



HAL
open science

**Analyse du plutonium en solution par
spectrophotométrie d'absorption: vue d'ensemble des
techniques mises en oeuvre au Laboratoire de
Conversion des Actinides et Radiolyse**

S. Picart

► **To cite this version:**

S. Picart. Analyse du plutonium en solution par spectrophotométrie d'absorption: vue d'ensemble des techniques mises en oeuvre au Laboratoire de Conversion des Actinides et Radiolyse. Réunion GT 03 " Analyse du plutonium ", Apr 2015, Paris, France. cea-02500829

HAL Id: cea-02500829

<https://cea.hal.science/cea-02500829>

Submitted on 6 Mar 2020

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

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

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

www.cea.fr

Analyse du plutonium en solution par spectrophotométrie d'absorption :
vue d'ensemble des techniques mises en œuvre au Laboratoire de Conversion des Actinides et Radiolyse

RÉUNION GT 03 « ANALYSE DU PLUTONIUM »

Sébastien Picart
DRCP/SERA/LCAR
Paris, 8 avril 2015



- *Principe de la mesure*
- *Physico-chimie du plutonium en solution*
- *Méthode CETAMA de dosage du Pu par spectrophotométrie du Pu(VI)*
- *Méthodes LCAR de dosage du Pu(IV) et Pu(III) par spectrophotométrie*
- *Autres développements historiques*
- *Conclusions et perspectives*

■ Spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans l'UV-visible

- Interaction de la lumière avec la matière dans domaine spectral 180-1100nm.
- Absorption de l'énergie d'un photon par les électrons de valence d'une molécule : transition électronique

■ Définition de la transmittance et de l'absorbance

- Transmittance

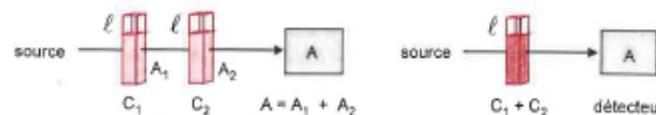
$$T = \frac{P}{P_0}$$

- Absorbance

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P}$$

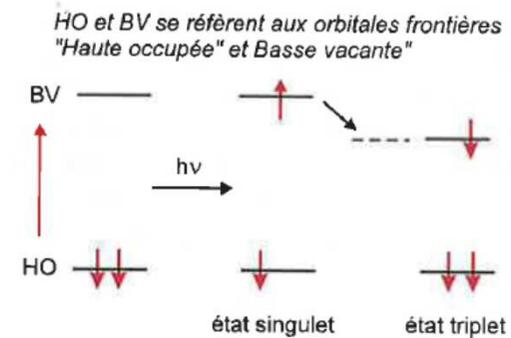
■ Loi de Beer – Lambert :

- Relation linéaire entre concentration et densité optique
- Additivité des absorbances

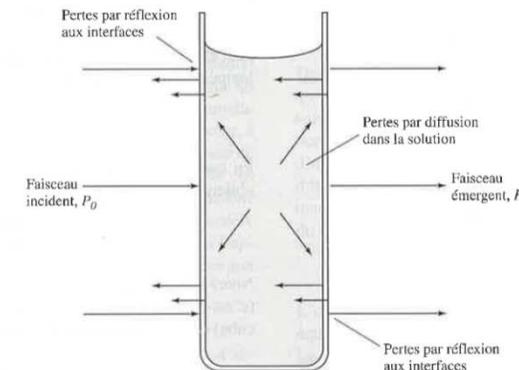


- Analyse quantitative possible

$$A = \epsilon l C$$



F. Rouessac, A. Rouessac, dans "Analyse Chimique", Dunod, 5ème ed, Paris., 2000.



Vocabulaire et notations

TABLEAU 13-1 Termes et symboles importants utilisés dans les mesures d'absorption

Terme et symbole*	Définition	Autre nom et symbole
Puissance rayonnante P, P_0	Énergie du rayonnement incident sur une aire unitaire d'un détecteur par seconde	Intensité rayonnante I, I_0
Absorbance A	$\log \frac{P_0}{P}$	Densité optique D, DO ; extinction E
Transmittance T	$\frac{P}{P_0}$	Transmission T
Longueur du trajet d'absorption b	—	Chemin optique l, d
Concentration c	—	Molarité
Coefficient d'absorption† a	$\frac{A}{bc}$	Coefficient d'extinction k
Coefficient d'absorption molaire‡ ϵ	$\frac{A}{bc}$	Coefficient d'extinction molaire

* Terminologie recommandée par l'*American Chemical Society* (*Anal. Chem.*, **1990**, 62, 91). Pour la traduction française, nous suivons généralement les recommandations de l'UICPA (*Compendium de la nomenclature en chimie analytique*, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, Paris.)

† c peut être exprimé en g/l ou en d'autres unités de concentration spécifiées; b peut être exprimé en cm ou en d'autres unités de longueur.

‡ c est exprimé en mol/l; b est exprimé en cm.



D. Skoog, J. Holler, T. Nieman, dans « Principes d'analyse instrumentale », De Boeck Université, Paris, 2003.

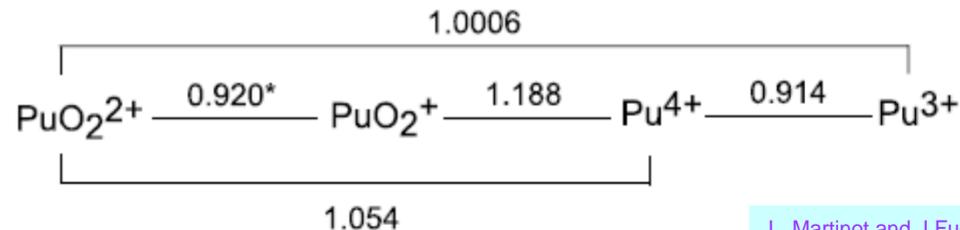
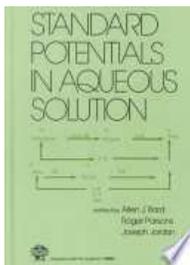
■ Propriétés redox :

- Nombreux états redox en milieu acide
 - Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI)

Solution (acide nitrique)	Degrés d'oxydation stables en milieu acide nitrique seul	Degrés d'oxydation stables en milieu acide nitrique en présence d'un agent stabilisant (p. ex. antinitreux)	Autres degrés d'oxydation en milieu acide nitrique nécessitant une stabilisation plus complexe
U	VI	IV	V
Np	V + VI	IV	–
Pu	IV + VI	III	V
Am	III	–	IV, V, VI
Cm	III	–	IV

➤ Potentiels redox très proches :

- Interconversion entre différents états redox à travers des réactions suivantes :
 - ❖ dismutation du Pu(V) en milieu acide
 - ❖ dismutation du Pu(IV) en milieu faiblement acide



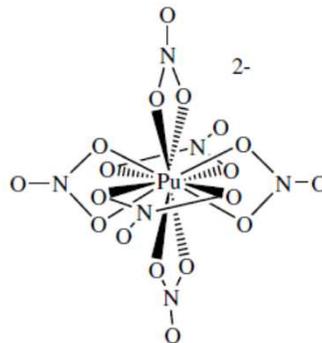
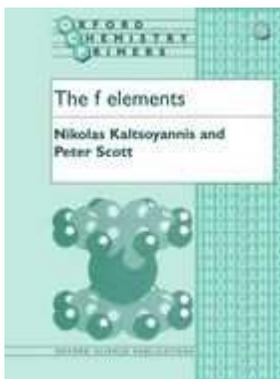
L. Martinot and J.Fuger, dans « Standard Potentials in Aqueous Solution », édité par A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Marcel Dekker, New York, 1985.

■ Propriétés redox :

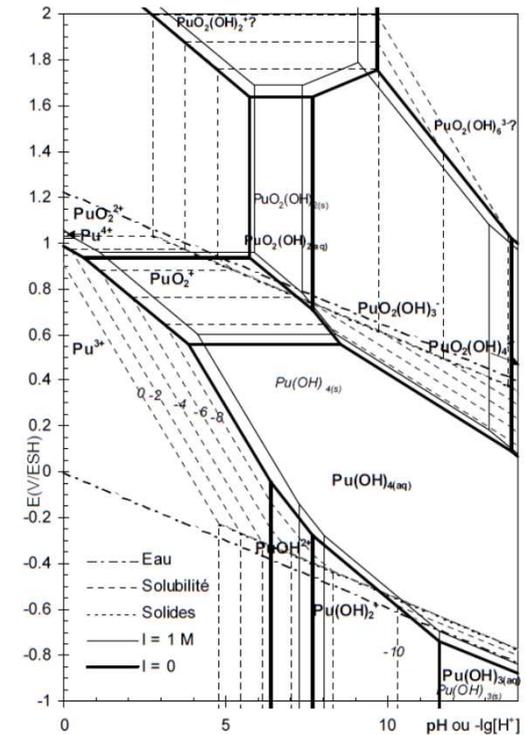
- Chimie complexe et nécessité de contrôler la valence du plutonium pour son analyse spectrophotométrique
 - Réponse spectrale sensible au redox car l'état d'oxydation du Pu influence la nature et les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires et in fine les transitions électroniques

■ Chimie de coordination :

- Cations actinides = acide de Lewis de type « dur ».
- Se lie préférentiellement à des bases dures de type F⁻, H₂O...
- Coordinence très élevée car rayon élevé: 8 à 12



N. Kaltsoyannis, P. Scott, dans « The f-elements », Oxford Chemistry Primers, 1999.



P. Vitorge, « Chimie des actinides », Techniques de l'ingénieur, Génie nucléaire, vol. BN2, 1999.

Milieu aqueux solvant :

➤ Milieu acide perchlorique : I=1M

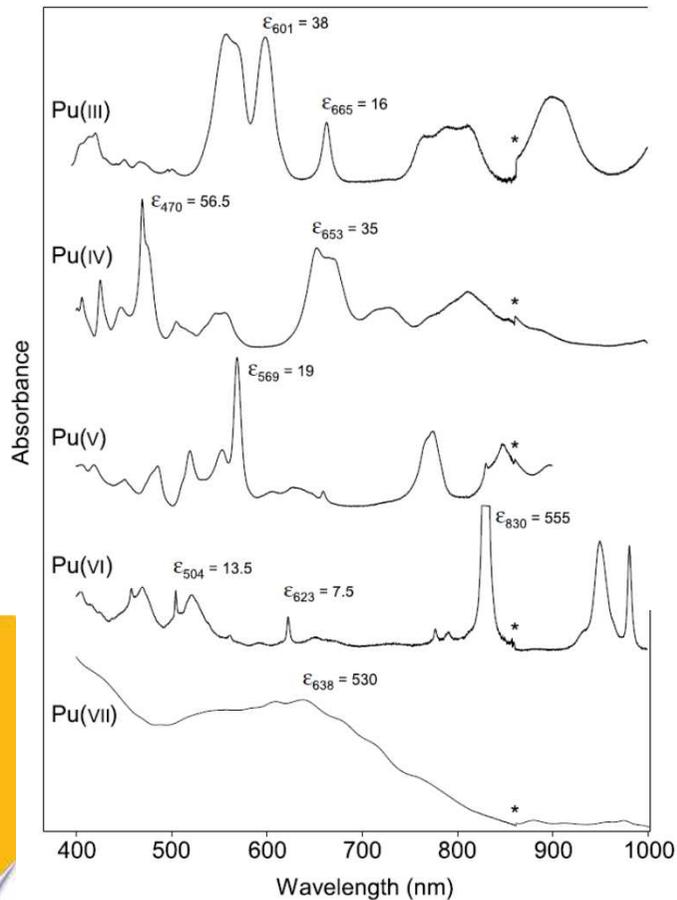


Table 7.49 Characteristic optical absorption bands of plutonium aquo ions in 1 M (H, Na) ClO₄ at 25°C unless noted otherwise (Cohen, 1961b).

Species	Peak max. (nm)	Full width at half height (nm) ^a	Molar absorption, ε (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Pu ³⁺	244	broad	1500
	561	broad	38
	601	21.7	38
Pu ⁴⁺	665	10.9	16
	470	13.6 (shoulder)	56.5
PuO ₂ ^b	653	42.7 (shoulder)	35
	569	8.6	19
PuO ₂ ⁺	1131	32	22
	504	3.0	13.5
PuO ₄ (OH) ₄ ^{3-c}	623	3.8	7.5
	830	2.5	555
	638	broad	530

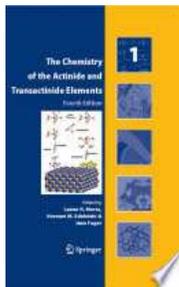
^a FWHM estimated from Cohen (1961b).

^b 10°C, 0.2 M HClO₄.

^c Pu(VII) spectrum from Krot and Gel'man (1967).

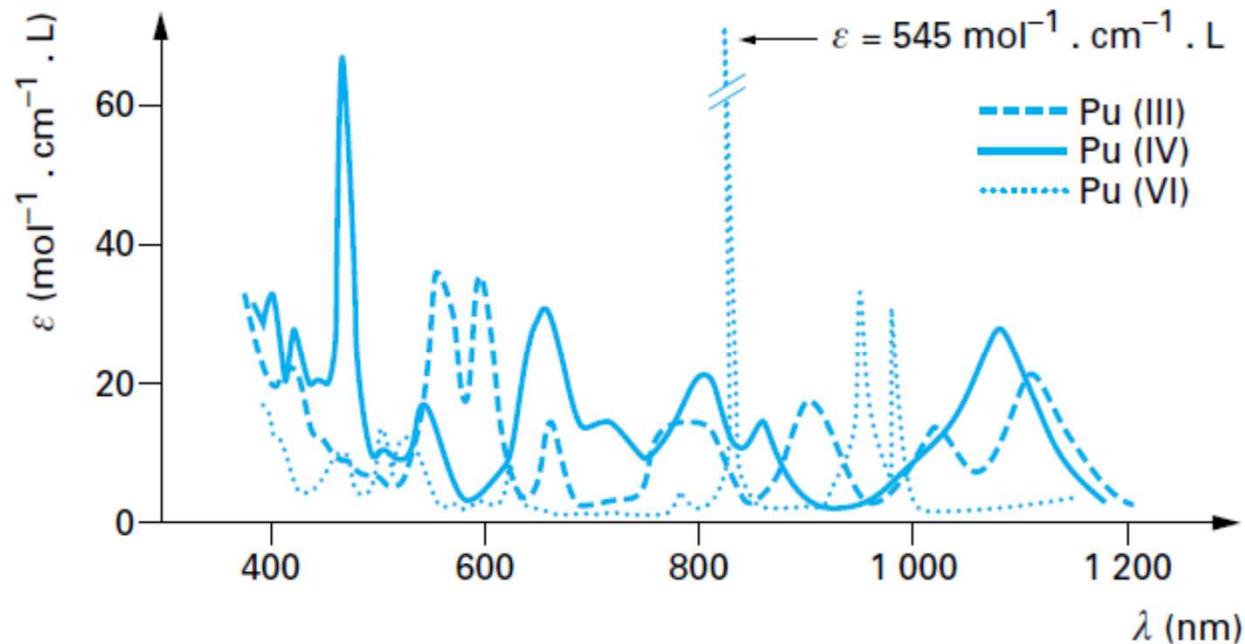
D. L. Clarck, S. S. Hecker, G. D. Jarvinen, M. P. Neu, dans "The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements", Chapter seven, Springer, 2008.

Fig. 7.115 Electronic absorption spectra of major plutonium aquo ions recorded at 25°C. The asterisk marks a spectrophotometer grating change. Plutonium(III) recorded on 1.89 mm solution in 1 M HClO₄ using 1 cm cell. Plutonium(IV) recorded on 2.91 mm solution in 1 M HClO₄ using 1 cm cell. Plutonium(V) recorded on 10.2 mm solution in 1 M (Na,H)ClO₄ solution at pH 3.14 using 1 cm cell. Plutonium(VI) recorded on 0.89 mm solution in 1 M HClO₄ using 1 cm cell. Plutonium(VII) recorded on 20 mm solution in 2.5 M NaOH using 1 cm cell (spectra courtesy of Phillip D. Palmer of Los Alamos National Laboratory).



■ **Spectre des différentes valences du Pu en milieu HNO_3 :**

➤ Cas de l'acide nitrique 1M, milieu solvant et complexant.



© spectres du plutonium en milieu HNO_3 1 M



J. F. Wagner, A. Vian, Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et caractérisation, 1999..

■ **Recueil des méthodes pertinentes :**

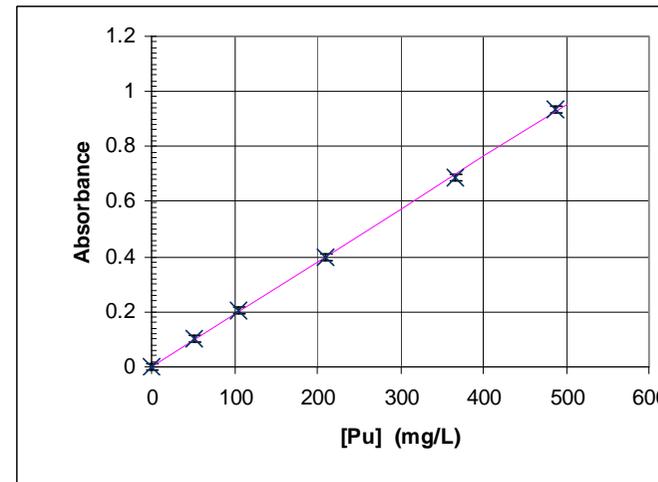
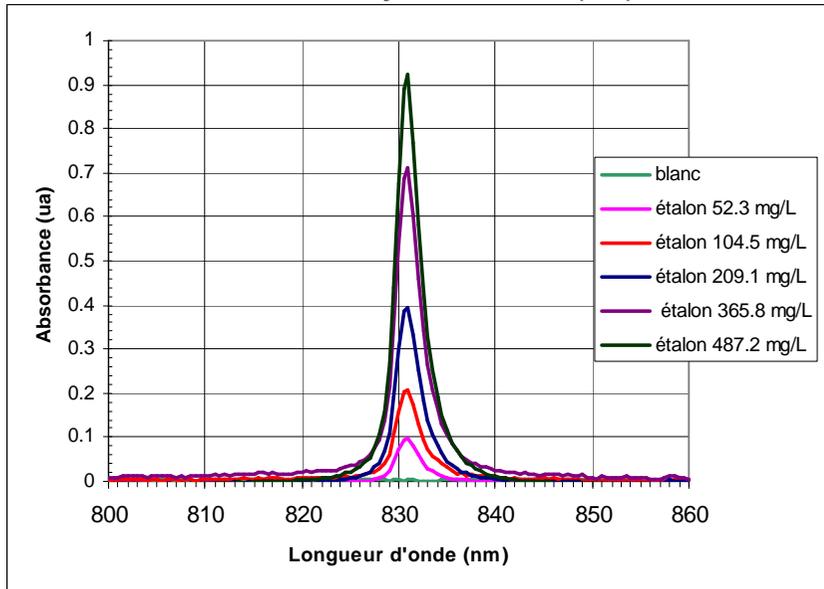
- Méthode 319 (juin 1979) : Pu(VI) / Ag(II) / HNO₃ / 0,005 à 5g/L
- Méthode 6 (avril 1991) : Pu(VI) / Ce(IV) / HNO₃ / 0,005 à 5g/L
- Méthode 10 (décembre 1969) : Pu(III) / NH₂OH.HCl/ HCl / 0,2 à 150 g/L
- Méthode 312 (juin 1971) : Pu(III)-Pu(IV)-Pu(VI) / sans réactif / HNO₃ / > 0,1-0,05 -0,01g/L

Corps dosé ou désignation	Produit analysé	N°	Dernière édition		Recueil	Technique	Limites de dosage	Principe et observations	Titre de la méthode	Observations
			N°	Date						
Plutonium	Solutions	06_319	2)	06/79	6	Spectrophotométrie d'absorption	5.10 ⁻³ à 5 g/L	AgO - 831 nm	Analyse du Pu en solution - Dosage spectrophotométrique du Pu après oxydation à l'état (VI)	Méthode moins simple que la méthode CX_006 mais à conserver car encore pratiquée par un des laboratoires participants au GT03 (Valduc).
Plutonium	Solutions	07_010	3)	12/69	7	Spectrophotométrie d'absorption	0,2 à 150 g/L	Hydroxylamine	Dosage spectrophotométrique du Pu	
Plutonium	Solutions	CX_006	1)	04/91	CAMOX	Spectrophotométrie d'absorption	5 mg/L à 5 g/L		Dosage absorptiométrique du Pu après oxydation à l'état (VI)	
Plutonium (III) (IV) (VI)	Solutions	06_312	1)	06/71	6	Spectrophotométrie d'absorption		600 nm - 480 nm - 830 nm	Détermination spectrophotométrique de l'état d'oxydation	Mériterait d'être plus détaillée.

Données A. Ruas tirées du recueil de méthodes CETAMA

■ Exemple d'application de la méthode CETAMA 6 sur Atalante :

➤ Analyse du Pu(VI) à 831nm (PO=1cm).



$$\epsilon = 455,9 \pm 1,5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

LD=5 mg/L

phase	volume	spectre	DO	FD	[Pu]dil	[Pu]ech	mPu
	mL	N°	831nm		mg/L	mg/L	mg
Alimentation	129	ij104e1	0.0051	1	nd	nd	<1
Lavage	211	ij104e2	0.0043	1	nd	nd	<1
Elution 1	55	ij104e3'	0.0998	1	52.3	52 ± 6	3
Elution 2	105	ij104e4'	0.3742	150	196.2	29424 ± 948	3090
Elution 3 conc.	14	ij104e5	0.43	15	225.4	3381 ± 96	47
Elution 2 conc.	58	ij104e8	0.342	300	179.3	53785 ± 1884	3120

Tableau IV : Bilan de la mesure des concentrations de Pu dans les différentes phases de la purification. Analyse par spectrophotométrie après oxydation avec Ce (IV).

■ Dosage spectrophotométriques du mélanges Pu(III)/Pu(IV):

- Application au procédé de co-conversion oxalique de l'U et Pu à leur état réduit. S.Grandjean, A. Beres, C. Maillard, J. Rousselle, Brevet WO2005/119699.
- Suivi des espèces Pu(III)-Pu(IV) lors de l'étape de réduction par l'hydrazine (essais COPIX)
- Solution concentrée 30-60g/L : PO=0,2 cm

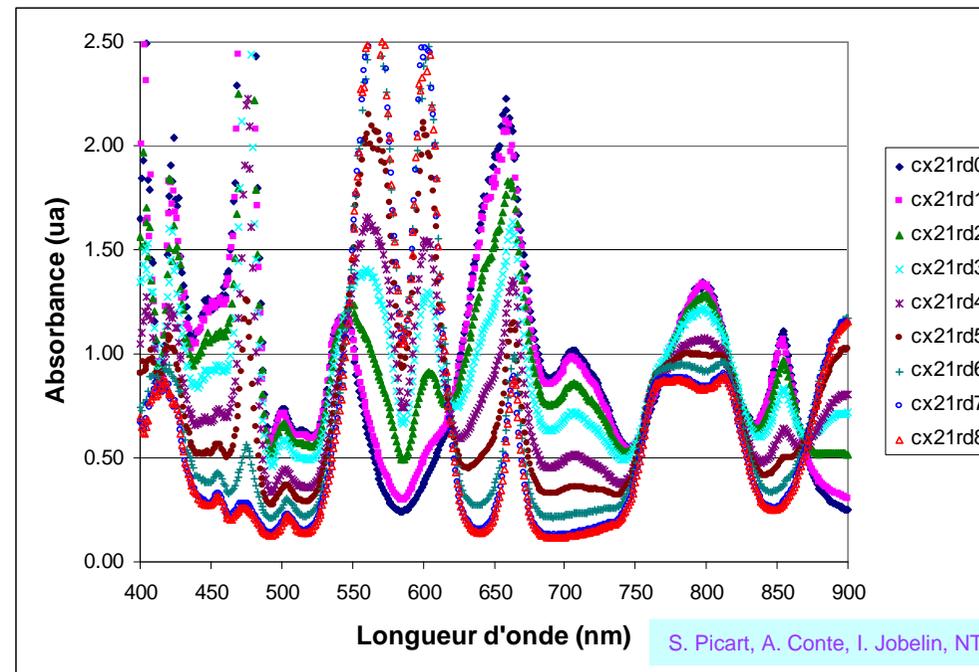
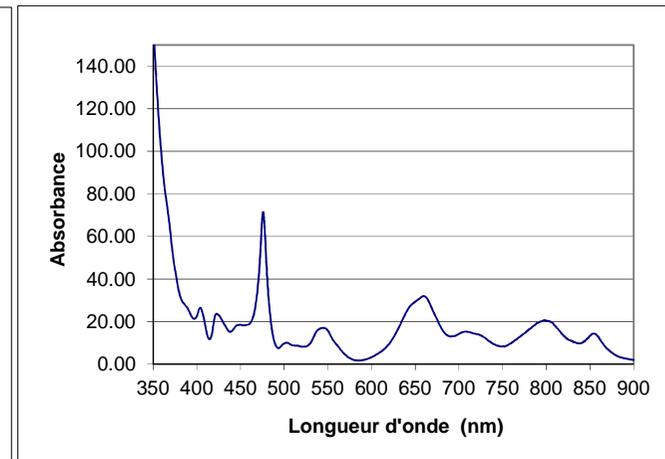
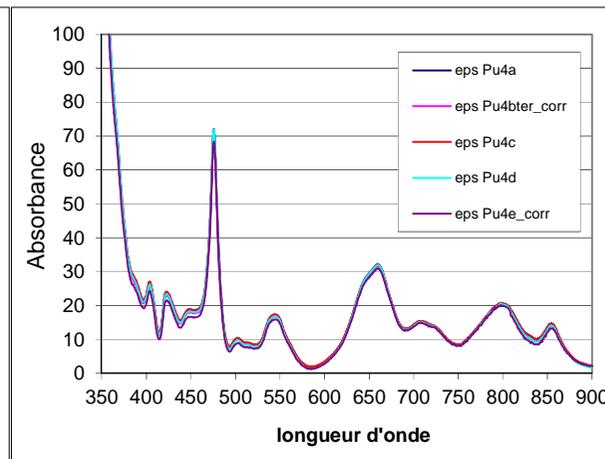
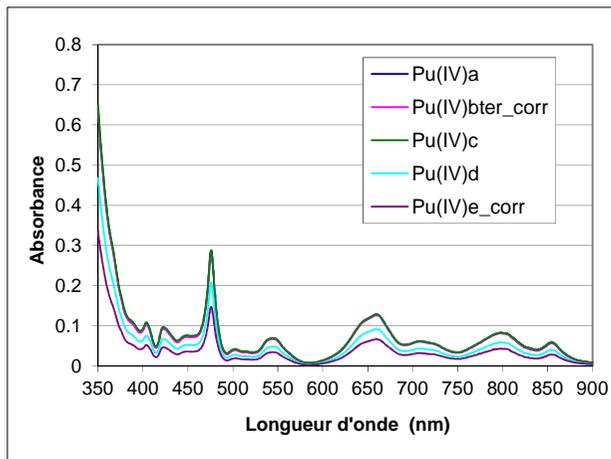


Figure 1 : Spectres enregistrés lors de la réduction du Pu de l'essai COPIX 21. T = 22°C. PO = 2mm.

■ Calibration :

- Acquisition des spectres étalons Pu(IV) en milieu HNO₃ 1M (PO=1cm) :
 - circuit Egrain Pu N°11 : ampoule M39
 - Sensibilité : $LD \approx A_{\text{mini}}/\epsilon^{476} \approx 0.0005/72 \approx 10 \mu\text{mol/L} \approx 2 \text{ mg/L}$



λ (nm)	ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	S(%)
476	71,5	1,1
545	17,1	1,9
665	32,0	0,9

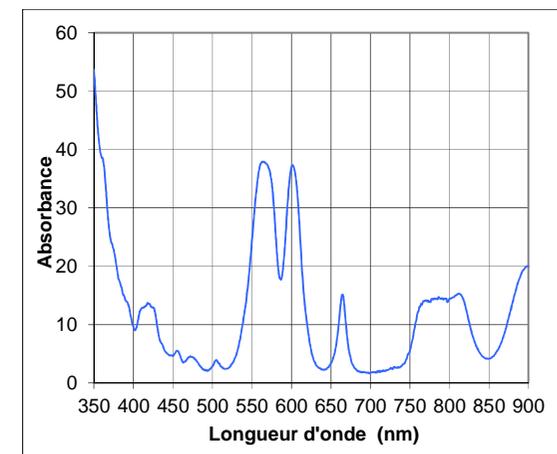
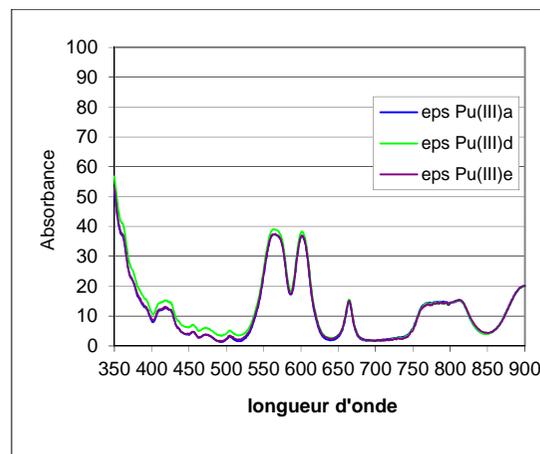
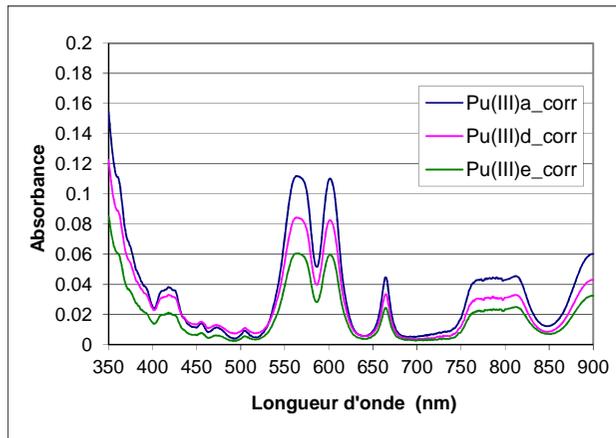
C. Rigaux, NT DRCP/CETAMA 2012/06

■ Calibration :

➤ Acquisition des spectres étalons Pu(III) en milieu HNO₃ 1M (PO=1cm) :

■ circuit Egrain Pu N°11 : ampoule M39

■ Sensibilité : $LD \approx A_{\min} / \epsilon^{601} \approx 0.0005 / 37 \approx 15 \mu\text{mol/L} \approx 4 \text{ mg/L}$



λ (nm)	ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	S(%)
563	37,9	2,7
601	37,3	2,2
665	15,1	2,0

C. Rigaux, NT DRCP/CETAMA 2012/06

■ Dosage spectrophotométriques du mélanges Pu(III)/Pu(IV):

- Analyse factorielle des spectres.
- Différentes zones spectrales privilégiées.
- Sensibilité : 1% de Pu(IV) dans Pu(III) majeur ;

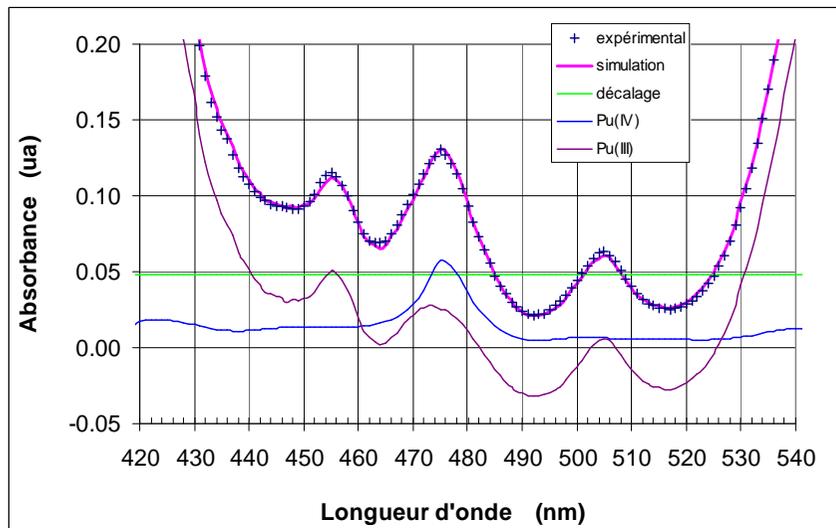


Figure 6 : Détermination de la concentration de Pu(IV) dans la dilution "Pu3A" par analyse factorielle du spectre visible entre 425 et 540 nm. [Pu(III)] = 24,6 mmol/L ; [Pu(IV)] = 0,83 mmol/L ; %Pu(IV) = 3,26% ; PO = 1cm

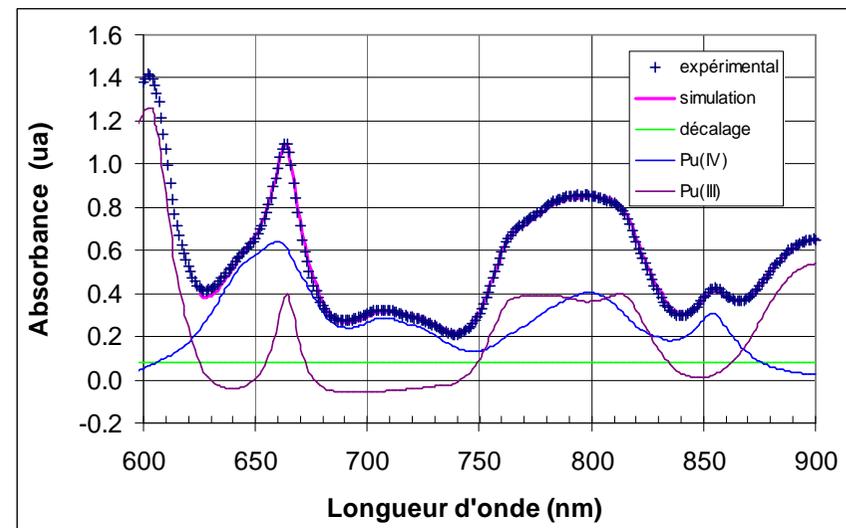


Figure 8 : Exemple de traitement par déconvolution entre 625 et 900 nm du spectre du 3ème prélèvement de la réduction de l'essai COPIX11 : spectre "cx11rd3"; PO = 0,2 cm. [Pu(IV)] = 0,108 mol/L = 38,4 % ; [Pu(III)] = 0,173 mol/L = 61,6 % ; [Pu]total = 0,281 mol/L

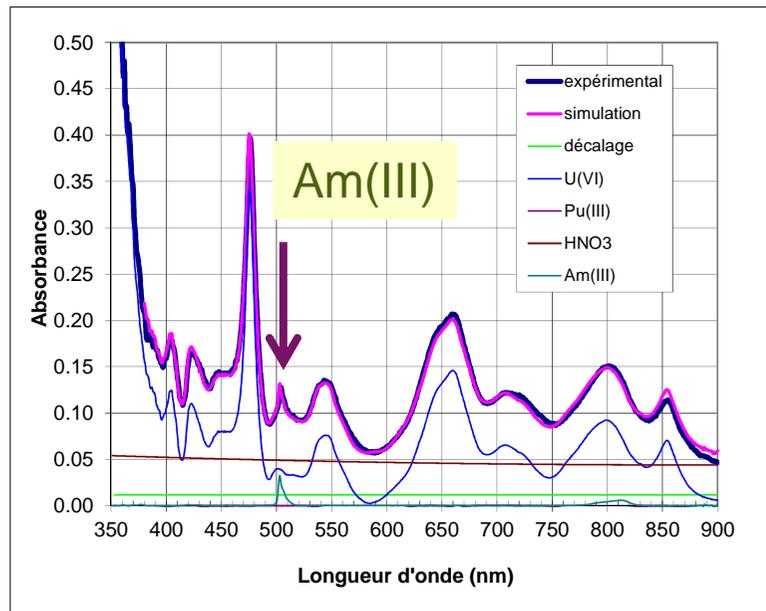
S. Picart, A. Conte, I. Jobelin, NT DRCP/SCPS/2008/28

■ Dosage spectrophotométriques du mélanges Pu(IV)/Am(III):

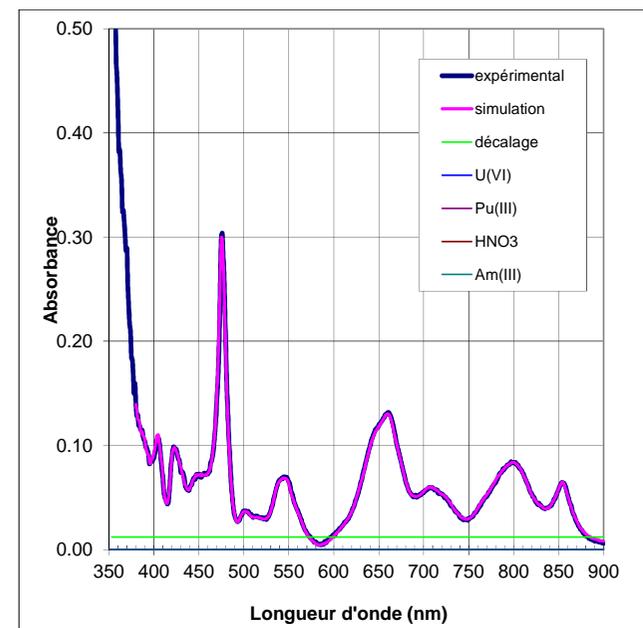
➤ Cas de la purification du Pu sur résine anionique.

■ Dilution de la PE en milieu HNO₃ 1M

■ Exemple de l'analyse d'un éluât avant et après purification sur colonne de résines échangeuses d'ions.



Avant purification



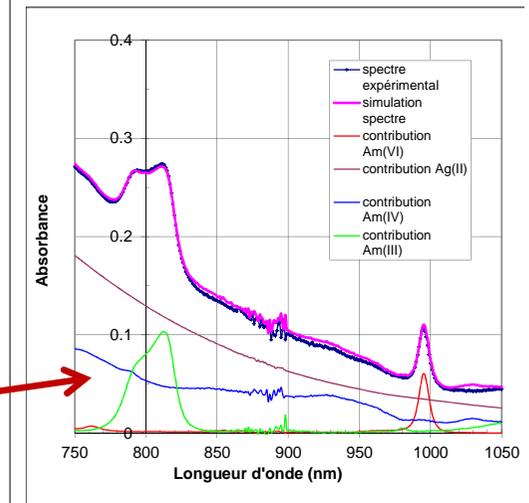
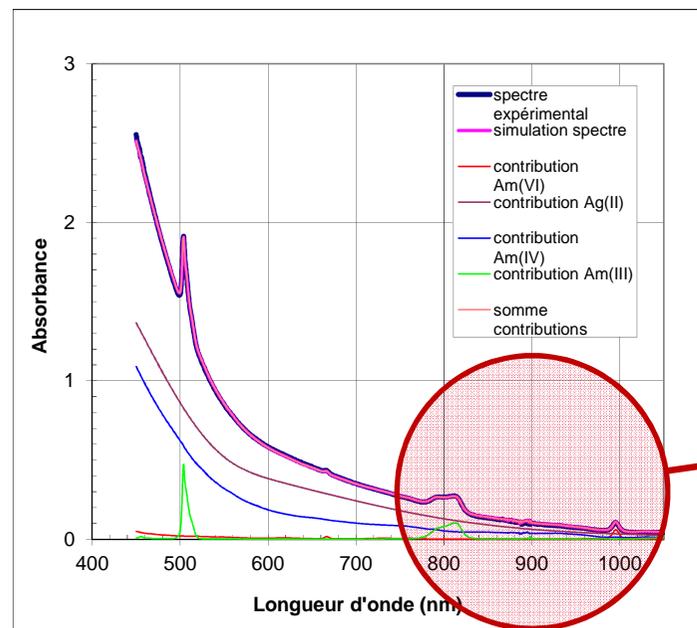
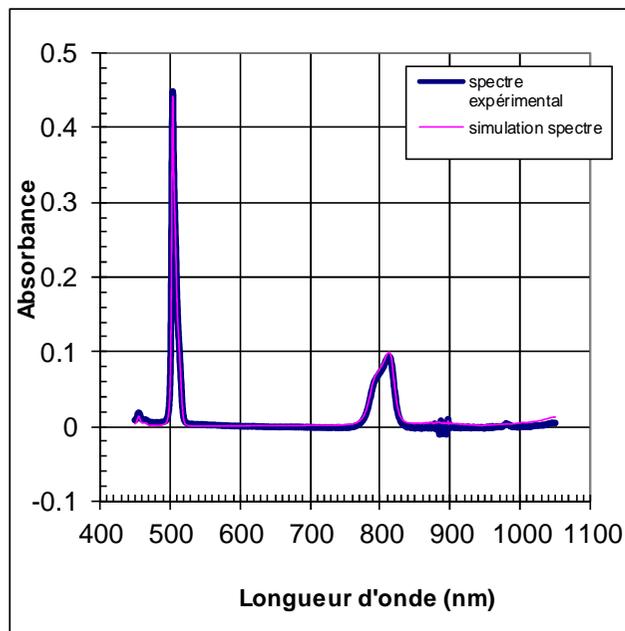
Après purification

■ Dosage de l'Am(III), Am(V) et Am(VI) en présence d'Ag(II):

➤ Application au suivi de l'oxydation de l'américium par voie électrochimique :

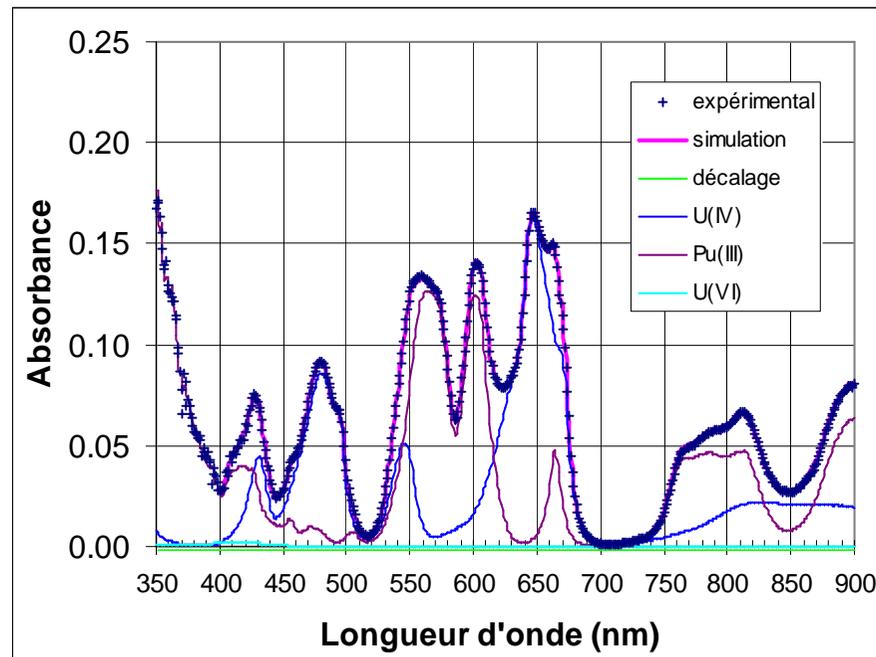
■ Programme SESAME « Séparation Sélective de l'Américium par des Moyens Electrochimiques »

■ Sensibilité = $LD \approx A_{\text{min}} / \epsilon^{503} \approx 0.0005 / 350 \approx 1.4 \mu\text{mol/L} \approx 0,4 \text{ mg/L}$



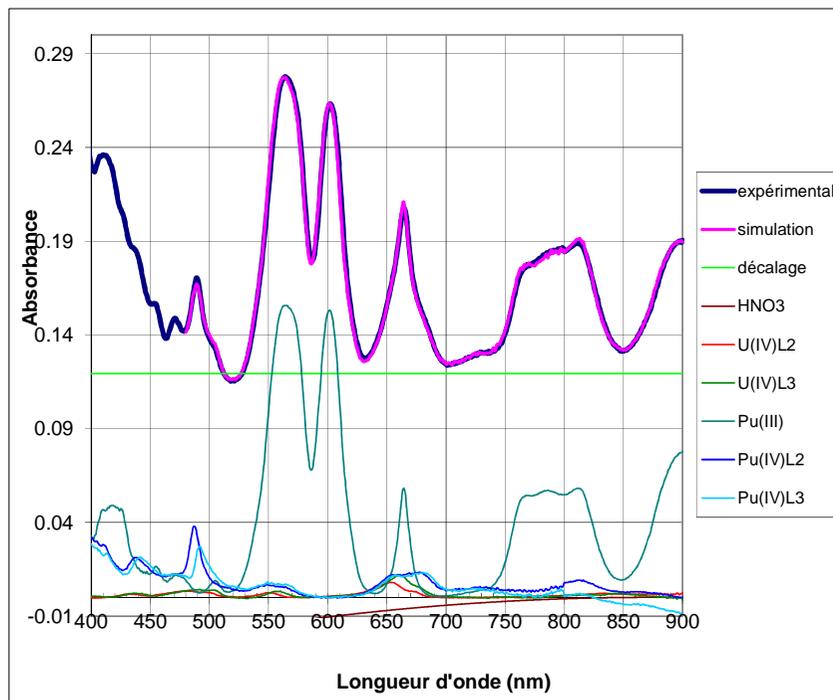
■ Dosage du Pu(III) en présence d'U(IV) :

- Application à la caractérisation de la charge U(IV)-Pu(III) avant précipitation oxalique.



S. Picart, A. Conte, I. Jobelin, NT DRCP/SCPS/2008/28

- **Dosage du Pu(III), Pu(IV), U(IV) et U(VI) en présence d'oxalates en milieu HNO₃ 1M:**
 - Application à la caractérisation des eaux-mères de la co-précipitation oxalique.
 - Cuve de parcours optique élevé car concentration faible : PO=5cm
 - Etalonnage et identification des espèces complexées pour un milieu donné.



	[An] (mg/L)
Pu(III)	203
U(IV)	13
Pu(IV)	30

Conclusions

- **Spectrophotométrie appliquée à la mesure du Pu en solution:**
 - **Faiblesses :**
 - *Limite de détection.*
 - *Sensibilité aux effets de milieux (complexation).*
 - *Sensible à l'interférences des majeurs.*
 - **Atouts :**
 - *Robustesse, nucléarisation maîtrisée.*
 - *Simplicité, équipement modeste, multiplexage possible.*
 - *Caractérisations directes des différents états redox du plutonium.*
 - *Mesure quantitative, non destructive si mesure directe.*
 - *Application à l'analyse multi-élémentaire pour les actinides (sauf Th).*
 - *Mesure en ligne.*