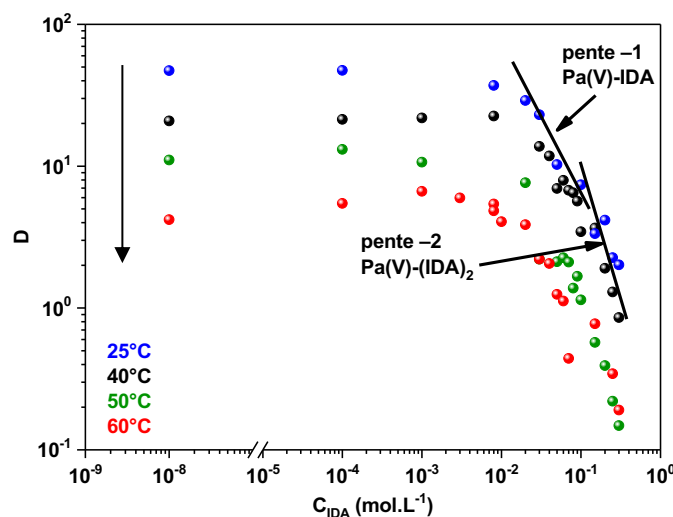


Figure III- 5 : Variation du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration totale de IDA à différentes températures ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10}$ M; $I(M) = 1$ M (Na, H)ClO₄; $pcH = 2$ et $C_{TTA} = 5.10^{-2}$ M)

Quelle que soit la température d'étude, l'allure de la courbe des variations logarithmiques de D avec la concentration totale en acide iminodiacétique est identique et, dans nos conditions expérimentales, des complexes de stœchiométrie maximale égale à 2 sont formés en phase aqueuse. Comme dans le cas de l'acide nitrilotriacétique, on observe que lorsque la température augmente, la valeur du coefficient de distribution de Pa(V) diminue. En effet, un écart d'environ deux ordres de grandeurs entre les valeurs de D_0 s'observe entre 25 et 60°C.

Les valeurs expérimentales présentées sur la Figure III- 5 ont été ajustées grâce à la relation III-4 pour obtenir les constantes de formation conditionnelles des complexes. Les constantes de formation ont ensuite été calculées en utilisant les constantes d'acidité du ligand aux températures mises en jeu dans l'étude expérimentale et les valeurs de $\alpha_{IDA^{2-}}$ (Tableau III- 3).

Tableau III- 3 : Valeurs des constantes de formation conditionnelles et apparentes pour le système Pa(V)-IDA à différentes températures ($C_{Pa(V)} \leq 10^{-10} M$; $I(M) = 1 M$ (Na, H)ClO₄; $pCH = 2$ et $C_{TTA} = 5.10^{-2} M$)

T (°C)	$\log \beta_1^{cond}$	$\log \beta_2^{cond}$	$\log \alpha_{IDA^{2-}}$	$\log \beta_1^{app}$	$\log \beta_2^{app}$
25	$1,94 \pm 0,04$	$2,83 \pm 0,12$	$8,17 \pm 0,06$	$10,11 \pm 0,07$	$19,17 \pm 0,15$
40	$1,66 \pm 0,10$	$2,83 \pm 0,12$	$7,85 \pm 0,06$	$9,51 \pm 0,12$	$18,52 \pm 0,15$
50	$1,94 \pm 0,32$	$3,42 \pm 0,29$	$7,63 \pm 0,06$	$9,57 \pm 0,33$	$18,68 \pm 0,30$
60	$1,80 \pm 0,35$	$3,30 \pm 0,36$	$7,44 \pm 0,06$	$9,24 \pm 0,36$	$18,17 \pm 0,37$

L'erreur sur chaque valeur est donnée avec un intervalle de 95 %.

III.2.3 Détermination des grandeurs thermodynamiques

De la même façon que lors de l'étude de la complexation de Pa(V) par l'acide nitrilotriacétique, les grandeurs thermodynamiques ont été déterminées à partir des constantes de complexation déterminées aux différentes températures, regroupées dans le Tableau III- 3. Les données obtenues sur le système Pa(V)-NTA sont rappelées pour faciliter une comparaison. Les variations de $\log \beta_1^{app}$ et $\log \beta_2^{app}$ sont représentées sur les Figure III- 6 et Figure III- 7 en fonction de $1/T$ en utilisant la loi de Van't Hoff simplifiée (relation II-16).

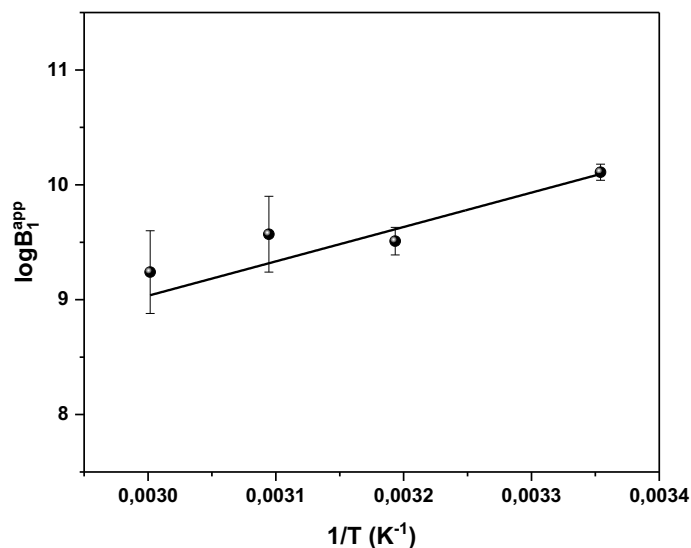


Figure III- 6 : Variation de $\log \beta_1^{app}$ en fonction de $1/T$ pour une force ionique de 1 M (Na, H)ClO₄

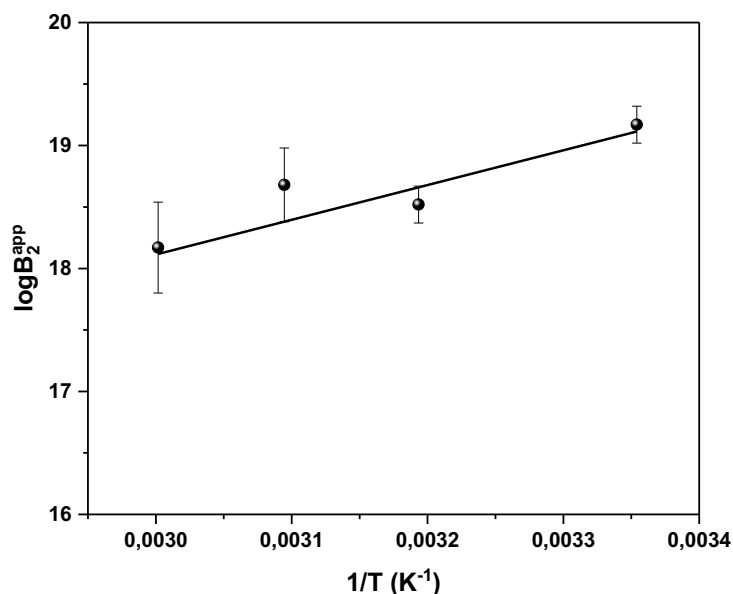


Figure III- 7 : Variation de $\log \beta_2^{app}$ en fonction de $1/T$ pour une force ionique de 1 M (Na, H)ClO₄

Tableau III- 4 : Grandeurs thermodynamiques associées à la formation des complexes Pa(V)-IDA et Pa(V)-NTA à I(M) = 1 M (Na, H)ClO₄.

		ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
β_1^{app}	$PaO(OH)^{2+} + IDA^{2-} + H^+ \rightleftharpoons PaO(IDA)^+ + H_2O$	-57 ± 22	-57 ± 22	0
K_2^{app}	$PaO(IDA) + IDA^{2-} \rightleftharpoons PaO(IDA)_2^-$	-31 ± 149	3 ± 88	185 ± 108
β_2^{app}	$PaO(OH)^{2+} + 2IDA^{2-} + H^+ \rightleftharpoons PaO(IDA)_2^- + H_2O$	-88 ± 127	-54 ± 66	185 ± 108
β_1^{app}	$PaO(OH)^{2+} + NTA^{3-} + H^+ \rightleftharpoons PaO(NTA) + H_2O$	-82 ± 23	-22 ± 7	201 ± 22
K_2^{app}	$PaO(NTA) + NTA^{3-} \rightleftharpoons PaO(NTA)_2^{3-}$	-81 ± 107	-7 ± 32	247 ± 102
β_2^{app}	$PaO(OH)^{2+} + 2NTA^{3-} + H^+ \rightleftharpoons PaO(NTA)_2^{3-} + H_2O$	-163 ± 84	-29 ± 25	448 ± 80

Contrairement à ce que nous avons observé pour le système Pa-NTA, la stabilité du complexe Pa-IDA de stœchiométrie (1:1) apparaît être exclusivement d'origine enthalpique. L'énergie libérée lors de la formation du complexe l'emporte sur les énergies nécessaires à la désolvatation autour du métal et du ligand, et à la rupture de la liaison Pa-OH. En revanche, la stabilité du complexe (1:2) est d'origine entropique. L'ajout d'un deuxième ligand pourrait traduire la libération d'un plus grand nombre de molécules d'eau autour du complexe $PaO(IDA)^+$ et une coordination multidentate de la deuxième molécule d'IDA. Par ailleurs, la formation du complexe (1:2) correspond au passage d'une forme cationique à une forme anionique plus volumineuse, d'où une plus grande déstructuration de la sphère d'hydratation. La même tendance (ΔH peu favorable et forte contribution entropique) est

observée pour la formation du complexe Pa-NTA de stœchiométrie (1:2), correspondant au passage d'une espèce neutre à une espèce anionique chargée 3-.

D'après les résultats obtenus dans ce travail, on remarque que le protactinium forme des complexes de stœchiométrie maximale (1:2) avec NTA et IDA. Les valeurs des constantes de complexation ($\log\beta_i^{app}(Pa - NTA) > \log\beta_i^{app}(Pa - IDA)$) indiquent que les complexes Pa(V)-NTA sont plus forts que les complexes Pa(V)-IDA, ce qui probablement dû à une coordinence plus grande dans les complexes nitrilotriacétique.

III.3 Etude thermodynamique par EC-ICP-MS

III.3.1 Etude des systèmes An(III)-IDA

III.3.1.1 Conditions

Les expériences ont été réalisées à pcH = 6, I(M) = 0,1 M (*Na, H*)ClO₄ à 25°C. Dans ces conditions, l'hydrolyse des actinides trivalents est négligeable. En effet, comme l'illustre le diagramme de répartition des espèces de l'américium(III) (Figure III- 8) dans une solution de force ionique 0,1 M (*Na, H*)ClO₄, à 25°C, à pH=6, il y a environ 98 % de la forme Am^{3+} et 2 % de la forme hydrolysée $AmOH^{2+}$. Les valeurs des constantes d'hydrolyse de l'américium(III) retenues par Guillaumont et al. [03GUI] à force ionique nulle ($\log K_1^{hydrolyse\ 0} = -7,50 \pm 0,5$ et $\log K_2^{hydrolyse\ 0} = -15,10 \pm 0,700$) ont été utilisées pour recalculer les constantes d'hydrolyse dans nos conditions expérimentales (0,1 M(*Na, H*)ClO₄) en utilisant la SIT ($\log K_1^{hydrolyse} = -7,62$ et $\log K_2^{hydrolyse} = -15,76$).

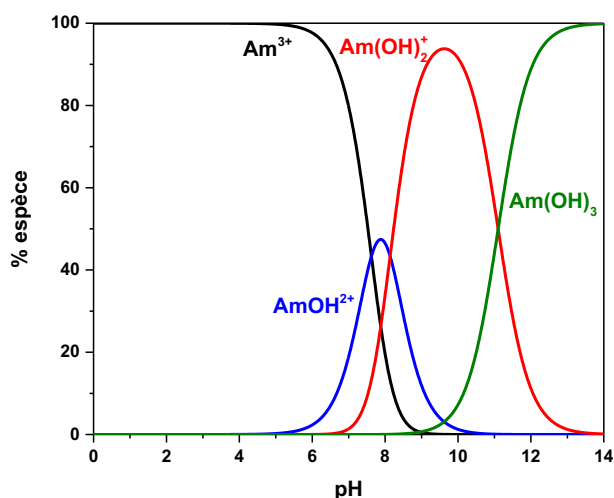


Figure III- 8 : Diagramme de répartition des espèces de l'américium(III) dans une solution de force ionique 0,1 M (*Na, H*)ClO₄, à 25°C d'après les données de Guillaumont et al. [03GUI].

III.3.1.2 Description des électrophérogrammes

Des électrophérogrammes d' Am^{3+} et de Cf^{3+} ont été enregistrés en faisant varier la concentration de IDA de 1.10^{-8} à $2,6.10^{-2}$ M, à force ionique 0,1 M (Na, H) ClO_4 , $T = 25^{\circ}C$ et $pH = 6$. La gamme de concentration d'IDA choisie ne modifie pas la valeur de la force ionique puisque la concentration maximale en IDA ne dépasse pas $\frac{1}{4}$ de la force ionique (0,1 M). Les conditions expérimentales permettent uniquement la formation des complexes (1 :1). Par souci de clarté, seules certaines mesures de mobilités électrophorétiques globales, μ_g , de Am (III) et Cf(III) en présence de IDA sont illustrées sur la Figure III-9.

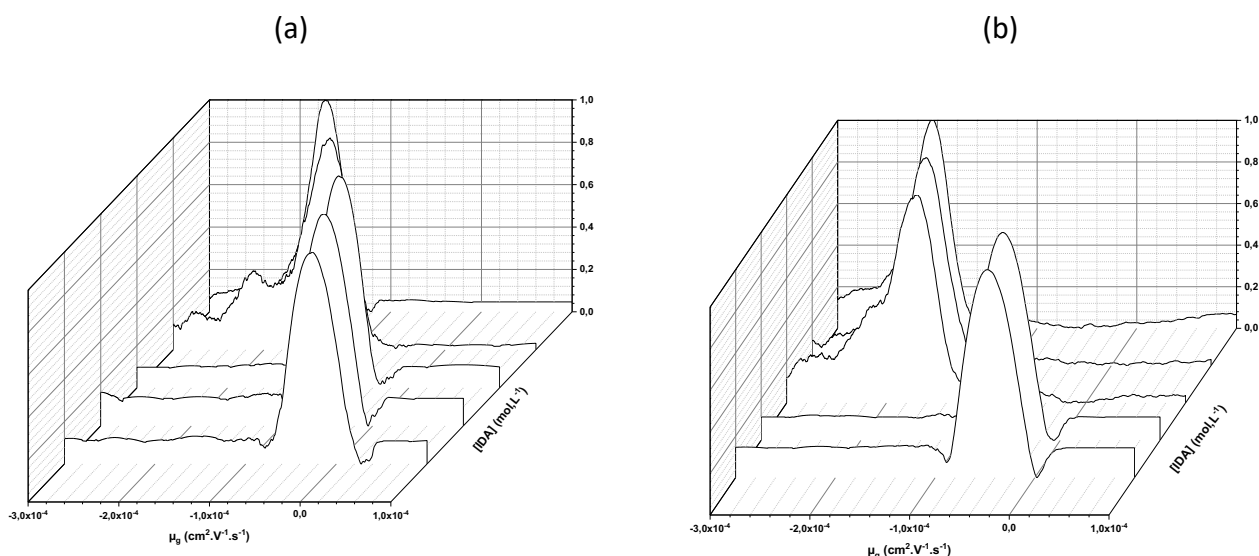


Figure III- 9 : Electrophérogrammes de (a) Am(III)-IDA et (b) Cf(III)-IDA avec $1.10^{-8} < C_{IDA} < 2,6.10^{-2}$ M ($I(M) = 0,1$ M (Na, H) ClO_4 , $T = 25^{\circ}C$ et $pH = 6$).

Quelle que soit la concentration de IDA, les électrophérogrammes ne présentent qu'un seul pic, ce qui signifie que les espèces mises en jeu dans l'étude sont labiles (cf. Paragraphe I.1.3.1). De plus, à concentration identique en ligand, on remarque que les complexes Am-IDA ont des mobilités supérieures à celles des complexes Cf-IDA, ce qui signifie que les complexes Am-IDA sont moins forts que les complexes Cf-IDA.

III.3.1.3 Mobilités électrophorétiques

En milieu non complexant : An^{3+}

Les mobilités électrophorétiques μ_g de l'américium(III) et du californium (III) ont été enregistrées à trois reprises en milieu (Na, H) ClO_4 0,1 M à $pH = 6$ en l'absence de ligand. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau III- 5 suivant.

Tableau III- 5 : Mobilités électrophorétiques de Am(III) et Cf(III) déterminées en milieu $(Na, H)ClO_4$ 0,1 M à pcH = 6 en l'absence de ligand

	Am(III)	Cf(III)
$\mu_g (m^2.V^{-1}.s^{-1})$	$4,70.10^{-4}$	$4,83.10^{-4}$
	$4,89.10^{-4}$	$4,91.10^{-4}$
	$4,92.10^{-4}$	$4,96.10^{-4}$
$\mu_{moyenne} (m^2.V^{-1}.s^{-1})$	$(4,84 \pm 0,24).10^{-4}$	$(4,90 \pm 0,13).10^{-4}$

La différence de mobilité entre les deux ions aquo Am^{3+} et Cf^{3+} peut-être corrélée à une différence entre leur taille respective. Les rayons ioniques de Am^{3+} et Cf^{3+} en coordinence 6 valent respectivement 0,975 et 0,95 Å [76SHA]. L'ion Am^{3+} , plus volumineux, migre moins vite que Cf^{3+} d'où une mobilité plus faible. Toutefois cette différence de mobilité n'est que de 5%, ce qui correspond à l'écart-type de notre mesure. Même si la tendance attendue est observée, nous pouvons considérer que ces éléments ont la même mobilité électrophorétique.

En milieu complexant : An(III)-IDA

Les mobilités électrophorétiques μ_g des deux actinides ont été enregistrées en milieu 0,1 M, $(Na, H)ClO_4$, T = 25°C, pcH = 6 et $1.10^{-8} < C_{IDA} < 2,6.10^{-2}$ M.

La Figure III-10 montre une diminution de la mobilité électrophorétique lorsque la concentration totale de IDA augmente. En effet, la mobilité électrophorétique de l'américium en milieu non complexant est $4,84.10^{-4} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ et devient égale à $2,34.10^{-4} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ en milieu complexant ($C_{IDA} = 2,6.10^{-2}$ M). Dans le cas du californium, la mobilité en milieu non complexant est $4,90.10^{-4} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ et diminue jusqu'à $1,99.10^{-4} m^2.V^{-1}.s^{-1}$, en présence d'IDA ($C_{IDA} = 2,6.10^{-2}$ M). Cela traduit le passage de la forme libre chargée +3 (An^{3+}) vers la forme complexée $AnIDA^+$. Les valeurs relativement élevées des mobilités d'Am(III) et Cf(III) même en présence de ligand confirment la présence d'espèces cationiques majoritaires en solution. Cela indique probablement que le complexe (1:2) chargé négativement ($Am(IDA)_2^-$) n'est pas formé, ou est très minoritaire, dans nos conditions.

III.3.1.4 Détermination des constantes de complexation

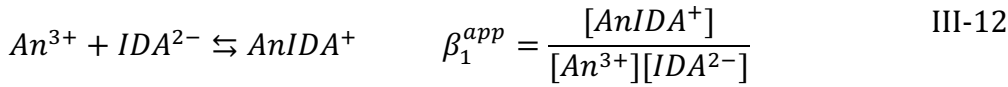
Comme indiqué dans les paragraphes précédents, les systèmes étudiés mettent en jeu des complexes labiles. De plus, dans nos conditions expérimentales ($I(M) = 0,1$ M $(Na, H)ClO_4$, $1.10^{-8} < C_{IDA} <$

$2,6 \cdot 10^{-2}$ M, $T=25^\circ\text{C}$), seul le complexe (1 :1) est formé. Le pic de migration obtenu correspond à la somme de toutes les mobilités électrophorétiques individuelles pondérées par la fraction molaire de chaque espèce et s'écrit :

$$\mu_g = x_{AnIDA^+} \cdot \mu_{AnIDA^+} + x_{AnHIDA^{2+}} \cdot \mu_{AnHIDA^{2+}} + x_{An^{3+}} \cdot \mu_{An^{3+}} + x_{AnOH^{2+}} \cdot \mu_{AnOH^{2+}} \quad \text{III-11}$$

Avec μ_{AnIDA^+} , $\mu_{AnHIDA^{2+}}$, $\mu_{An^{3+}}$ et $\mu_{AnOH^{2+}}$ les mobilités respectives de $AnIDA^+$, $AnHIDA^{2+}$, An^{3+} et $AnOH^{2+}$ et x_{AnIDA^+} , $x_{AnHIDA^{2+}}$, $x_{An^{3+}}$ et $x_{AnOH^{2+}}$ les fractions molaires de $AnIDA^+$, $AnHIDA^{2+}$, An^{3+} et $AnOH^{2+}$.

Afin de comparer les valeurs de constantes de complexation déterminées dans ce travail avec les valeurs de la littérature, nous avons choisi d'exprimer les constantes de formation apparentes en fonction de la forme IDA^{2-} . Nous avons ajusté les valeurs des mobilités électrophorétiques globales déterminées expérimentalement en fonction de la concentration en IDA^{2-} . L'équilibre de complexation (1 :1) des An^{3+} par IDA^{2-} s'écrit selon l'équilibre III-12:



En introduisant l'expression de la constante apparente β_1^{app} (équation III-12) dans l'équation III-11, la mobilité électrophorétique globale s'exprime selon :

$$\mu_g = \frac{[An^{3+}] + \beta_1^{app} \cdot [IDA^{2-}] \cdot \mu_{AnIDA^+}}{1 + \beta_1^{app} \cdot [IDA^{2-}]} \quad \text{III-13}$$

L'ajustement par cette équation des mobilités électrophorétiques globales en fonction de $C_{IDA^{2-}}$ permet d'obtenir les constantes de formation apparentes des complexes $An(III)IDA^+$. La Figure III-10 illustre cet ajustement.

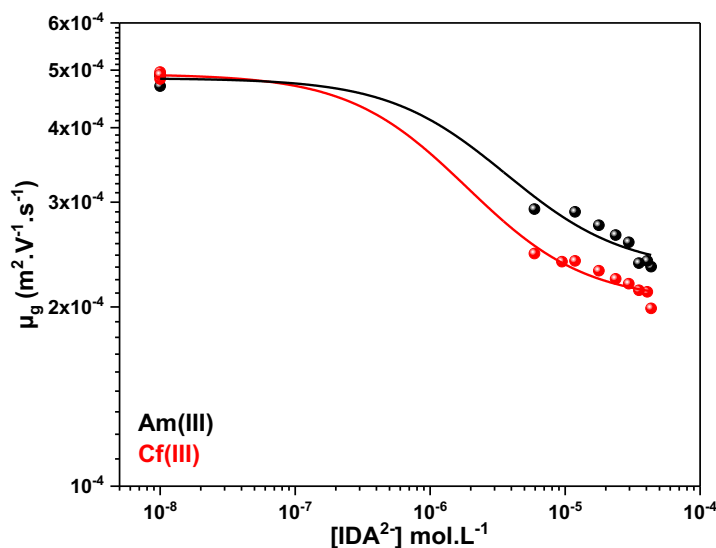


Figure III-10: Variation de la mobilité électrophorétique globale de Am(III) (en noir) et Cf(III) (en rouge), en fonction de la concentration en IDA^{2-} ($I(M) = 0,1$ M, $T = 25^{\circ}C$ et $pcH = 6$).

Les constantes de formation apparentes des complexes formés ont été déterminées égales à :

$$\log \beta_1^{app} = 5,60 \pm 0,29 \text{ pour le complexe } AmIDA^+.$$

$$\log \beta_1^{app} = 5,92 \pm 0,29 \text{ pour le complexe } CfIDA^+.$$

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la valeur de $\log \beta_1^{app}$ avec le numéro atomique Z et donc avec la diminution du rayon ionique, ce qui reflète que les interactions An-ligand sont essentiellement ioniques. Ce constat est en accord avec l'évolution des constantes de formation le long de la série des actinides observée par Leguay lors de l'étude de la formation des complexes Am(III)-DTPA, Cm(III)-DTPA et Cf(III)-DTPA [12LEG] [71BRA].

III.3.2 Etude des systèmes An(VI)-IDA

III.3.2.1 Conditions

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que l'étude des systèmes An(III)-IDA, à savoir $I(M) = 0,1$ M (Na, H) ClO_4 , $T = 25^{\circ}C$ et $pcH = 6$. Dans ces conditions, il y a environ 74% de $PuO_2(OH)^+$, 24% de PuO_2^{2+} et 2% de $PuO_2(OH)_2$, comme l'illustre la Figure III-11. Les valeurs des constantes d'hydrolyse du plutonium(VI) issue de [03GUI] à force ionique nulle ($\log K_1^{hydrolyse\ 0} = -5,500 \pm 0,500$ et $\log K_2^{hydrolyse\ 0} = -13,200 \pm 1,500$) ont été utilisées pour recalculer les constantes d'hydrolyse dans nos conditions expérimentales ($0,1$ M (Na, H) ClO_4) en utilisant la SIT ($\log K_1^{hydrolyse} = -5,706$ et $\log K_2^{hydrolyse} = -13,410$).

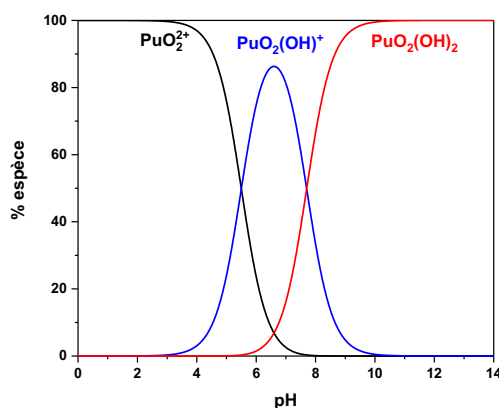


Figure III-11 : Diagramme de répartition des espèces de plutonium(VI) dans une solution de force ionique 0,1 M $(Na, H)ClO_4$, à 25°C d'après les données de Guillaumont et al. [03GUI].

III.3.2.2 Description des électrophérogrammes

Des électrophérogrammes de NpO_2^{2+} et de PuO_2^{2+} ont été enregistrés en faisant varier la concentration de IDA de 1.10^{-8} à 2.10^{-2} M, à force ionique 0,1 M $(Na, H)ClO_4$, $T = 25^\circ C$ et $pcH = 6$. Ces conditions expérimentales permettent la formation de complexes (1:1) et (1:2). Par souci de clarté, seules certaines mesures de mobilités électrophorétiques globales, μ_g , de Np(VI) et Pu(VI) en présence de IDA sont illustrées sur la Figure III- 12.

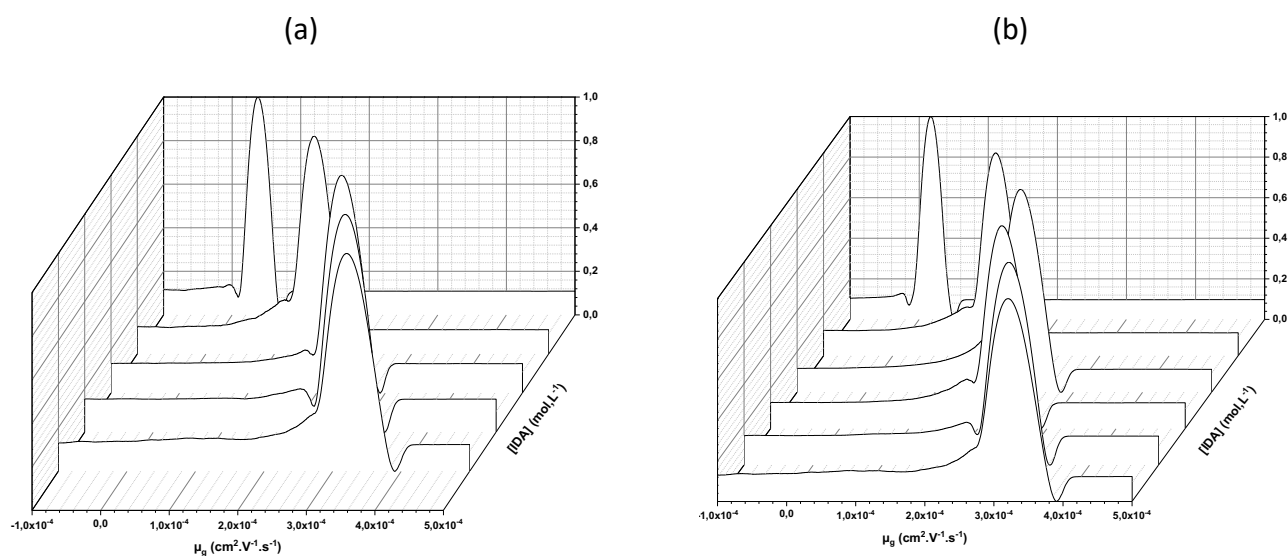


Figure III-12 : Electrophérogrammes de (a) Np(VI)-IDA et (b) Pu(VI)-IDA avec $1.10^{-8} < C_{IDA} < 2.10^{-2}$ M ($I(M) = 0,1$ M $(Na, H)ClO_4$, $T = 25^\circ C$ et $pcH = 6$).

Comme dans le cas de l'étude des complexes An(III)-IDA, on remarque que quelle que soit la concentration en IDA, les électrophérogrammes ne présentent qu'un seul pic, ce qui signifie que les

espèces mises en jeu dans l'étude sont labiles (cf. Paragraphe I.1.3.1). On remarque également, que les mobilités électrophorétiques de Pu(VI) et Np(VI) en absence de ligand sont identiques et que les variations de mobilité en présence de complexant sont similaires pour ces deux actinides. Cela signifie d'une part que la force des complexes Pu(VI)-IDA et Np(VI)-IDA est la même et d'autre part que ces deux éléments sont analogues.

III.3.2.3 Mobilités électrophorétiques

En milieu non complexant : AnO_2^{2+}

Les mobilités électrophorétiques μ_g du plutonium(VI) et du neptunium(VI) ont été enregistrées à $pH = 6$ en l'absence de ligand et ont été respectivement déterminées égales à :

$6,33 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le Pu(VI) ;

$6,30 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le Np(VI).

En milieu complexant :

Les mobilités électrophorétiques μ_g des deux actinides ont été enregistrées en milieu 0,1 M, $(Na, H)ClO_4$, $T = 25^\circ\text{C}$, $pH = 6$ et $1 \cdot 10^{-8} < C_{IDA} < 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

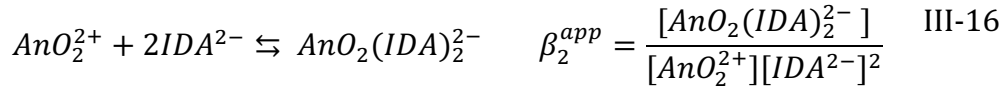
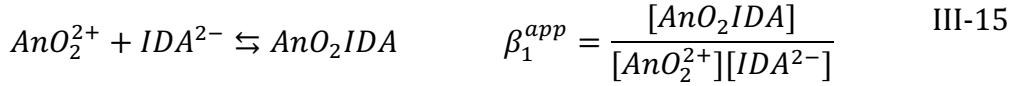
On observe bien une variation de la mobilité électrophorétique globale (Equation III-16) vers des valeurs plus faibles lorsque la concentration totale de IDA augmente. En effet, les mobilités de Np(VI) et Pu(VI) en l'absence de ligand sont de l'ordre de $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et diminuent jusqu'à environ $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette diminution de la mobilité électrophorétique globale avec l'augmentation de la concentration de IDA reflète une diminution de la charge globale des espèces en solution; ce qui semble correspondre à la formation de complexes (1:1) neutres (AnO_2IDA) pour $10^{-7} < C_{IDA^{2-}} < 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ puis de complexes (1:2) de charge négative ($AnO_2(IDA)_2^{2-}$) pour $10^{-6} < C_{IDA^{2-}} < 4 \cdot 10^{-5}$. Les valeurs de mobilités, restant positives, indiquent bien que plusieurs espèces sont présentes en solution.

III.3.2.4 Détermination des constantes de complexation

Comme indiqué précédemment, les systèmes étudiés mettent en jeu des complexes labiles. Ainsi, le pic de migration obtenu correspond à la somme de toutes les mobilités électrophorétiques individuelles pondérées par la fraction molaire de chaque espèce et s'écrit :

$$\begin{aligned} \mu_g = & x_{AnO_2IDA} \cdot \mu_{AnO_2IDA} + x_{AnO_2(HIDA)^+} \cdot \mu_{AnO_2(HIDA)^+} + x_{AnO_2IDA_2^{2-}} \cdot \mu_{AnO_2IDA_2^{2-}} \\ & + x_{AnO_2(HIDA)_2} \cdot \mu_{AnO_2(HIDA)_2} + x_{AnO_2^{2+}} \cdot \mu_{AnO_2^{2+}} \\ & + x_{PuO_2(OH)^+} \cdot \mu_{PuO_2(OH)^+} + x_{PuO_2(OH)_2} \cdot \mu_{PuO_2(OH)_2} \end{aligned} \quad \text{III-14}$$

Afin de comparer les valeurs de constantes de complexation déterminées dans ce travail avec les valeurs de la littérature, nous avons choisi d'exprimer les constantes de formation apparente en fonction de la forme IDA^{2-} . Nous avons ajusté les valeurs des mobilité électrophorétiques globales déterminées expérimentalement en fonction de la concentration en IDA^{2-} . Les équilibres de complexation des AnO_2^{2+} par IDA^{2-} s'écrivent selon les équilibres suivants :



En introduisant les expressions des constantes apparentes β_1^{app} (Equation III-15) et β_2^{app} (Equation III-16) dans l'équation III-14, la mobilité électrophorétique globale s'exprime :

$$\mu_g = \frac{[AnO_2^{2+}] + \beta_1^{app} \cdot [IDA^{2-}] \cdot \mu_{AnO_2-IDA} + \beta_2^{app} \cdot [IDA^{2-}]^2 \cdot \mu_{AnO_2(IDA)_2^{2-}-(IDA)_2}}{1 + \beta_1^{app} \cdot [IDA^{2-}] + \beta_2^{app} \cdot [IDA^{2-}]^2} \quad \text{III-17}$$

L'ajustement des mobilités électrophorétiques globales en fonction de $C_{IDA^{2-}}$ par l'équation III-17 permet d'obtenir les constantes de formation apparentes des complexes AnO_2IDA et $AnO_2(IDA)_2^{2-}$. Ce travail est illustré sur la Figure III-13.

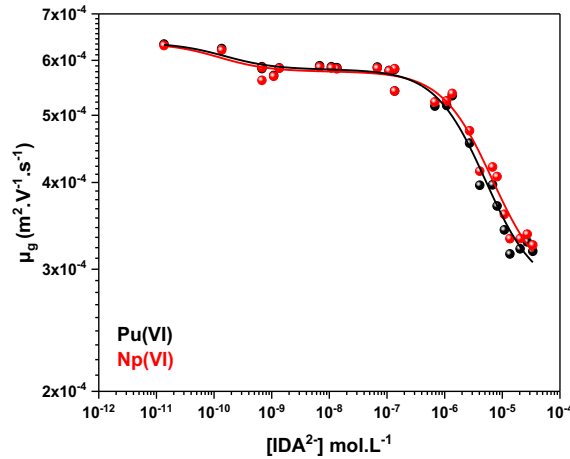


Figure III-13 : Variation de la mobilité électrophorétique globale de Pu(VI) (en noir) et Np(VI) (en rouge), en fonction de la concentration en IDA^{2-} ($I(M) = 0,1$ M, $T = 25^\circ\text{C}$ et $p\text{cH} = 6$).

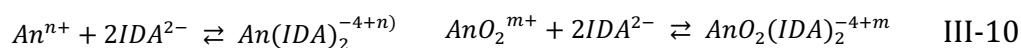
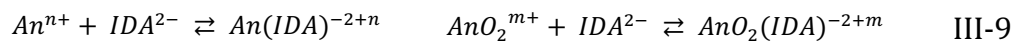
Les constantes de formation apparentes des complexes formés ont été déterminées égales à :

$\log \beta_1^{app} = 9,83 \pm 0,47$ et $\log \beta_2^{app} = 15,28 \pm 0,72$ pour les complexes PuO_2IDA et $PuO_2(IDA)_2^{2-}$ respectivement ;

et $\log\beta_1^{app} = 9,93 \pm 0,47$ et $\log\beta_2^{app} = 15,26 \pm 0,72$ pour les complexes NpO_2IDA et $NpO_2(IDA)_2^{2-}$ respectivement.

III.4 Discussion

Les constantes de formation de complexes d'actinides-IDA disponibles dans la littérature et déterminées dans ce travail, sont regroupées dans le Tableau III- 6. Les équilibres de formation $\log\beta_{1,0}^{app}$ et $\log\beta_{2,0}^{app}$ sont les suivant :



n = 3 ou 4

m = 1 ou 2

Avec : n et m, la charge de l'ion métallique impliqué dans le complexe.

Tableau III- 6 : Valeurs des constantes apparentes de complexation d'actinides à différents degrés d'oxydation par l'acide iminodiacétique issues de la littérature et celles issues de ce travail.

	Actinides	$\log\beta_{1,0}^{app}$	$\log\beta_{2,0}^{app}$	pCH	Milieu	Réf
Trivalentes	Am^{3+}	6,94	11,4	NP	0,1m (H,NH ₄)ClO ₄	[06CHO]
		7,87	---	NP	0,5 m (Na,H)ClO ₄	
		6,15	---	NP	1,0 m KCl	
		5,60 ± 0,29	---	6	0,1 M (Na,H)ClO ₄	Ce travail
	Cm^{3+}	7,20	---	NP	0,1m (H,NH ₄)ClO ₄	[06CHO]
		7,89	---	NP	0,5 m (Na,H)ClO ₄	
	Cf^{3+}	5,92 ± 0,29	---	6	0,1 M (Na,H)ClO ₄	Ce travail
Tétravalents	Th^{4+}	9,32	---	NP	0,1 M	[82MAR]
Pentavalents	$\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$	10,11 ± 0,07	19,17 ± 0,15	2	1 M (Na,H)ClO ₄	Ce travail
	NpO_2^{+}	5,85 ± 0,22	7,62 ± 0,22	NP	1 M (Na,H)ClO ₄	[10TIA]
		5,88 ± 0,01	---	NP	1 M (Na,H)ClO ₄	[01JEN]
		5,81 ± 0,02	---	NP	0,5 M (Na,H)ClO ₄	[90RIZ]
		5,64 ± 0,01	---	7,5 ± 0,5	1 M (Na,H)ClO ₄	[83INO]
		5,76 ± 0,01	---	6,7 ± 0,3	1 M (Na,H)ClO ₄	
		6,27 ± 0,11	---	NP	0,1 M (Na,H)ClO ₄ ou 0,1 M (H,NH ₄)ClO ₄	[70EBE]
Hexavalents	UO_2^{2+}	9,90 ± 0,08	16,42 ± 0,21	NP	0,1 M (Na,H)ClO ₄	[03JIA]
		8,66 ± 0,02	---	NP	1 M (Na,H)ClO ₄	[73CAS]
		8,86 ± 0,02	---	NP	0,1 M KNO ₃	[64RAJ]
		8,96 ± 0,02	---	NP	0,1 M KNO ₃	
		8,97 ± 0,02	---	NP	0,1 M KNO ₃	
		8,71 ± 0,02	---	NP	1 M KNO ₃	
		8,78 ± 0,02	---	NP	1 M KNO ₃	
		8,70 ± 0,04	---	NP	1 M KNO ₃	
		8,73 ± 0,04	17,28 ± 0,05	NP	0,1 M KNO ₃	[82NOU]
	NpO_2^{2+}	8,72 ± 0,02	---	NP	1 M (Na,H)ClO ₄	[73CAS]
		9,93 ± 0,47	15,26 ± 0,72	6	0,1 M (Na,H)ClO ₄	Ce travail
	PuO_2^{2+}	8,50 ± 0,02	---	NP	1 M (Na,H)ClO ₄	[73CAS]
		9,83 ± 0,47	15,28 ± 0,72	6	0,1 M (Na,H)ClO ₄	Ce travail

NP : non précisé

D'après le Tableau III- 6, on observe que IDA forme des complexes (1:1) et (1:2) quel que soit le degré d'oxydation de l'actinide. Concernant les actinides tétravalents, une seule référence sur les complexes (1 :1) avec le thorium (IV) est disponible [82MAR]. Les valeurs des constantes de complexation des actinides par l'acide iminodiacétique sont en accord avec l'ordre de classement observé habituellement, c'est-à-dire en l'absence de contrainte stérique : An(V) < An(III) < An(VI) < An(IV). Les interactions An-ligand sont majoritairement électrostatiques.

On remarque que les valeurs des constantes de complexation de Pa(V) et Np(V) sont séparées de plusieurs ordres de grandeurs (4 pour β_1^{app} et 11 pour β_2^{app}). La comparaison de Pa(V) et Np(V), basée

sur la similarité du degré d'oxydation n'est pas valide. En revanche, on observe que les valeurs des constantes de complexation de Pa(V) et des actinides hexavalents et du thorium(IV) sont relativement proches.

Concernant l'étude de la complexation des actinides trivalents par IDA, seules trois valeurs de constante de complexation relative au complexe $AmIDA^+$ sont disponibles dans la littérature [68DEL, 82ENS, 06CHO]. Elles ont été déterminées dans des électrolytes variés et pour différentes valeurs de force ionique. De ce fait, il est difficile d'exclure une valeur plutôt qu'une autre. Il serait possible de discuter de ces valeurs selon trois méthodes.

- Les paramètres de la TIS ($\Delta\epsilon$) pourraient être calculés afin de vérifier si les points sont dans la variation attendue. Or, ici le point à force ionique 1 M (KCl) n'a pas été déterminé dans le même milieu que les autres données ($Na, HClO_4$), il ne peut donc pas être pris en compte.
- L'équation de Davies valable jusqu'à $I = 0, 1$ M pourrait être utilisée. Or, nous n'avons que deux valeurs, ce qui ne permet pas d'utiliser ce modèle.
- Les constantes de complexation à force ionique nulle pourraient être calculées en utilisant la TIS et les coefficients d'interaction spécifique associés à chaque milieu ($NaClO_4, KCl$) comparer les valeurs.

Nous avons utilisé cette dernière méthode dans la suite de ce travail. Les valeurs des constantes de formation des complexes Am-IDA issues de la littérature ainsi que la valeur déterminée dans ce travail ont été recalculées à force ionique nulle grâce à la TIS. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau III- 7.

Tableau III- 7 : Valeurs des constantes de formation des complexes Am-IDA déterminées dans des électrolytes variés et à différentes force ionique issues de la littérature, et recalculées à force ionique nulle, ainsi que les valeurs déterminées dans ce travail

Milieu	Force ionique (molalité)	$\log \beta_1^{app}$	$\log \beta_1^{app0}$ recalculées à 0 M	Méthodes	Références
H, NH_4ClO_4	0,1	(6,93) 6,94	8,26	(Spectrophotométrie) Méthode algébrique	[68DEL]
$(Na, H)ClO_4$	0,5	7,87	9,95	Extraction par solvant	[82ENS]
KCl	1	6,15	8,64	NP	[06CHO]
$(Na, H)ClO_4$	0,1	5,60	6,91	EC-ICP-MS	Ce travail

NP : non précisé

En comparant les valeurs à force ionique nulle, le constat est que seules deux valeurs sur quatre sont proches ($\log \beta_1^{app0} = 8,26$ et $\log \beta_1^{app0} = 8,64$), mais la valeur de la constante de complexation déterminée dans ce travail pour le complexe $AmIDA^+$ n'est pas aberrante ($\log \beta_1^{app} = 5,60 \pm 0,29$). Pour le moment, aucune explication ne peut être émise afin d'expliquer cette dispersion.

Concernant la complexation du californium(III) par IDA, il n'existe pas à notre connaissance, de valeurs de constante de complexation disponible dans la littérature. La constante de complexation déterminée dans ce travail pour le complexe $CfIDA^+$ a été définie égale à $5,92 \pm 0,29$. Cette valeur est supérieure à celle que nous avons obtenue pour le complexe $AmIDA^+$ ($\log \beta_1^{app} = 5,60 \pm 0,29$). L'augmentation de la constante de complexation avec le numéro atomique et donc avec la diminution du rayon ionique reflète des interactions An-ligand essentiellement ionique. Ce constat est en accord avec les résultats obtenus par Leguay lors de l'étude de la complexation de Am(III), Cm(III) et Cf(III) par le DTPA [71BRA] [10LEG].

Une seule équipe a étudié les complexes Np(VI)-IDA et Pu(VI)-IDA [73CAS]. Les auteurs ont uniquement observé la formation de complexes (1:1) en raison de la plage de concentration du ligand étudié. En revanche, plusieurs études sur la complexation de l'uranyle par l'IDA, dans des électrolytes variés et pour des valeurs de forces ioniques de 0,1 ou 1 M, sont disponibles dans la littérature [64RAJ, 73CAS, 82NOU, 03JIA]. Une étude comparative des valeurs des constantes de complexation des actinides aux degrés d'oxydation +VI par IDA a été effectuée et est représentée sur la Figure III-13. A partir des valeurs à 1 M et en utilisant la TIS, nous avons recalculé les valeurs des constantes

de complexation à 0,1 M. Les valeurs issues de la littérature et recalculées sont regroupées dans le Tableau III- 8.

Tableau III- 8 : Valeurs des constantes de formation des complexes An(VI)-IDA issues de la littérature et recalculées à 0,1 M grâce à la TIS, ainsi que les valeurs déterminées dans ce travail.

Actinides	$\log\beta_1^{app}$	$\log\beta_1^{app}$ recalculée à 0,1 M	$\log\beta_2^{appo}$	$\log K_2^{app}$	Références
NpO_2^{2+}	$8,72 \pm 0,02$	$9,32 \pm 0,28$	-	-	[73CAS]
	$9,93 \pm 0,47$	$9,93 \pm 0,47$	$15,26 \pm 0,72$	$5,33 \pm 0,25$	Ce travail
PuO_2^{2+}	$8,50 \pm 0,02$	$9,10 \pm 0,28$	-	-	[73CAS]
	$9,83 \pm 0,47$	$9,83 \pm 0,47$	$15,28 \pm 0,72$	$5,45 \pm 0,25$	Ce travail
UO_2^{2+}	$9,90 \pm 0,08$	-	$16,42 \pm 0,21$	$6,52 \pm 0,13$	[03JIA]
	$8,86 \pm 0,02$	-			[64RAJ]
	$8,96 \pm 0,02$	-			[64RAJ]
	$8,97 \pm 0,02$	-			[64RAJ]
	$8,73 \pm 0,04$	-			[82NOU]
	$8,70 \pm 0,04$	$9,31 \pm 0,28$			[64RAJ]
	$8,78 \pm 0,04$	$9,39 \pm 0,28$			[64RAJ]
	$8,71 \pm 0,04$	$9,32 \pm 0,28$			[64RAJ]
	$8,66 \pm 0,04$	$9,27 \pm 0,28$			[73CAS]

A partir des valeurs à 0,1 M, la variation des constante de formation β_1^{app} des complexes An(VI)-IDA à 0,1 M en fonction de la première constante d'hydrolyse de Np(VI), U(VI) et Pu(VI) déterminée à force ionique nulle et respectivement égale à $-5,1$; $-5,25$ et $-5,5^1$, a été représentée sur la Figure III- 14. On remarque que les valeurs de $\log\beta_1^{app}$ des An(VI) sont comprises entre 8,6 et 9,4, avec des barres d'erreur importante et que les valeurs correspondantes aux complexes U(VI)-IDA déterminées

¹ Communication personnelle Jean AUPIAIS

ou recalculées à 0,1 M sont très dispersées. Bien que nos valeurs soient situées dans la limite haute, elles ne peuvent pas être exclues si on considère les incertitudes associées.

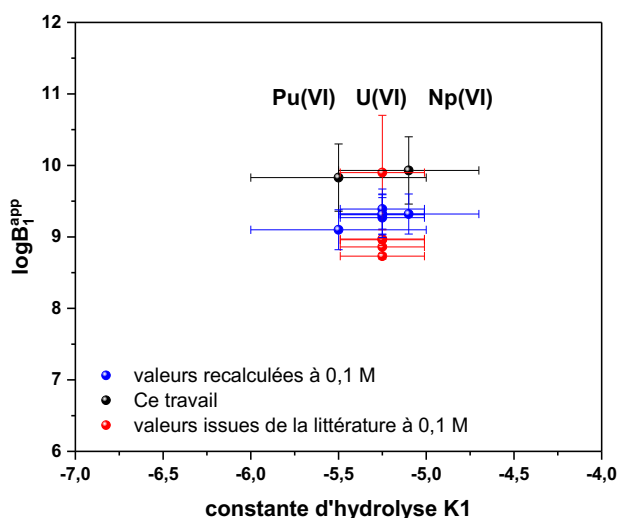


Figure III-14 : Variation des constante de formation β_1^{app} des complexes An(VI)-IDA à 0,1 M en fonction de la première constante des An(VI)

Il serait intéressant de disposer de données structurales expérimentales (EXAFS) ou/et théorique pour déterminer une variation des distances interatomiques le long de la série.

Afin de voir s'il existe une tendance entre les valeurs des constantes de complexation des différents actinides avec IDA, nous avons représenté les valeurs de $\log \beta_1^{app}$ en fonction de la première constante d'hydrolyse de plusieurs éléments (Figure III-15). Les valeurs utilisées sont compilées en Annexe E. On observe une évolution linéaire pour les éléments divalents et les lanthanides. On remarque que les valeurs calculées au cours de notre étude pour les actinides 3+ et 6+ sont proches des valeurs reportées dans la littérature.

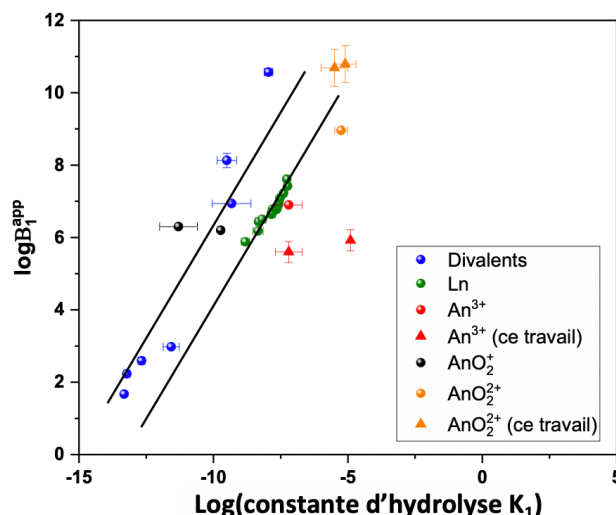


Figure III- 15 : Evolution de $\log\beta_1^{app}$ en fonction de la première constante d'hydrolyse

Concernant le protactinium, il reste délicat de comparer les constantes de complexation déterminées dans ce travail avec celles des autres actinides puisqu'il est sous la forme hydrolysée et que la valeur de la première constante d'hydrolyse n'est pas accessible.

III.5 Étude structurale

III.5.1 Analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X

L'analyse structurale du complexe Pa-IDA a été réalisée sur un échantillon dont la préparation est décrite au paragraphe I.2.3.2. Le spectre d'absorption des rayons X enregistré au seuil L_{III} du protactinium en présence d'acide iminodiacétique est similaire à celui observé lors de l'analyse de l'échantillon Pa-NTA (cf. Figure II-17).

Malheureusement, comme dans le cas de l'échantillon Pa-NTA, les conditions expérimentales ne semblent pas favorables à la formation d'un complexe Pa-IDA. Aucune trace de précipitation n'est observable même deux mois après l'analyse SAX. A ce jour, la forme du protactinium dans l'échantillon reste inconnue. Pour remédier à ce problème, il serait nécessaire de diminuer l'acidité. Face à cet échec, des calculs de dynamique moléculaire ont permis d'apporter des informations sur la structure du complexe d'ordre maximal formé lors de la complexation de Pa(V) par IDA.

III.5.2 Calculs de dynamique moléculaire

Des calculs de dynamique moléculaire **ab initio** (AIMD) ont été effectués par Bruno Siberchicot (CEA/DAM/DIF Bruyères-le-Châtel) sur le complexe $PaO(IDA)_2^+$. Les structures électroniques et énergies totales ont été déterminées par la méthode PAW (Projected Augmented Wave), l'une des

techniques de calcul les plus efficaces, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) associée à l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le code utilisé est ABINIT [02GON], la fonctionnelle d'échange-corrélation est PBE [96PER] et les corrections relativistes de la fonction d'onde ont été prises en compte. L'énergie de coupure des ondes planes est de 327 eV et les calculs sont effectués au point Γ de la zone de Brillouin. Les pseudopotentiels des éléments C, O, H sont ceux de la table ABINIT et celui du protactinium a été calculé à l'aide du code ATOMPAW [01HOL]. La boîte de simulation est de 25 Å pour un ion entouré de 96 molécules d'eau. Cette prise en compte d'un solvant explicite permet de simuler l'hydratation de l'ion au-delà de ses deux premières sphères. Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées dans l'ensemble isocinétique à 298 K pour un système de densité 1 et pour 4000 pas de temps de 0,48 fs chacun. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la pression et l'énergie sont calculées en faisant la moyenne sur les 1000 pas de temps suivants. Le calcul des fonctions de distributions radiales donne alors accès aux diverses distances interatomiques.

L'optimisation de la structure est présentée sur la Figure III- 16. Par souci de clarté, les molécules d'eau n'ont pas été représentées. Les distances interatomiques obtenues sont regroupées dans le Tableau III- 9.

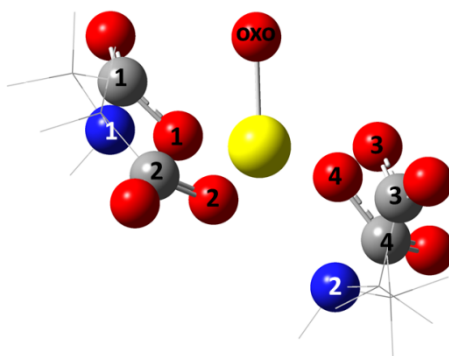


Figure III- 16 : Structure optimisée du complexe $PaO(IDA)_2^+$ (en jaune les atomes de protactinium, en rouge les atomes d'oxygène, en bleu les atomes d'azote et en gris les atomes de carbone)

Dans ce complexe, le protactinium présente un nombre de coordination de 7 avec l'atome d'oxygène de la liaison oxo à la distance de 1,83 Å, un atome d'oxygène de chacune des quatre fonctions carboxyliques de IDA à une distance moyenne de 2,34 Å et les deux atomes d'azote à une distance moyenne de 2,63 Å, et en ne prenant pas en compte les molécules d' H_2O .

Tableau III- 9 : Distances interatomiques en Ångström de la structure $PaO(IDA)_2^+$ optimisée par dynamique moléculaire.

Distances	
$Pa - O_{oxo}$	1,83
$Pa - O_{IDA}^1$	2,37
$Pa - O_{IDA}^2$	2,35
$Pa - O_{IDA}^3$	2,29
$Pa - O_{IDA}^4$	2,34
$Pa - O_{IDA}^{moyenne}$	2,34
$Pa - N^1$	2,56
$Pa - N^2$	2,69
$Pa - N^{moyenne}$	2,63

Les distances obtenues par dynamique moléculaire sont différentes de celles obtenues par SAX, ce qui indique que c'est bien une forme autre que $PaO(IDA)_2^+$ qui est présente dans la solution analysée par SAX.

III.5.3 Comparaison des structures obtenues par DFT et par dynamique moléculaire

D'après les structures optimisées par DFT pour le complexe Pa(V)-NTA, on observe que deux (Figure II-19 (b) et (c)) ou trois groupements carboxyliques (Figure II-19 (a)) peuvent être impliqués dans la coordination. Concernant la complexation du protactinium par IDA, les deux fonctions carboxyliques de la molécule interviennent dans la coordination. Si l'on compare les distances interatomiques obtenues par DFT et dynamique moléculaire pour les systèmes Pa(V)-NTA et Pa(V)-IDA respectivement, on observe que les distances ($Pa - O_{ligand}$ et $Pa - N_{ligand}$) sont plus courtes dans le complexe Pa(V)-IDA que dans le complexe Pa(V)-NTA. Ces différences peuvent s'expliquer par la taille des ligands : la molécule d'IDA étant plus petite que celle de NTA, elle a une flexibilité plus grande pour interagir avec le protactinium.

III.6 Bilan

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la complexation des actinides par l'acide iminodiacétique ($HN(CH_2COOH)_2$). L'étude thermodynamique par extraction liquide-liquide avec le protactinium à l'échelle des traces ($C_{Pa(V)} = 10^{-10} M$) a permis de conclure à la formation de deux complexes successifs qui correspondent à une espèce cationique $PaO(IDA)^+$ et à une espèce anionique $PaO(IDA)_2^-$.

Les constantes de complexation ont été déterminées à partir de l'étude systématique des variations du coefficient de distribution de Pa(V) dans le système $TTA/toluène/H_2O/NaClO_4/HClO_4/IDA$ en fonction de la concentration d'acide iminodiacétique à différentes température (25, 40, 50 et 60°C).

La Figure III- 17 illustre la spéciation de Pa(V) en présence de IDA à 25°C, dans un milieu de force ionique 1 M et d'acidité 0,01 M.

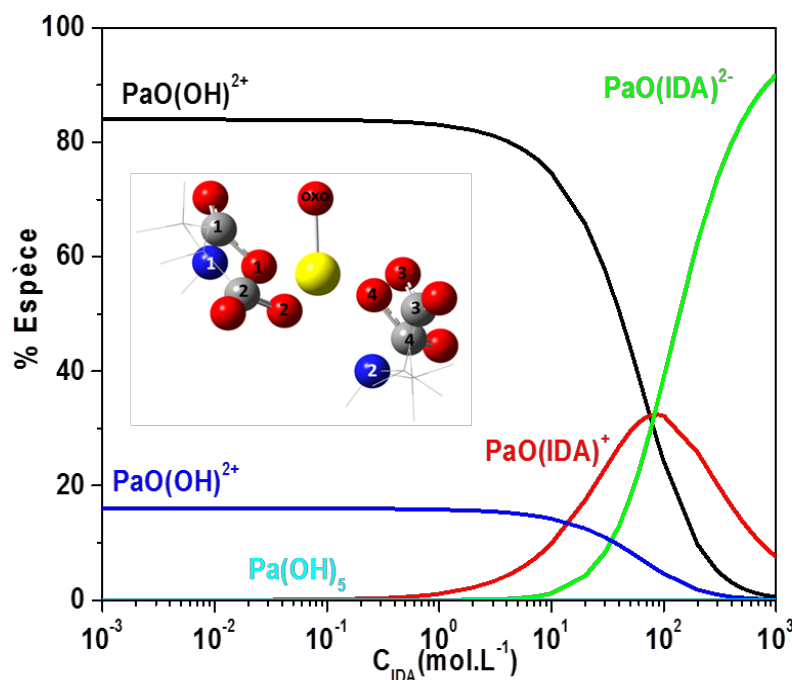


Figure III- 17 : Diagramme de répartition de Pa(V) ($C_{Pa(V)} = 10^{-12}$ M en présence d'acide iminodiacétique ($I(M) = 1,0$ M (Na, H) ClO_4); $T = 25^\circ C$ et $pCh = 2,0$).

L'étude thermodynamique réalisée par EC-ICP-MS en milieu (Na, H) ClO_4 0,1 M à 25°C, a permis de déterminer les constantes de formation des complexes An-IDA (avec $An = Am^{3+}, Cf^{3+}, PuO_2^{2+}$ et NpO_2^{2+}), en effectuant l'ajustement des variations de la mobilité électrophorétique globale des espèces en fonction de la concentration en IDA^{2-} .

Le couplage EC-ICP-MS permettant la détection simultanée de l'Am(III) et du Cf(III) puis du Np(VI) et du Pu(VI), a permis de comparer le comportement de l' Am^{3+} et du Cf^{3+} d'une part et du NpO_2^{2+} et du PuO_2^{2+} d'autre part. Dans le cas des actinides trivalents, l'augmentation des constantes de formation avec le numéro atomique et donc avec la diminution du rayon ionique a été mise en évidence. Concernant les constantes de complexation de Np(VI)-IDA et Pu(VI)-IDA, les valeurs sont très proches. Ces résultats sont cohérents au vu du rayon ionique très similaires de ces deux actinides.

Les diagrammes de répartition en présence de l'acide iminodiacétique sont illustrés sur la Figure III-18. En raison du rapport des constantes de complexation An-IDA et des constantes d'hydrolyses, la première forme hydrolysée des An(III) est présente dans nos conditions expérimentales alors qu'elle ne l'est très peu dans le cas des An(VI).

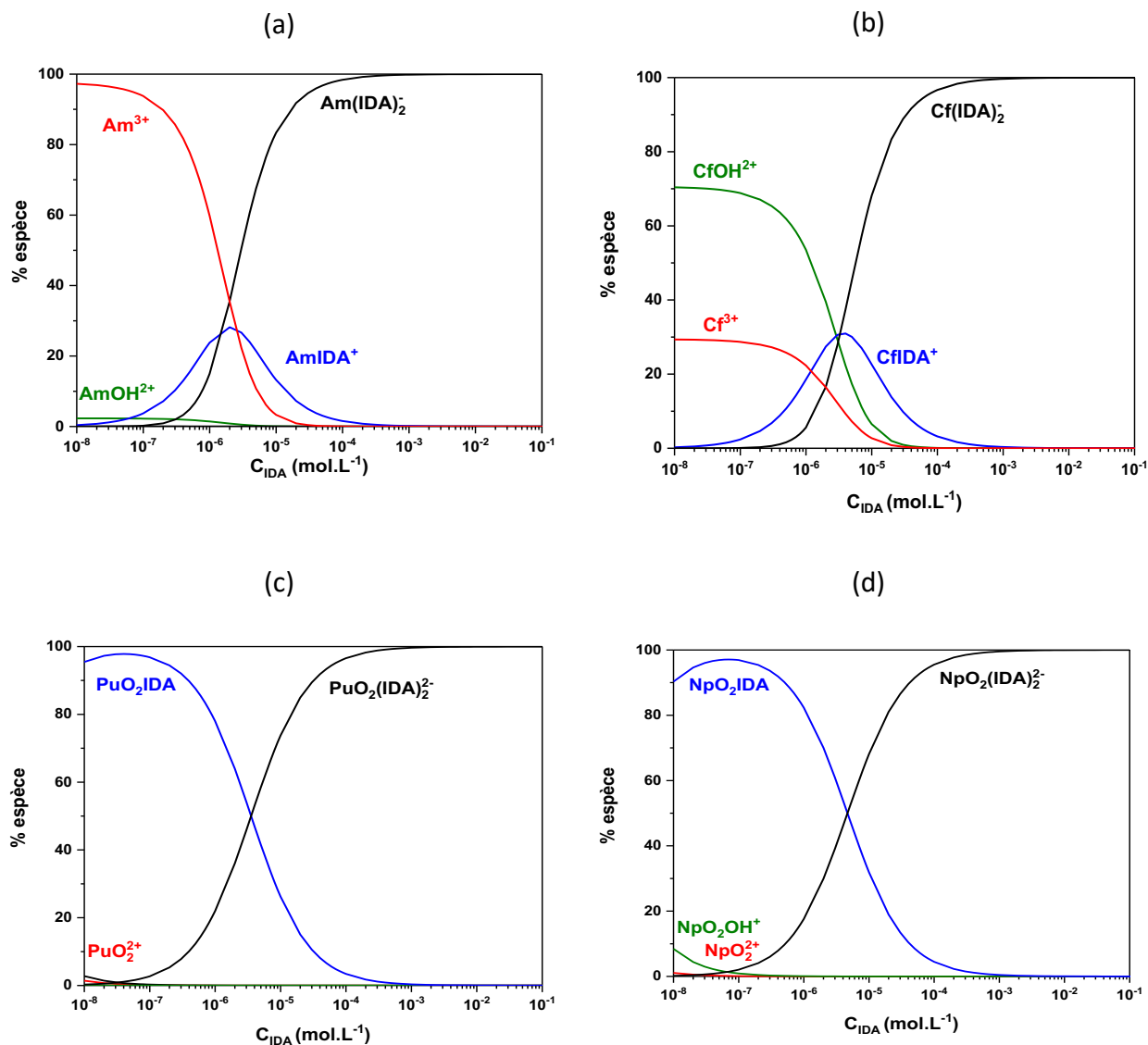


Figure III- 18 : Diagrammes de répartition (a) de l'américium(III), (b) du californium(III), (c) du plutonium(VI) et (d) du neptunium(VI) en présence d'acide iminodiacétique ($I(M) = 0,1 \text{ M}$, $(Na, H)ClO_4$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $p\text{cH} = 6$).

L'étude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X sur l'entité $PaO(IDA)_2^+$ s'est révélée infructueuse. Il semblerait que les conditions de préparation de l'échantillon ne soient pas favorables à la formation d'un complexe. Néanmoins, des calculs de dynamique moléculaire ont confirmé la possibilité de formation de ce complexe. Dans la structure proposée, le protactinium se trouve dans

une coordination de 7 assurées par la liaison mono-oxo, les 4 atomes d'oxygène des fonctions carboxyliques et les 2 atomes d'azote des deux molécules d'IDA.

BIBLIOGRAPHIE

- [62THO] Thompson, L. *Inorganic Chemistry*, **1962**, 1, 490.
- [64RAJ] Rajan, K. S. and Martell, A. E. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1964**, 26, 789.
- [66GUI] Guillaumont, R. Thèse, Université de Paris, **1966**.
- [67SHO] Shorik, N. and Kumok, V.; *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1967**, 37, 1461.
- [68DEL] Delle Site, A. AND Baybarz, R.D. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1969**, 31, 2201.
- [69PRU] Prutkova, N. and Martynenko, L.; *Zhurnal Neorganichiskoi Khimii*, **1969**, 14, 1531.
- [70EBE] Eberle, S.H. and Wede, U. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1970**, 32, 109.
- [71FOC] Focht, D.D. and Joseph, H.A. *Canadian Journal of Microbiology*, **1971**, 17, 1553.
- [71BRA] Brandau, E. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **1971**, 33, 3067.
- [73CAS] Cassol, A.; Di Bernardo, P.; Portanova, R. and Magon, L. *Inorganica Chimica Acta*, **1973**, 353.
- [73SIN] Singh, S. and Tandon, J. *Journal für praktische Chemie*. **1973**, 315, 23.
- [75MIG] Mighri, Z. and Rumpf, P. *Bulletin De La Societe Chimique De France*, 1975, 689.
- [76SHA] Shannon, R. D. *Acta Crystallographica*. **1976**, A 32, 751.
- [76LOB] Loberg, M.; Cooper, M.; Harvey, E.; Callery, P.; and Faith, W. *Journal of Nuclear Medicine*, **1976**, 17, 633.
- [78JAI] Jain, A.; Sharma, R. and Chaturvedi, G. *Polish Journal of Chemistry*, **1978**, 52, 259.
- [78WAD] Wada, H.; Ikuta, K. and Nakagawa, G. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1978**, 51, 2916.
- [81DUB] Dubey, S.; Singh, A. and Puri, D. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1981**, 43, 407.
- [82ENS] Ensor, D. D. and Shah, A. H. Progress Report. DOE/ER/10489-08, Oak Ridge National Laboratory, **1982**.

- [82MAR] Martell, A. E. and Smith, R. M. *Critical Stability Constants*, Springer Science, New York, **1982**.
- [82NOU] Nourmand, M.; Bayat, I. and Yousefi, S. *Polyhedron*. **1982**, 11-12 ,627.
- [83INO] Inoue, Y.; Tochiyama, O. and Duyckaerts. *Polyhedron*. **1983**, 2, 627.
- [83DUB] Dubey, S.; Berveja, R. and Puri, D. *Talanta*, **1983**, 30, 565.
- [83STE] Stella, R. and Valentini, G. *Analytica Chimica Acta*, **1983**, 152, 191.
- [85AND] Anderson, R. L.; Bishop, W.E. and Campbell, R.L. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, **1985**, 15, 1.
- [85HAR] Harju, L. *Finnish Chemical Letters*. **1985**, 231.
- [85VEN] Ventullo, R. M. and Robert, J. L. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1985**, 4, 759.
- [86AND] Anderegg, G. *Inorganica Chimica Acta*, **1986**, 121, 229.
- [90CAN] Rapport du ministère Canadien: 'Santé Canada-Health Canada' Nitrilotriacetic acid (NTA), **1990**, 1.
- [90RIZ] Rizkalla, E.; Nectoux, F.; Dabos-Seignon S. and Pagés, M. *Radiochimica Acta*, **1990**, 51, 151.
- [96PER] Perdew, J.P.; Burke, K. and Ernzerhof, M. *Physical Review Letters*, **1996**, 77, 3865.
- [00EKB] Ekberg, C.; Albinsson, Y.; Comarmond, M. J. and Brown, P.L. *Journal of Solution Chemistry*, **2000**, 29, 63.
- [01HOL] Holzwarth, N. A. W.; Tackett, A. R. and Matthews, G. E. *Computer Physics Communications*. **2001**, 135, 329.
- [01JEN] Jensen, M. P. and Nash, K. L. *Radiochimica Acta*, **2001**, 89, 557.
- [02GON] Gonze, X.; Beuken, J. M.; Caracas, R.; Detraux, F.; Fuchs, G. ; Rignanese, G. M.; Sindic, L.; Verstraete, M.; Zerah, G.; Jollet, F.; Torrent, M.; Roy, A.; Mikami, M.; Ghosez, P.; Raty, J. Y. and Allan, D. C. *Computational Material Science*, **2002**, 25, 478.
- [03JIA] Jiang. J.; Renshaw, J.C.; Sarsfield, M.J.; Livens, F.R.; Collison, D.; Charnock, J. M. and Eccles, H. *Inorganic Chemistry*. **2003**, 42, 1233.

- [03GUI] Guillaumont, R.; Fanghänel, T.; Neck, V.; Fuger, J.; Palmer, D.A.; Grenthe, I. and Rand, M.H. *Update on the Chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, Elsevier, OCDE, Amsterdam, **2003**.
- [04SMI] Smith, R. M.; Martell, A. E and Motekaitis, R. J. Standard Reference Data program, NIST, Gaithersburg, **2004**.
- [05AND] Anderegg, G.; Arnaud-Neu, F.; Delgado, R.; Felcman, J. and Popov, K. *Pure and Applied Chemistry*. **1982**, 54, 2693.
- [06CHO] Choppin, G.; Thakur, P. and Mathur, J. *Coordination Chemistry Reviews*, **2006**, 250, 936.
- [10MEN] Mendes, M. Thèse, Université Paris Sud, France, **2010**.
- [10TIA] Tian, G. and Rao, L. *Dalton Transactions*, **2010**, 39, 9866.
- [12LEG] Leguay, S. Thèse, Université Paris Sud, Orsay, France, **2012**.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux de recherches ont porté sur la complexation d'actinides aux degrés d'oxydation III, V et VI par deux ligands polyaminocarboxyliques d'intérêt environnemental : l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide iminodiacétique (IDA). La détermination des données thermodynamiques et structurales relatives aux systèmes actinides-ligands permet d'améliorer les modes de prédiction du comportement de ces éléments dans l'environnement.

Dans ce travail, l'étude du protactinium pentavalent a été conduite selon une double approche : une étude thermodynamique réalisée par extraction par solvant, avec le protactinium à l'échelle des traces ($C_{231Pa} < 10^{-10} M$) et une étude structurale, avec le protactinium en quantité pondérable ($C_{233Pa} \sim 10^{-3} M$), réalisée par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) et complétée par des calculs de chimie quantique de type DFT ou de dynamique moléculaire.

Le comportement du protactinium pentavalent à l'échelle des traces en présence de NTA et de IDA a fait l'objet d'études systématiques par extraction liquide-liquide dans le système TTA/Toluène/ $HClO_4/NaClO_4/Pa(V)/ligands$. Les variations du coefficient de distribution D de Pa(V) en fonction de la concentration de ligands ont été réalisées à plusieurs températures (10, 25, 40, 50 et 60°C) et/ou acidités (0,6 ; 1,0 ; 2,0 et 2,5) et à force ionique constante (1 M).

Ces expériences ont permis de déterminer que la stoechiométrie maximale des complexes Pa(V)-NTA et Pa(V)-IDA est égale à 2. Pour le système Pa-NTA, les deux complexes successifs prédominant dans la phase aqueuse sont une espèce neutre $PaO(NTA)$ pour le complexe (1:1) et une espèce de charge -3 pour le complexe (1:2) qui pourrait correspondre à $PaO(NTA)_2^{3-}$. Une étude complémentaire par Électrophorèse Capillaire couplée à un spectromètre de masse (EC-ICP-MS) a permis de confirmer la charge (-3) du complexe $Pa - (NTA)_2$. Pour le système Pa-IDA, les résultats ont montré la formation successive de deux complexes $PaO(IDA)^+$ et $PaO(IDA)_2^-$. Les constantes de formation de chaque espèce ont ensuite été déterminées. Les valeurs obtenues à 25°C sont les suivantes : $\log\beta_1^{app}(PaO(NTA)) = 14,59 \pm 0,12$; $\log\beta_2^{app}(PaO(NTA)_2^{3-}) = 29,24 \pm 0,17$; $\log\beta_1^{app}(PaO(IDA)^+) = 10,11 \pm 0,07$; $\log\beta_2^{app}(PaO(IDA)_2^-) = 19,17 \pm 0,15$.

Les études en température ont montré que les réactions de formation des complexes avec NTA sont exothermiques avec une forte contribution entropique. Concernant le système Pa(V)-IDA, la formation du complexe (1:1) est exothermique et la variation d'entropie est faible. La formation du complexe (1:2) est athermique accompagnée par une forte variation positive d'entropie.

En comparant les données obtenues dans ce travail avec celles disponibles dans la littérature, on remarque que le protactinium pentavalent forme avec NTA des complexes (1:1) et (1:2) comme les actinides aux degrés d'oxydation +III et +IV, à la différence des actinides aux degrés d'oxydation +V et +VI, qui forment uniquement des complexes (1:1). Avec IDA, des complexes (1:1) et (1:2) sont observés quel que soit le degré d'oxydation de l'actinide. Cependant, il est délicat de comparer les

valeurs de constantes de complexation du protactinium avec les autres actinides puisqu'il est sous la forme hydrolysée $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$.

L'étude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X sur les entités de stœchiométrie maximale ($\text{PaO}(\text{NTA})_2^{3-}$ et $\text{PaO}(\text{IDA})_2^-$) se sont révélées infructueuses. Il semblerait que les conditions de préparation des échantillons ne soient pas favorables à la formation des complexes. Néanmoins, des structures optimisées grâce à des calculs DFT et de dynamique moléculaire, pour les complexes $\text{Pa(V)}\text{-NTA}$ et $\text{Pa(V)}\text{-IDA}$ respectivement, ont été obtenues.

L'étude de la complexation d'actinides trivalents ($^{243}\text{Am}^{3+}$ et $^{249}\text{Cf}^{3+}$) et hexavalents ($^{237}\text{NpO}_2^{2+}$ et $^{239}\text{PuO}_2^{2+}$) par IDA a été réalisée par EC-ICP-MS à force ionique (0,1 M (Na,H) ClO_4) et température (25°C) constantes. Les variations de la mobilité électrophorétique globale en fonction de la concentration en IDA^{2-} ont permis de déterminer les constantes de formation des actinides avec IDA. Les constantes de formation des complexes de stœchiométrie (1:1) sont rapportées pour Am(III) et Cf(III) . Elles sont égales à $5,60 \pm 0,29$ et $5,92 \pm 0,29$ pour les complexes AmIDA^+ et CfIDA^+ respectivement. La valeur obtenue pour le complexe d'américium est en accord avec les valeurs de la littérature. A notre connaissance, la complexation de Cf(III) par IDA a été déterminée pour la première fois dans ce travail. L'évolution des valeurs des constantes de complexation le long de la série des actinides trivalent a pu être établi. Ainsi, l'augmentation des constantes de formation des complexes An(III)-IDA avec le numéro atomique et donc la diminution du rayon ionique a été constatée, indiquant des interactions An-ligand principalement ioniques. Concernant les complexes Np(VI) et Pu(VI) avec IDA, les constantes de formation des complexes de stœchiométrie (1:1) et (1:2) ont été déterminées égales à : $\log\beta_1^{\text{app}}(\text{NpO}_2\text{IDA}) = 9,93 \pm 0,47$; $\log\beta_2^{\text{app}}(\text{NpO}_2(\text{IDA})_2^{2-}) = 15,26 \pm 0,72$; $\log\beta_1^{\text{app}}(\text{PuO}_2\text{IDA}) = 9,83 \pm 0,47$ et $\log\beta_2^{\text{app}}(\text{PuO}_2(\text{IDA})_2^{2-}) = 15,28 \pm 0,72$. On observe que les valeurs des constantes de complexation de ces deux actinides par IDA sont similaires, ce qui signifie d'une part que la force de ces complexes est la même.

Les valeurs de constante de complexation obtenues au cours de cette étude pour les actinides au degré d'oxydation +VI sont du même ordre de grandeur que celles disponibles dans la littérature pour les actinides au même degré d'oxydation.

Les travaux de cette thèse ont été consacrés à l'étude de la complexation d'actinides (III, V et VI) par deux ligands polyaminocarboxyliques : NTA et IDA. Il serait intéressant de continuer ce travail en étudiant la complexation d'actinides avec d'autres ligands de la famille des acides polyaminocarboxyliques, comme l'acide méthyliminodiacétique afin d'étudier l'influence des différents groupements sur la stabilité et la structure des complexes formés. Il serait également intéressant de réaliser des expériences par SAX, sur les actinides en général, pour pouvoir comparer des données expérimentales aux données théoriques. L'étude d'actinides (IV) (Pa(IV) inclus) par des

ligands d'intérêt environnemental permettrait de compléter nos connaissances sur la chimie de ces éléments et ainsi continuer à participer à l'effort d'amélioration des modèles de migration. A l'heure actuelle, une étude sur la complexation des actinides IV par des acides hydroxamiques est en cours (Thèse M. He / IPNO).

ANNEXES

ANNEXE A : Démonstration de l'équation I-15

Le coefficient de distribution de Pa^{V+} , en absence de ligand ($[L] = 0$), noté D_0 , se définit selon l'équation A.1:

$$D_0 = \frac{[Pa(TTA)]_{org}}{[PaO(OH)^{2+}] + [PaO(OH)_2^+]} \quad A.20$$

En présence de ligand, le coefficient de distribution, noté D est défini selon l'équation A.2 :

$$D = \frac{[Pa]_{org}}{[Pa]_{aq}} = \frac{[Pa(TTA)]_{org}}{[PaO(OH)^{2+}] + [PaO(OH)_2^+] + [Pa(L)] + [L]} \quad A.21$$

Le rapport $\frac{D_0}{D}$ s'écrit selon l'équation A.3:

$$\frac{D_0}{D} = 1 + \frac{[Pa(L)] + [Pa(L)_i]}{[PaO(OH)^{2+}] + [PaO(OH)_2^+]} \quad A.22$$

Dans nos conditions expérimentales, deux espèces sont en équilibre (K_2) selon l'équation A.4:



D'après l'équation A.4, $[PaO(OH)_2^+]$ peut être exprimé selon l'équation A-5 :

$$[PaO(OH)_2^+] = \frac{K_2 \cdot [PaO(OH)^{2+}]}{[H^+]} \quad A.5$$

En insérant l'équation A.5 dans l'équation A.3, on obtient :

$$\frac{D_0}{D} = 1 + \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} \right) \left(\frac{[Pa(L)] + [Pa(L)_i]}{[PaO(OH)^{2+}]} \right) \quad A.6$$

D'après l'équation I-14, les espèces $Pa(L)$ and $Pa(L)_2$ peuvent s'écrire selon les équations A.7 et A.8 suivantes :

$$Pa(L) = \beta_1^{cond} = \frac{[PaL]}{[Pa][L]} \quad A.7$$

$$Pa(L)_i = \beta_i^{cond} = \frac{[Pa(L)_i]}{[Pa][L]^i} \quad A.8$$

En exprimant l'équation A.6 en fonction des équations A.7 et A.8, on obtient :

$$\frac{D_0}{D} = 1 + \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} \right) (\beta_1^{cond})[L] + \beta_i^{cond}[L]^i \quad A.9$$

ANNEXE B : Caractéristiques du couplage EC-ICP-MS pour la mesure de spéciation

La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet l'identification et la quantification des éléments à l'échelle des ultra-traces contenus dans un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse qui sépare ces ions selon leur masse.

La solution est introduite via le nébuliseur dans la chambre de nébulisation où elle est transformée en un aérosol. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche au sein de laquelle un plasma à très haute température (entre 5000 et 7500 K⁻¹) est généré par couplage inductif (ICP) et ionise les éléments. Les ions présents dans le plasma traversent une interface soumise à un vide différentiel, où ils sont accélérés. Cette interface est composée de deux cônes, le premier est chargé d'échantillonner les ions (sampler) et le second d'écarter le faisceau d'ions (skimmer).

Caractéristiques de l'ICP-MS

Au cours de ce travail, un ICP-MS de type quadripôle (XSeriesII Thermo) a été utilisé. Un jeu de lentilles électrostatiques refocalise le faisceau d'ions, les homogénéise en énergie, arrête les espèces neutres et les photons. Les ions traversent ensuite le quadripôle qui discrimine les ions en fonction de leur rapport masse sur charge (m_i/z_i). Pour chaque rapport m_i/z_i , un détecteur (dynodes) comptabilise le nombre d'ions qui lui parviennent, le convertit et l'amplifie en signal électrique grâce à un multiplicateur d'électrons. Le signal est ensuite traité informatiquement. Pour tous les rapports m_i/z_i , un spectre de masse est obtenu, dans lequel l'intensité de chaque pic est proportionnelle à la concentration d'un ion.

Caractéristiques du couplage

Afin de travailler à des concentrations très faibles en métaux, une interface (Mira Mist CE développée par Burgener Research) permettant le couplage entre l'électrophorèse capillaire et l'ICP-MS est utilisée depuis plusieurs années au CEA de Bruyères-le-Châtel (Figure B1).

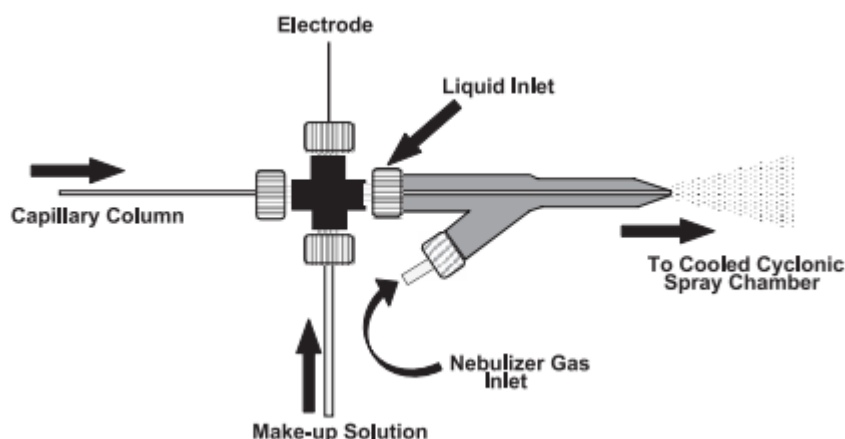


Figure B-1 : Schéma d'une interface commerciale EC-ICP-MS Mira Mist CE (Burgener) [04YAN]

Cette interface est constituée :

- d'un nébuliseur parallèle permettant d'accueillir à la fois : une électrode, une alimentation en liquide de compensation par pousse-seringue, un flux d'argon nécessaire à la vaporisation et un capillaire ;
- d'une mini-chambre de nébulisation.

Pour conserver les performances des deux appareils, plusieurs conditions doivent être respectées :

- Le débit de sortie de l'électrophorèse capillaire ($\sim 0,1 \mu L \cdot min^{-1}$) doit être adapté au débit d'entrée de l'ICP-MS (*de* 1 à $1000 \mu L \cdot min^{-1}$). Un pousse-seringue est utilisé afin de compenser le débit de sortie de l'électrophorèse capillaire.
- Une gaine métallique inerte, reliée à la masse, doit permettre par contact avec la solution de compensation de fermer le circuit électrique entre les extrémités du capillaire.
- Les effets de succion, responsables du flux laminaire ainsi que les volumes morts, doivent être diminués au maximum pour préserver la résolution des pics des électrophérogrammes.

Ainsi, le fort pouvoir de séparation de l'électrophorèse capillaire associé à la haute sensibilité de l'ICP-MS constitue un outil de spéciation performant.

[04YAN] Yanes, E. G. and Miller-Ihli, N. J. *Spectrochimica Acta B*. **2004**, 59, 883.

ANNEXE C: Calcul erreur grandeurs thermodynamiques

Exemple de calculs : grandeurs thermodynamiques associées à la formation des complexes Pa(V)-NTA

- β_1^{app}

Équation de la droite : $y = ax + b$

$$a = 1123,07 \pm 175,37$$

$$b = 10,72 \pm 0,57$$

$$\Delta H = -1123,07 \cdot 8,314 \cdot \ln(10)/1000 = -22 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Erreur $\Delta H = -175,37 \cdot 8,314 \cdot \ln(10)/1000 \cdot 2 = -7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (on multiplie par 2 pour avoir l'erreur à 2σ)

$$\Delta S = 10,72 \cdot 8,314 \cdot \ln(10) = 205 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Erreur $\Delta S = 0,57 \cdot 8,314 \cdot \ln(10) \cdot 2 = 22 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (on multiplie par 2 pour avoir l'erreur à 2σ)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S/1000 = -22 - 298,15 \cdot 205/1000 = -83 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\text{Erreur } \Delta G = \sqrt{\left(\frac{\text{erreur } \Delta H}{\Delta H}\right)^2 + \left(\frac{\text{erreur } \Delta S}{\Delta S}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{-7}{-22}\right)^2 + \left(\frac{205}{22}\right)^2} = 0,3358$$

$$-83 \cdot 0,3358 = -27$$

ANNEXE D: Constantes d'acidité de l'acide iminodiacétique issues de la littérature dans différents milieux, de force ionique 0,1 M à 25°C.

milieu	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Références
KNO_3	-	2,50	9,40	[70EBE]
KNO_3	-	2,73	9,33	[78JAI]
	-	2,86	9,51	[78WAD]
?	-	2,84	9,78*	[75MIG]
KNO_3	-	2,77	9,40	[73SIN]
Me_4NBr	-	-	9,45	[85HAR]
$NaClO_4/LiClO_4$	-	2,74	9,36	[83DUB]
KNO_3	-	2,63	9,32	[83FEL]
KNO_3	-	2,43	9,31	[83STE]
KNO_3	-	2,81	9,30	[82NOU]
$NaClO_4/LiClO_4$	-	2,70	9,73*	[81DUB]
KNO_3	-	2,60	9,34	[69PRU]
NaCl/LiCl	-	2,39	-	[67SHO]
KNO_3	-	2,58	9,33	[62THO]
KNO_3	1,67	2,54	9,52	[03JIA]

*Valeurs aberrantes (non prises en compte pour le calcul de la moyenne).

- [62THO] Thompson, L. *Inorganic Chemistry*, **1962**, 1, 490.
- [67SHO] Shorik, N. and Kumok, V.; *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1967**, 37, 1461.
- [69PRU] Prutkova, N. and Martynenko, L.; *Zhurnal Neorganichiskoi Khimii*, **1969**, 14, 1531.
- [70EBE] SH Eberle, S.H. and Wede, U. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1970**, 32, 109.
- [73SIN] Singh, S. and Tandon, J. *Journal für praktische Chemie*. 1973, 315, 23.
- [75MIG] Mighri, Z. and Rumpf, P. *Bulletin De La Societe Chimique De France*, 1975, 689.
- [78JAI] Jain, A.; Sharma, R. and Chaturvedi, G. *Polish Journal of Chemistry*, **1978**, 52, 259.
- [78WAD] Wada, H.; Ikuta, K. and Nakagawa, G. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1978, 51, 2916.
- [81DUB] Dubey, S.; Singh, A. and Puri, D. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1981, 43, 407.
- [82NOU] Nourmand, H.; Bayat, I. and Yousefi, S. *Polyhedron*, **1982**, 1, 827.
- [83DUB] Dubey, S.; Berveja, R. and Puri, D. *Talanta*, **1983**, 30, 565.
- [83STE] Stella, R. and Valentini, G. *Analytica Chimica Acta*, **1983**, 152, 191.

- [85HAR] Harju, L. *Finnish Chemical Letters*. **1985**, 231.
- [03JIA] Jiang, J.; Renshaw, J. C.; Sarsfield, M. J.; Livens, F. R.; Collison, D.; Charnock, J. M. and Eccles, H. *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 1233.

ANNEXE E : Constantes de complexation de plusieurs éléments par IDA et valeurs de leur première hydrolyse

	Ion	LogK	hydrolyse	référence
divalents	Mg^{2+}	2,98	-11,57	[27MAR]
	Ca^{2+}	$2,59 \pm 0,1$	-12,67	
	Sr^{2+}	2,23	-13,22	
	Ba^{2+}	1,67	-13,32	
	Co^{2+}	$6,94 \pm 0,04$	-9,32	
	Ni^{2+}	$8,13 \pm 0,2$	-9,5	
	Cu^{2+}	$10,57 \pm 0,1$	-7,95	
lanthanides	Y^{3+}	6,78	$-7,8 \pm 0,03$	[27MAR]
	La^{3+}	5,88	$-8,81 \pm 0,15$	
	Ce^{3+}	6,18	$-8,34 \pm 0,19$	
	Pr^{3+}	6,44	$-8,32 \pm 0,12$	
	Nd^{3+}	6,5	$-8,18 \pm 0,13$	
	Sm^{3+}	6,64	$-7,84 \pm 0,15$	
	Eu^{3+}	6,73	$-7,75 \pm 0,05$	
	Gd^{3+}	6,68	$-7,83 \pm 0,1$	
	Tb^{3+}	6,78	-7,64	
	Dy^{3+}	6,88	-7,59	
	Ho^{3+}	6,97	-7,56	
	Er^{3+}	7,09	-7,52	
	Tm^{3+}	7,22	-7,39	
	Yb^{3+}	7,42	-7,24	
	Lu^{3+}	7,61	-7,27	
actinides	Am^{3+}	6,9	$-7,2 \pm 0,5$	[27MAR]
	Am^{3+}	5,6	$-7,2 \pm 0,5$	Ce travail
	Cf^{3+}	$5,92 \pm 0,29$	-4,9	Ce travail
	NpO_2^+	6,3	$-11,2 \pm 0,7$	[27MAR]
	PuO_2^+	6,2	$-9,73 \pm$	
	UO_2^{2+}	8,96	$-5,25 \pm 0,24$	
	NpO_2^{2+}	$10,79 \pm 0,51$	$-5,1 \pm 0,4$	Ce travail
	PuO_2^{2+}	$10,69 \pm 0,51$	$-5,5 \pm 0,5$	Ce travail

[27MAR] Martell, A. E. and Smith M. Critical Stability Constants, **1927**, 1.

ANNEXE F : Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par des électrons soumis à une accélération centripète. Le principe de fonctionnement d'un synchrotron est illustré sur Figure E-1. Les électrons sont produits par un canon à électron (cathode composée d'un filament de tungstène à très haute température). Les électrons sont ensuite rassemblés par paquet et accélérés avant d'atteindre un accélérateur linéaire : le LINAC (LINear ACceleration). Le LINAC est constitué de plusieurs cavités accélératrices permettant aux paquets d'électrons d'acquérir une vitesse et une énergie supérieure. Ensuite les électrons sont injectés dans le second accélérateur du synchrotron : le booster, où ils atteignent l'énergie de fonctionnement choisie pour le synchrotron. Les électrons sont ensuite dirigés dans l'anneau de stockage où ils peuvent être stockés pendant plusieurs heures. L'anneau de stockage est constitué d'une succession de parties droites et de parties incurvées. Différents dispositifs magnétiques sont situés tout le long des accélérateurs : les aimants de courbure ou dipôles sont situés dans les parties incurvées pour guider les électrons dans une trajectoire courbe tandis que des quadrupôles ou sextupôles sont situés dans les parties droites pour corriger/optimiser la trajectoire. De plus, les aimants de courbures ainsi que d'autres dispositifs magnétiques présents dans les parties rectilignes de l'anneau de stockage (onduleurs, wigglers) font perdre de l'énergie aux électrons sous forme de lumière (phénomène équivalent au Bremsstrahlung) : c'est le rayonnement synchrotron. Ce rayonnement (qui peut aller de l'infrarouge aux rayons X) est ensuite collecté le long de lignes de lumière.

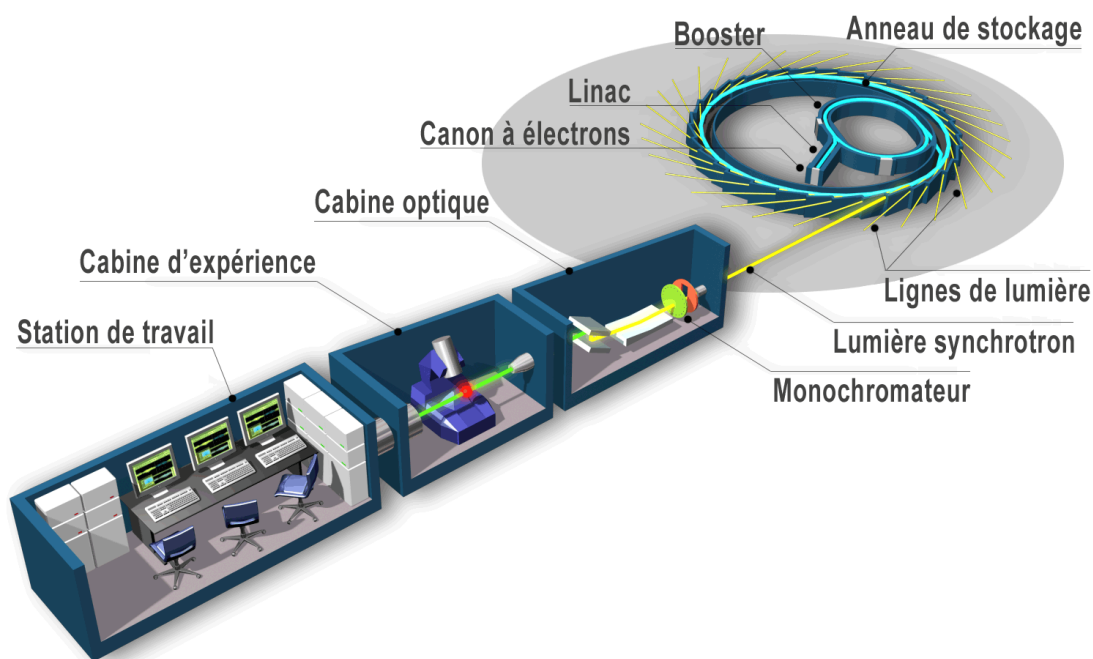


Figure E-1 : Schéma de fonctionnement du synchrotron SOLEIL

Une ligne de lumière pour les rayons X est généralement constituée :

- d'une cabane optique, dans laquelle se trouvent le monochromateur et les miroirs ;
- d'une cabine d'expérience, où se trouvent le porte échantillon, l'échantillon ainsi que le système de détection ;
- une station de travail, qui permet de piloter les différents moteurs de tous les éléments constitutifs de la ligne et de paramétrer les acquisitions.

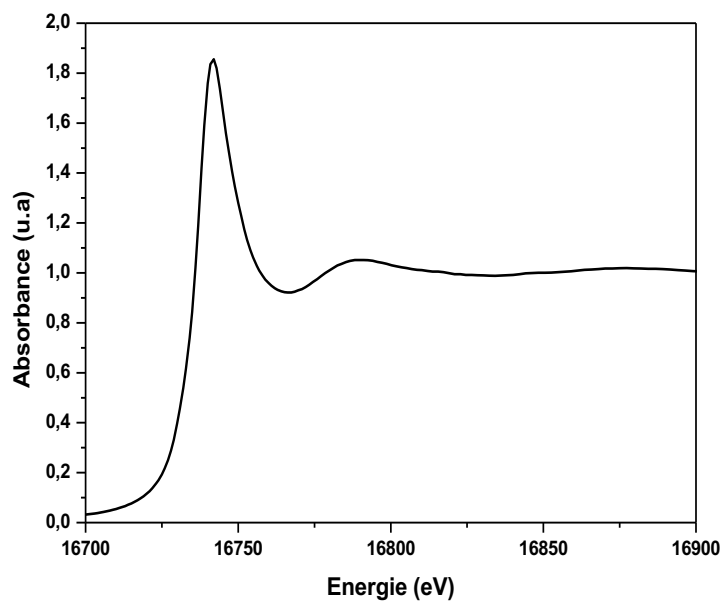
ANNEXE G : Résultats complémentaires**F1 : Spectre d'absorption des rayons X**

Figure F1-1: Spectre d'absorption des rayons X au seuil L_{III} de Pa(V) en présence d'acide iminodiacétique ($C_{Pa(V)} = 3,8 \cdot 10^{-3} M$ et $C_{IDA} = 0,08$ en milieu HCl 3 M)

PUBLICATION

Complexation of Protactinium(V) with nitrilotriacetic acid: a study at tracer scale.

C. Luchini, S. Leguay, J. Aupiais, C. Cannes et C. Le Naour. New Journal of Chemistry, 2018, 42, 7789.

COMMUNICATIONS

Complexation of protactinium(V) with nitrilotriacetic acid.

C. Luchini, S. Leguay, C. Le Naour, J. Aupiais, C. Cannes, J. Roques, et C. Den Auwer.
18th Radiochemical Conference, 13-18 Mai 2018, Mariánské Lázně, République Tchèque.
Journées des doctorants PHENIICS, 28-29 Mai 2018, Université Paris-Saclay.
Communication orale.

Complexation of protactinium(V) with nitrilotriacetic acid.

C. Luchini, S. Leguay, C. Le Naour, J. Aupiais, J. Roques, C. Den Auwer, X. Doligez et C. Cannes.
International Symposium on Metal Complexes, 11-15 Juin 2017, Dijon.
Communication orale.

Complexation du protactinium(V) par des ligands polyaminocarboxyliques.

C. Luchini, C. Le Naour, J. Aupiais, J. Roques, C. Den Auwer, X. Doligez et C. Cannes.
Journée des doctorants et post-doctorants CEA-DIF, Evaluation scientifique des laboratoires, 31
Mai au 2 Juin 2017, CEA, Bruyères-le-Châtel.
Session poster.

Complexation d'actinides par des ligands polyaminocarboxyliques.

C. Luchini, C. Le Naour, J. Aupiais, J. Roques, C. Den Auwer, Doligez, X et C. Cannes.
Journée des doctorants et post-doctorants du Département Analyse, Surveillance, Environnement
(DASE), 10 Mars 2017, CEA, Bruyères-le-Châtel.
Communication orale.

Complexation of Protactinium(V) with nitrilotriacetic acid.

C. Luchini, C. Le Naour, J. Aupiais.
Journées des Doctorants PHENIICS, 16 et 17 Mai 2016, Université Paris-Saclay.
Session poster.

Propriétés chimiques d'actinides en amont et en aval du cycle électronucléaire.

C. Luchini, C. Le Naour, J. Aupiais.

Workshop « Vers la transition énergétique », 4 et 5 Octobre 2016, EDF-Université Paris-Saclay.

Session poster.

Complexation du protactinium pentavalent par des acides polyaminocarboxyliques.

C. Luchini, C. Le Naour, J. Aupiais, P. Moisy, et C. Cannes.

Journées Nationales de Radiochimie 2016, 8 et 9 Septembre 2016, Nice.

Communication orale.

Développement d'un protocole d'étude de la complexation d'actinides trivalents par des ligands organiques d'intérêt environnemental.

G. Zante, C. Luchini, C. Le Naour, J. Aupiais.

Journées Nationales de Radiochimie 2016, 8 et 9 Septembre 2016, Nice.

Session poster.

Titre : Complexation d'actinides (III, V et VI) par des ligands polyaminocarboxyliques

Mots clés : Complexation, actinides, ligands polyaminocarboxyliques, extraction par solvant, EC-ICP-MS, SAX, calculs de chimie quantique

Le comportement des actinides dans l'environnement (site miniers, sites de stockage des déchets et sites contaminés) dépend de l'interaction de ces éléments avec des ligands présents dans les différents milieux (air, sol, eaux superficielles et souterraines). Les interactions des actinides avec des ligands organiques polyfonctionnels peuvent piéger ces éléments ou au contraire favoriser leur migration.

Dans ce travail, le comportement d'actinides aux degrés d'oxydation III, V et VI en solution aqueuse a été étudié en présence de deux ligands polyaminocarboxyliques : l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide iminodiacétique (IDA).

L'étude de la complexation du protactinium pentavalent par NTA et IDA a été conduite selon une double approche : une étude thermodynamique réalisée par extraction par solvant, avec le protactinium à l'échelle des traces ($C_{233Pa} < 10^{-10}$ M) et une étude structurale, avec le protactinium en quantité pondérable ($C_{231Pa} \approx 10^{-3}$ M), réalisée par Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) et complétée par des calculs de chimie quantique.

Les variations du coefficient de distribution de Pa(V) dans le système TTA/Toluène/ $HClO_4$ / $NaClO_4$ / Pa(V) / ligand en fonction de la concentration de ligands à plusieurs températures et/ou acidités ont permis de déterminer la stœchiométrie maximale et la charge moyenne des complexes Pa(V)-NTA et Pa(V)-IDA ainsi que les constantes de formation associées à chaque espèce. Une stœchiométrie maximale de 2 a été observée pour les deux systèmes. Pour le système Pa-NTA, les deux complexes successifs prédominants dans la phase aqueuse sont une espèce neutre $PaO(NTA)$ pour le complexe (1:1) et une espèce de charge -3 pour le complexe (1:2) qui pourrait correspondre à $PaO(NTA)_2^{3-}$. Une étude complémentaire par Electrophorèse Capillaire couplé à un spectromètre de masse (EC-ICP-MS) a permis de confirmer la charge (-3) du complexe $Pa - (NTA)_2$. Pour le système Pa-IDA, les résultats ont montré la formation successive de deux complexes positifs $PaO(IDA)^{3+}$ et $PaO(IDA)_2^+$. La géométrie de coordination et les distances interatomiques des complexes de stœchiométrie maximale ont été déterminés à partir de calculs DFT ou de dynamique moléculaire.

L'étude de la complexation d'actinides trivalents (Am et Cf) et hexavalents (Np et Pu) par IDA a été réalisée par EC-ICP-MS. Les variations de la mobilité électrophorétique globale en fonction de la concentration en IDA^{2-} ont permis de déterminer les constantes de formation des actinides avec IDA. Les constantes de formation des complexes de stœchiométrie (1:1) sont rapportées pour Am (III) et Cf (III). Concernant les complexes Np (VI) et Pu (VI) avec l'acide iminodiacétique, les constantes de formation des complexes de stœchiométriques (1:1) et (1:2) ont été déterminées.



Title : Complexation of actinides (III, V and VI) by polyaminocarboxylic ligands

Keywords: Complexation, actinides, polyaminocarboxylic ligands, solvent extraction, CE-ICP-MS, SAX, quantum chemistry calculations

The behaviour of actinides in the environment (in the surroundings of uranium mining sites, waste storage or contaminated sites) depends on the interaction of these elements with the organic ligands present in these different systems. The interactions of actinides with polyfunctional organic ligands could trap the element or inversely, favour their migration. In this work, the behaviour of actinides (III, V and VI) in aqueous solution was studied in the presence of two polyaminocarboxylic ligands: nitrilotriacetic acid (NTA) and iminodiacetic acid (IDA).

The study of the complexation of pentavalent protactinium by NTA and IDA was conducted according to a dual approach. A thermodynamic study carried out by liquid-liquid extraction in the system TTA/Toluene/HClO₄/NaClO₄/Pa(V)/ligand, with protactinium at tracer scale ($C_{233\text{Pa}} < 10^{-10}$ M), has been implemented in order to determine the stoichiometry, the mean charge of complexes and the associated formation constants. A structural approach with protactinium in weighable quantity ($C_{231\text{Pa}} \approx 10^{-3}$ M) was conducted in order to determine the coordination geometry of complexes and interatomic distances.

The variations of the distribution coefficient D of Pa(V) as a function of nitrilotriacetate concentration enabled to determine that the maximum stoichiometry for the Pa-NTA and Pa-IDA systems is 2. For the Pa-NTA system, the two successive complexes predominant in the aqueous phase are a neutral species for (1:1) complex PaO(NTA) and charge -3 for the (1:2) which may correspond to PaO(NTA)_2^{3-} . In addition, Capillary Electrophoresis Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry experiments have been performed to confirm the charge (-3) for the maximum stoichiometry complex. For the Pa-IDA system, the results have shown the successive formation of two positive complexes PaO(IDA)^{3+} and PaO(IDA)_2^+ . Optimized structures of Pa-NTA and Pa-IDA complexes were established using DFT or molecular dynamics calculations.

The complexation of trivalent (Am and Cf) and hexavalent (Np and Pu) actinides with IDA was performed by Capillary Electrophoresis coupled with Inductively Coupled Mass Spectrometry (CE-ICP-MS). The variations of overall electrophoresis mobility of actinides species as function of $C_{\text{IDA}^{2-}}$ allow the determination of the formation constants of actinides IDA complexes. The formation constants of complexes with (1:1) stoichiometry are reported for Am(III) and Cf(III). Concerning the complexes Np(VI) and Pu(VI) with iminodiacetic acid, formation constants of (1:1) and (1:2) stoichiometry complexes were determined.

