



HAL
open science

Influence de la radioactivité des éléments actinide sur les mesures de susceptibilité magnétique en solution

M. Autillo, C. Berthon, L. Guérin, P. Moisy

► To cite this version:

M. Autillo, C. Berthon, L. Guérin, P. Moisy. Influence de la radioactivité des éléments actinide sur les mesures de susceptibilité magnétique en solution. 18èmes journées d'étude de la chimie sous rayonnement (JECR2016), May 2016, Balaruc-Les-Bains, France. hal-02441892

HAL Id: hal-02441892

<https://cea.hal.science/hal-02441892>

Submitted on 26 Feb 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.

Effet de la radioactivité des cations actinides sur les mesures de susceptibilité magnétique en solution

Matthieu Autillo¹, Claude Berthon¹, Laetitia Guérin¹ et Philippe Moisy²

¹ CEA Marcoule, DEN/DRCP/SMCS/LILA, ² CEA Marcoule, DEN/DRCP, BP 171, F-30207 Bagnols sur Cèze CEDEX, France

Introduction

La chimie des éléments actinide (An) en solution a fait l'objet de nombreuses études notamment dans le but de comprendre la différence de comportement des An(III) vis-à-vis des éléments lanthanide au degré d'oxydation +III (Ln(III)). Malgré de nombreux efforts visant à prouver et quantifier ce phénomène, il reste néanmoins difficile d'interpréter clairement les propriétés chimiques de ces éléments en solution. Dans ce cadre, l'étude du comportement paramagnétique des actinides peut constituer une méthode « simple » et particulièrement intéressante pour sonder les propriétés électroniques des éléments actinide et obtenir des informations sur la nature de l'interaction ligand – actinide. L'apport d'informations sur les propriétés électroniques des ions actinide en solution peut être notamment réalisé par l'intermédiaire de mesures de susceptibilité magnétique. Néanmoins, le caractère radioactif de ces éléments nécessite de prendre en compte l'influence des phénomènes radiolytiques en solution sur la méthode de mesure.

Mesures de susceptibilité magnétique : la méthode d'Evans

Méthode basée sur la différence de déplacement chimique ($\Delta\delta$) entre les signaux ^1H de deux solutions contenant du t-BuOH

Tube téflon

Différence de déplacement $\Delta\delta$ relié à la susceptibilité magnétique χ_M par la relation :

$$\chi_{M,para} = \chi_{M,ref} + \frac{3\Delta\delta}{10^3 C}$$

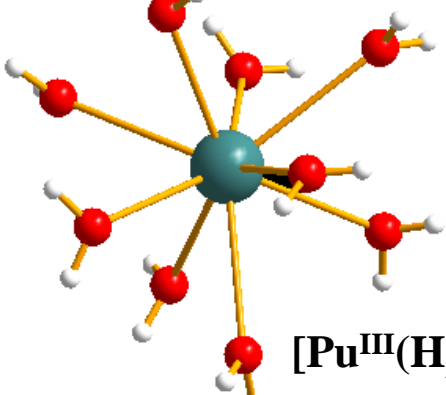
Solution de référence (t-BuOH 0,2M)

Solution de travail (t-BuOH + espèces paramagnétiques)

Dispositif constitué de deux compartiments distincts
t-BuOH n'interagissant pas avec les éléments paramagnétiques

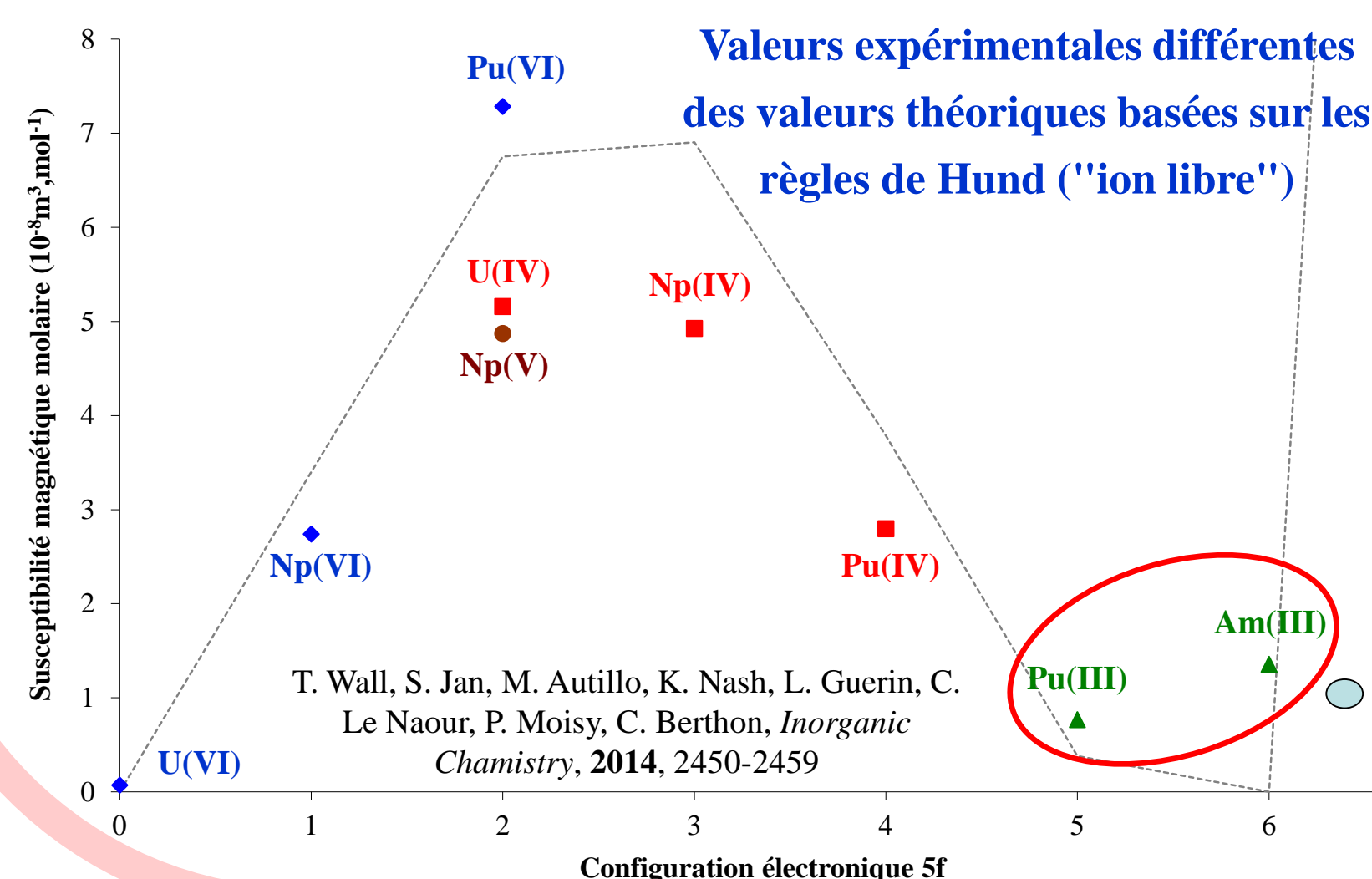
Tube en verre

D.J. Evans, *Journal of the Chemical Society* 1959, 2003-2005



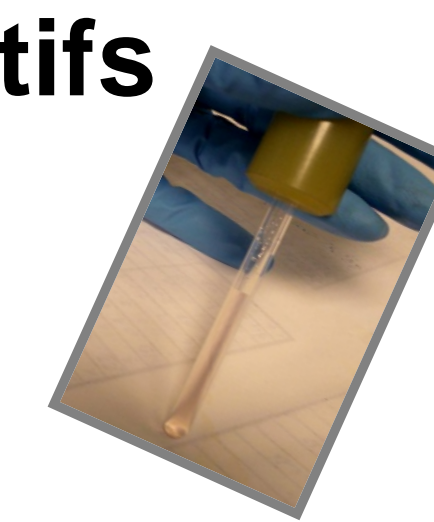
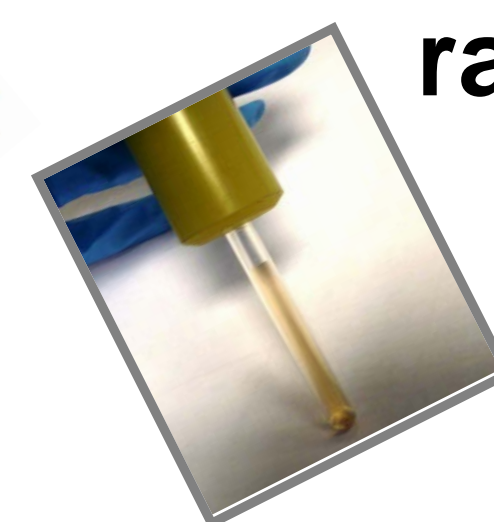
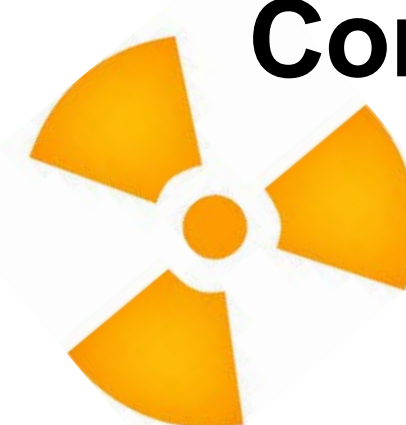
Molécules d'eau en première sphère de coordination

Mesures de la susceptibilité magnétique de tous les cations actinide, de l'uranium au curium, accessible en milieu perchlorique



Principes

Conditionnement des échantillons radioactifs



Remplissage du tube téflon (Boîte à gants active)

Insertion dans le tube en verre (Boîte à gants active → boîte à gants inactive)



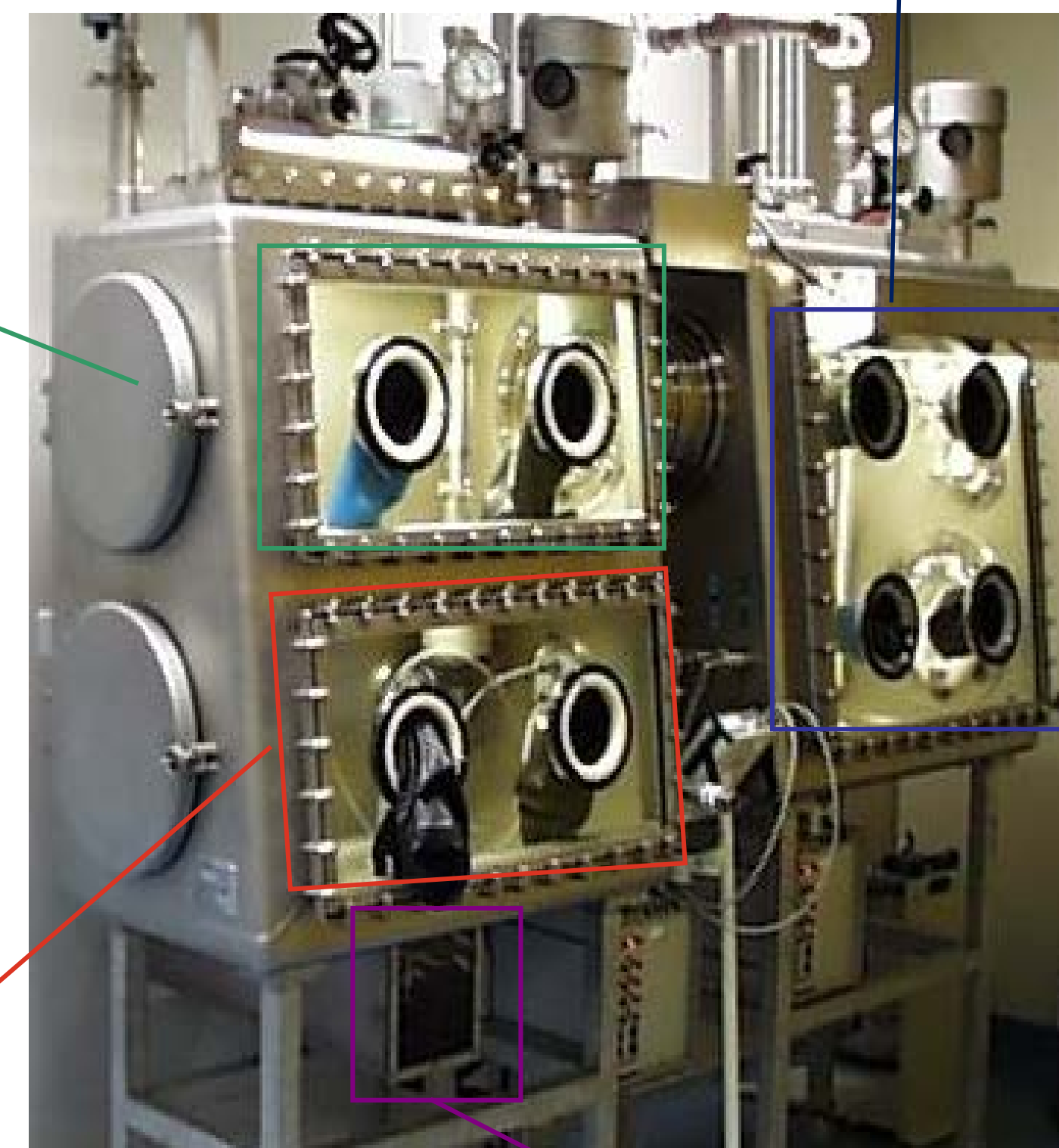
2



Conditionnement de l'échantillon (Boîte à gants inactive)

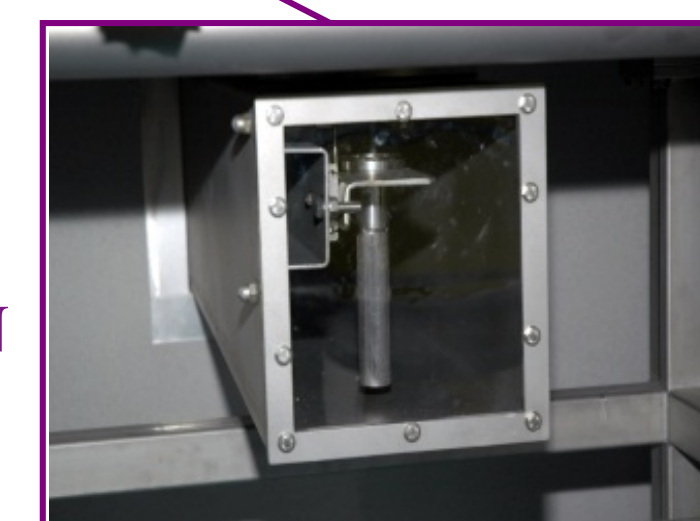


3



4

Sortie de l'échantillon RMN (Vers la salle de l'aimant par un tunnel)



Résultats expérimentaux

Formation d'intermédiaires à vie courtes (paramagnétique) et d'espèces secondaires

Modification de χ_M

Influence des émissions α

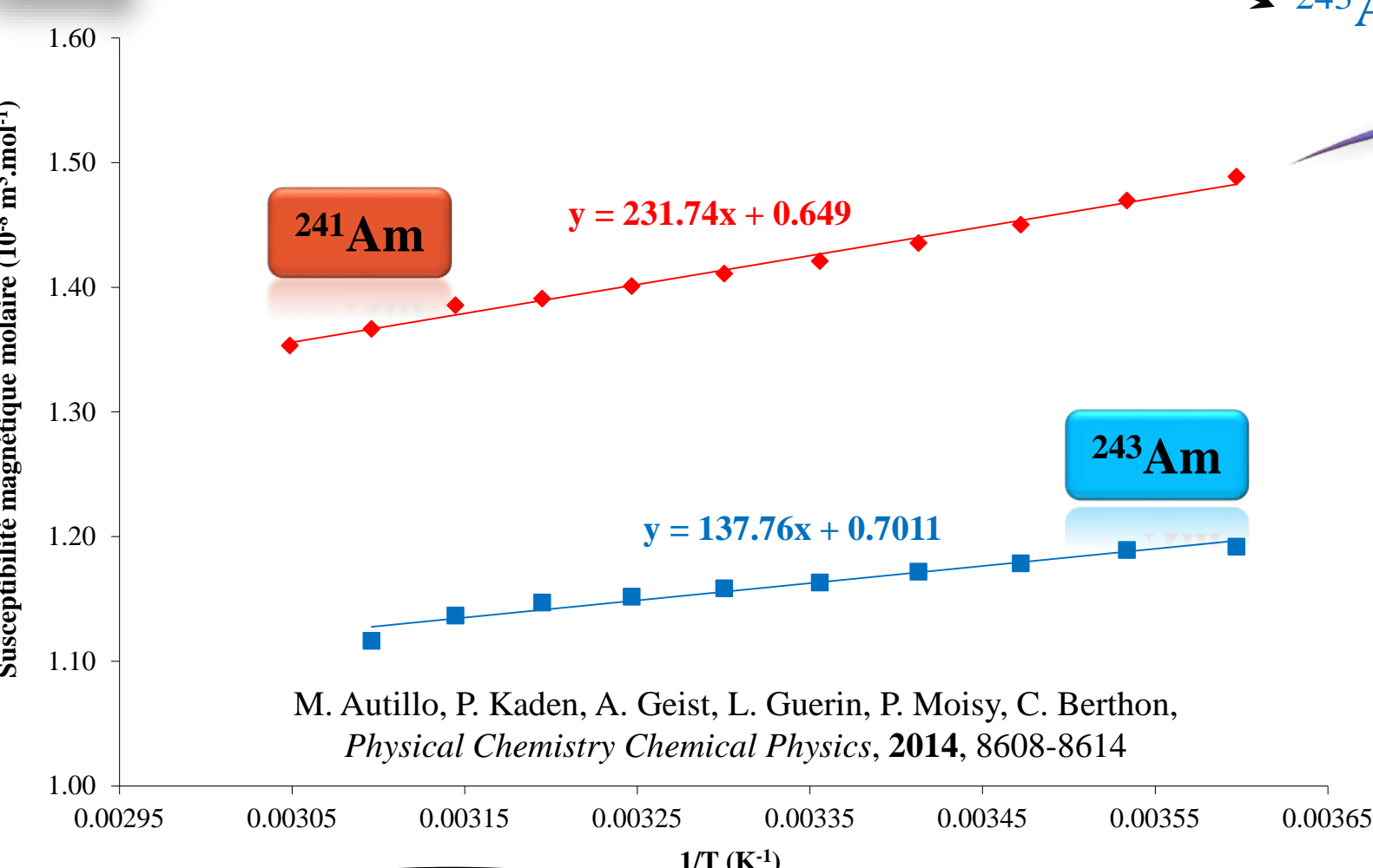
Influence des émissions β

Faible quantité d'énergie déposée en solution

Effet direct de la présence de particules β^- en solution

Etude de deux isotopes d'américium

^{241}Am : haute activité α
 ^{243}Am : faible activité α

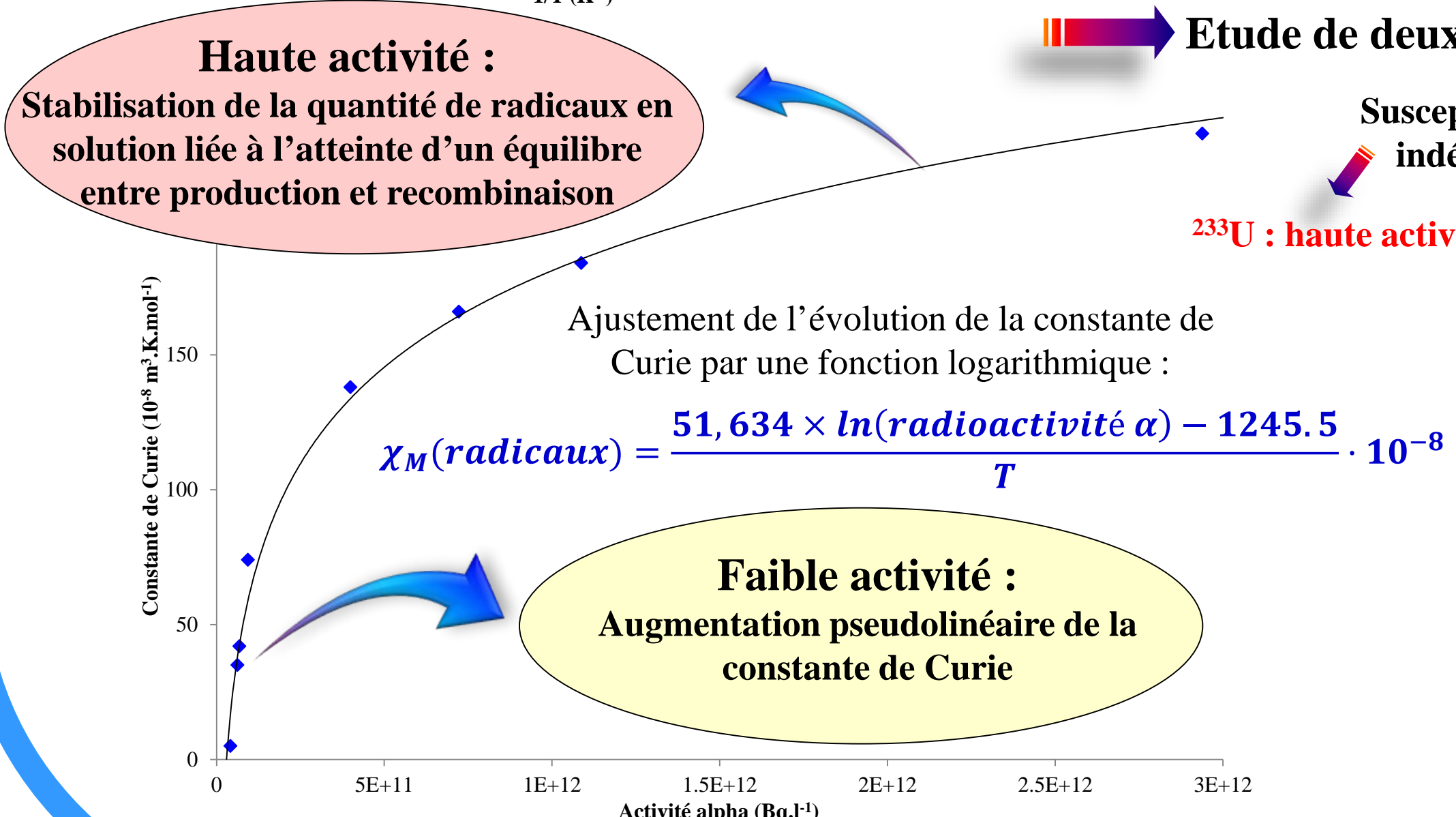


Haute activité : Stabilisation de la quantité de radicaux en solution liée à l'atteinte d'un équilibre entre production et recombinaison

Etude de deux isotopes d'uranium : ^{233}U / ^{238}U

Susceptibilité magnétique de l'U(VI) indépendante de la température

^{233}U : haute activité α ^{238}U : faible activité α



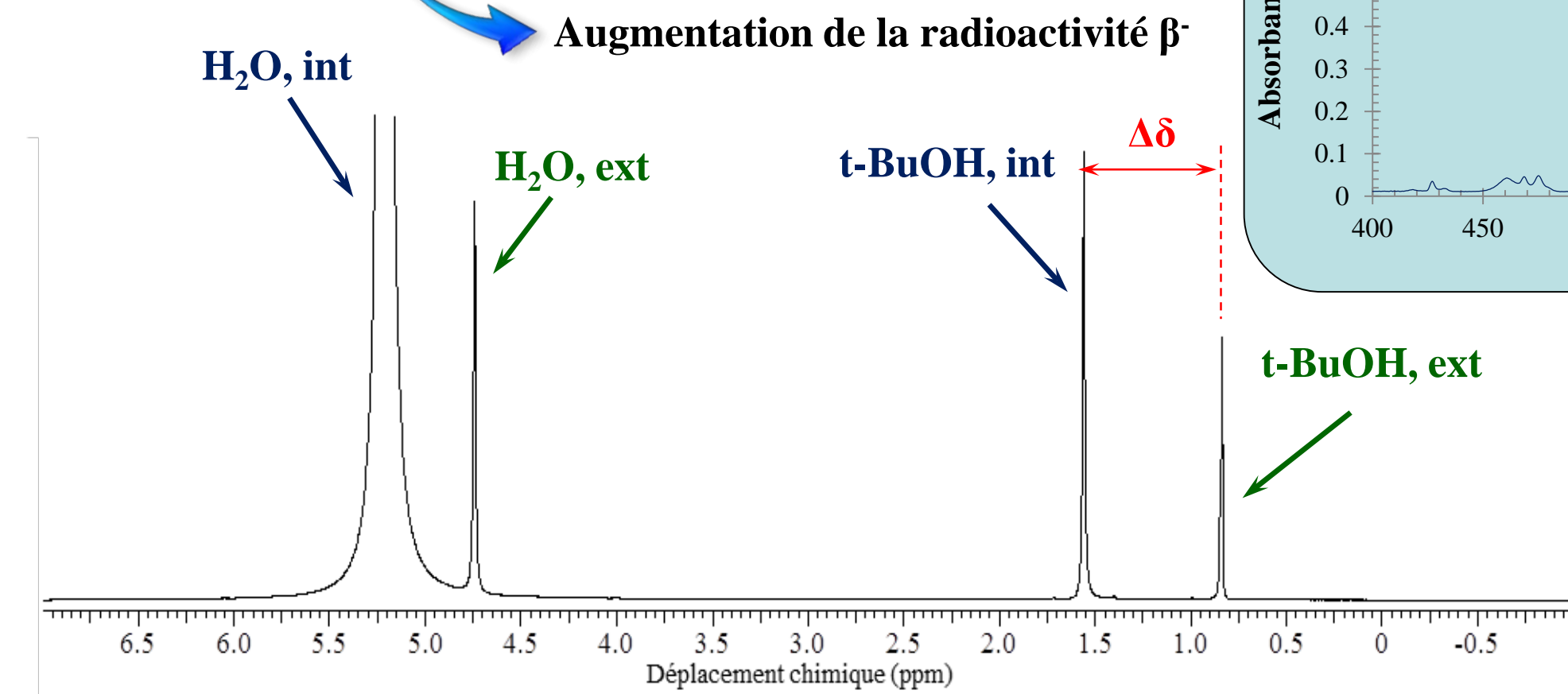
Correction des valeurs de χ_M pour Pu(III) et Am(III)

$$\chi_M(\text{corr. } \alpha + \beta^-) = \chi_M - \chi_M(\text{radicaux}) - \chi_M(\beta^-)$$

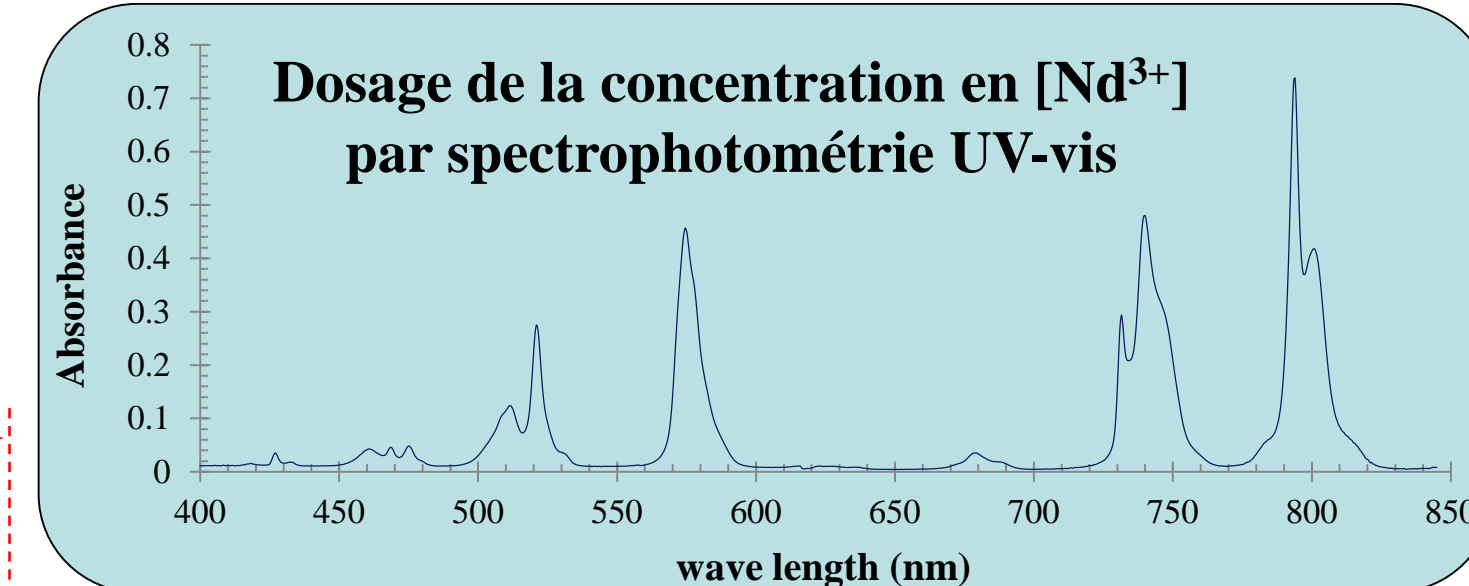
	χ_M (brut)	χ_M (corrigée)
Pu(III)	$0,765 \cdot 10^{-8}$	$0,430(\pm 0,014) \cdot 10^{-8}$
Am(III)	$1,398 \cdot 10^{-8}$	$0,628(\pm 0,017) \cdot 10^{-8}$

Analyse d'échantillons marquées en ^3H

Préparation des échantillons :
- Utilisation d'une solution mère de Nd(III)
- Ajouts progressifs d'eau marquée en ^3H

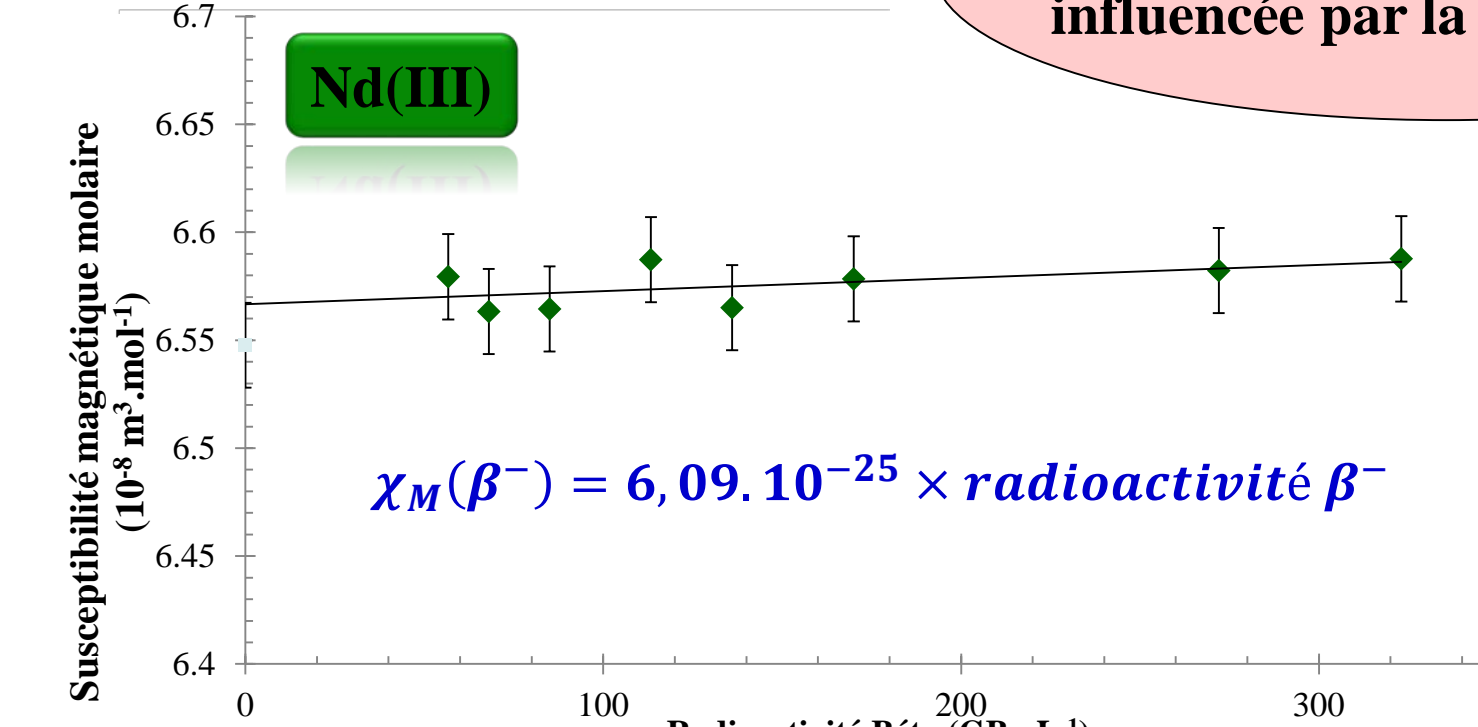


Différence de déplacement chimique entre t-BuOH,int et t-BuOH,ext mesurable facilement



Comportement magnétique indépendant de la température

Susceptibilité magnétique faiblement influencée par la radioactivité β^-



Conclusion et Perspectives

Interprétation des propriétés magnétiques des ions An(III) plus difficile que leurs homologues Ln(III) :

- ✗ Influence des émissions α sur les mesures de susceptibilité magnétique réalisées par la méthode d'Evans → Surestimation de la susceptibilité magnétique / Variation de la Constante de Curie → Caractérisation plus précise des espèces présentes en solution
- ✗ Influence faible des émissions β^- sur les mesures de susceptibilité magnétique de Nd(III) → Comportement magnétique indépendant de T → Analyse de l'effet pour une radioactivité plus élevée en solution