

LA CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DU PROTACTINIUM

JACQUES VERNOIS

Institut du Radium, Paris (France)

Les séparations par chromatographie sur papier du protactinium, du tantale et du niobium n'ont été, jusqu'à présent, que fort peu étudiées. Seules les séparations UX-UZ avec le mélange acétone-HF¹ et la séparation ²³³Pa-Nb avec la méthyléthylcétone² sont mentionnées par la littérature.

Des séparations par résines échangeuses d'ions ont aussi été réalisées par KRAUS ET MOORE³ et plus récemment par KAHN ET HAWKINSON⁴, MADDOCK ET PUGH⁵.

Dans ce travail, la séparation du protactinium des éléments qui l'accompagnent généralement dans les produits naturels, a été plus spécialement étudiée. (Une note préliminaire a été publiée⁶.) Ces impuretés, principalement le tantale, le niobium, le zirconium, l'hafnium et le titane et d'autre part le fer, le bismuth et l'uranium étant particulièrement solubles dans HF, nous avons étudié des solvants contenant cet acide qui permet d'éviter l'hydrolyse de ces éléments.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Préparation des solutions fluorhydriques

Les solutions fluorhydriques ont été préparées à partir de produits très purs. Les solutions de tantale et de niobium étaient préparées à partir des pentoxydes Ta₂O₅ et Nb₂O₅. Ces oxydes étaient fondus avec du bisulfate de potassium en plaques dans un creuset en platine. La masse fondue était reprise par une solution diluée d'acide sulfurique et l'hydroxyde précipité par l'ammoniaque. Le produit, filtré et lavé sur entonnoir en polyéthylène jusqu'à neutralité, était dissout dans le minimum d'acide fluorhydrique concentré et dilué ensuite de manière à obtenir une solution finale à 1% d'acide fluorhydrique. Le même processus était répété pour les solutions de fer, d'uranium, de titane et de zirconium.

La solution fluorhydrique d'hafnium était préparée par dissolution directe du métal dans l'acide concentré. La solution chlorhydrique de ²³³Pa était évaporée à sec au bain-marie sur une plaque de polyéthylène, reprise et évaporée plusieurs fois avec HF concentré de manière à éliminer totalement les ions chlorures et reprise finalement par HF à 1%.

Les solutions oxaliques de ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb, utilisées comme indicateurs, étaient précipitées par l'ammoniaque en présence de fer servant de support et redissoutes en milieu HF.

Seule, la solution de bismuth, préparée à partir de l'oxyde contenait la quantité

d'acide chlorhydrique juste nécessaire pour éviter l'hydrolyse apparaissant en milieu HF 1%.

Toutes les solutions étaient conservées dans des flacons en polyéthylène.

Détection des éléments envisagés sur le chromatogramme

Les éléments inactifs étaient, dans tous les cas, révélés par la 8-hydroxyquinoléine en solution ammoniac-alcoolique, seuls le tantale et le niobium n'apparaissent qu'au bout de quelques minutes. La coloration des taches observées, à la lumière ordinaire et à la lumière ultra-violette, est indiquée dans le Tableau I.

TABLEAU I
COLORATION DES TACHES

| | <i>Lumière ordinaire</i> | <i>Lumière ultra-violette</i> |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Fe ³⁺ | noir | pourpre |
| Hf ⁴⁺ | jaune | jaune brillant |
| Zr ⁴⁺ | jaune | jaune brillant |
| UO ₂ ⁺ | orangé | noir |
| Ta ⁵⁺ | jaune orangé | brun |
| Nb ⁵⁺ | jaune | jaune brillant |
| Bi ³⁺ | jaune | rouge |
| Ti ⁴⁺ | jaune orangé | brun |

²³³Pa, ⁹⁵Zr et ⁹⁵Nb étaient détectés par leur rayonnement à l'aide d'un compteur cloche Geiger-Müller.

A ces fins, la bande de papier est déplacée de 0.5 cm en 0.5 cm et l'activité mesurée à chaque endroit. Si l'on porte les activités en fonction de la distance à partir de la tache de départ, on obtient une courbe définissant la répartition de l'activité le long de la bande de papier.

Mode opératoire

La présence d'HF dans les solvants utilisés exclut l'emploi de matériel en verre et, par suite, nous avons travaillé exclusivement avec du matériel en polyéthylène. Nous avons procédé par élution ascendante. Les dimensions des conserves dans lesquelles s'effectuaient les développements étaient les suivantes: diamètre 17 cm, hauteur 27 cm. Le cylindre était fermé durant la manipulation afin que l'atmosphère soit saturée de la vapeur du solvant déposé au fond du récipient.

Dans toutes nos expériences nous avons employé le papier Whatman No. 1 (pour chromatographie). La feuille de papier d'environ 22 × 22 cm était enroulée en cylindre et déposée sur le fond du récipient.

Les solutions étaient déposées sur le papier à l'aide d'une micropipette en polyéthylène. La durée des développements était de l'ordre d'une dizaine d'heures. Le chromatogramme était ensuite retiré et séché par ventilation sous sorbonne.

On procédait ensuite à la révélation des taches inactives et à la détection des radioéléments. Dans ce dernier cas, la bande était entourée de papier cellophane afin d'éviter les contaminations radioactives de l'appareil de mesure.

RÉSULTATS OBTENUS

Au cours de nos recherches, nous avons comparé les variations des valeurs de R_F avec les changements d'acidité chlorhydrique et fluorhydrique. Deux séries de manipulations ont par suite été effectuées. Nous avons, en premier lieu, fait varier la concentration en acide fluorhydrique, la concentration en acide chlorhydrique et en butanol était maintenue constante, et nous avons ensuite étudié les variations de R_F en fonction de la quantité d'acide chlorhydrique à concentration constante en HF et en butanol.

Influence de la concentration en HF sur les valeurs de R_F

La quantité d'HCl utilisée dans cette série de manipulations était de 25 ml d'HCl 12 N pour 100 ml de mélange. La concentration en butanol normal était égale à 50 ml et la concentration en acide fluorhydrique exprimée en ml d'HF 20 N était variable ainsi que corrélativement la quantité d'eau utilisée. Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau II.

TABLEAU II
VALEURS R_F À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN HF

| HF | 0 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fe | 0.72 | 0.61 | 0.56 | 0.54 | 0.52 | 0.53 | 0.61 |
| Ti | 0.46 | 0.69 | 0.66 | 0.65 | 0.63 | 0.55 | 0.54 |
| Bi | 0.79 | 0.74 | 0.66 | 0.61 | 0.56 | 0.46 | 0.46 |
| Nb | | 0.82 | 0.96 | 0.95 | 0.95 | 0.95 | 0.92 |
| Ta | | 1 | 1 | 0.99 | 0.98 | 0.96 | 0.94 |
| Zr | 0.28 C | 0.58 C | 0.64 C | 0.65 C | 0.60 C | 0.60 C | 0.56 C |
| Hf | 0.30 | 0.58 | 0.64 | 0.65 | 0.60 | 0.60 | 0.56 |
| U | 0.49 | 0.49 | 0.48 | 0.48 | 0.47 | 0.40 | 0.43 |
| Pa | 0.30 | 0.50 | 0.45 | 0.45 | 0.40 | 0.33 | 0.39 |

C signifie comète.

Les courbes R_F — f(concentration en HF) ont été tracées sur différentes figures afin de déterminer exactement les conditions optima de séparations.

La Fig. 1 représente les variations de R_F de la triade Pa-Ta-Nb. Les Figs. 2, 3 et 4 représentent respectivement les variations des valeurs de R_F des groupes Ti-Fe-Pa, Zr-Nb-Pa et Bi-U-Pa.

Influence de la concentration en HCl sur les valeurs de R_F

Dans cette seconde série de manipulations, nous avons fait varier la concentration en HCl, tout en maintenant la concentration en HF constante et égale à 1% (soit, par conséquent 1 ml d'HF 20 N pour 100 ml de mélange). La quantité de butanol utilisée restait égale à 50 ml.

Les valeurs de R_F obtenues sont réunies dans le Tableau III.

Les courbes R_F — f(concentration en HCl) sont représentées par les Figs. 5 et 6.

Les valeurs de R_F de quelques métaux obtenues sont très voisines de celles obtenues en milieu HCl exempt d'HF par LEDERER et DE CARVALHO^{7,8}. Mais la présence d'acide fluorhydrique permet une meilleure solubilisation d'éléments tels que le Pa et on évite ainsi les phénomènes d'hydrolyse.

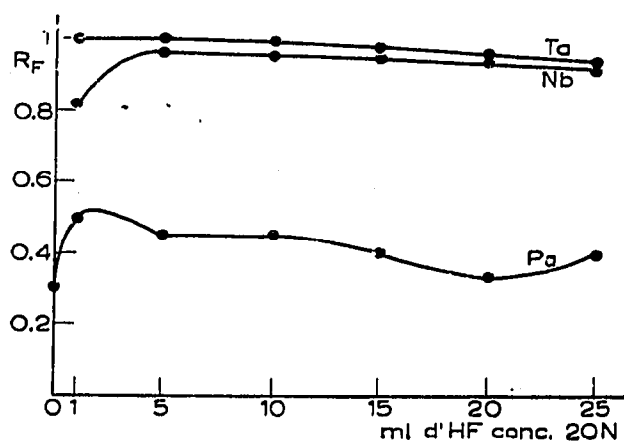


Fig. 1

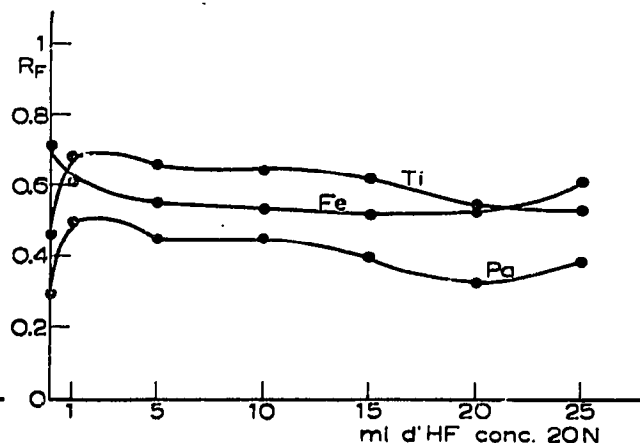


Fig. 2

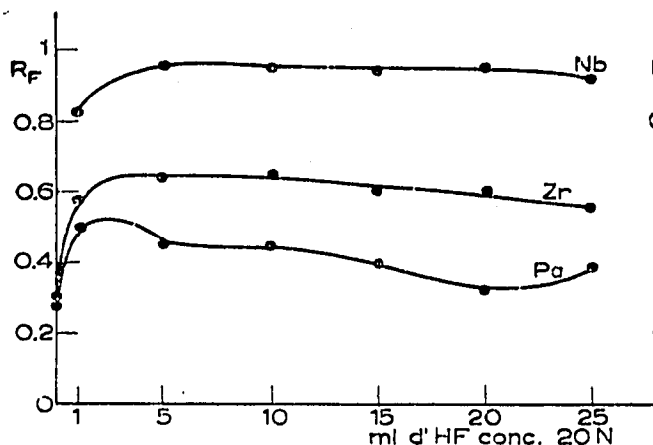


Fig. 3

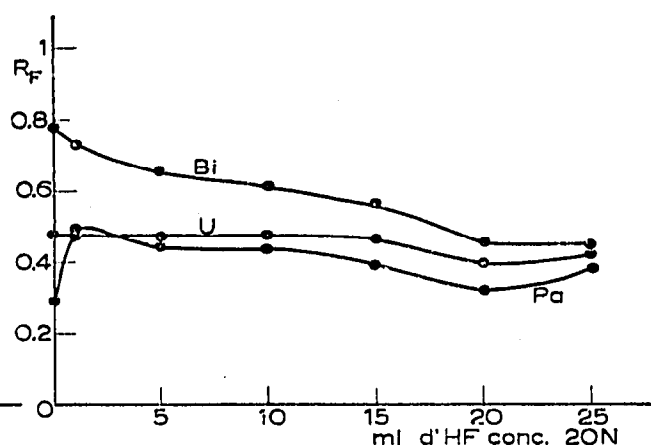


Fig. 4

Fig. 1. Variations des valeurs de R_F de Pa, Ta et Nb en fonction de la concentration en HF. Les concentrations des mélanges employés dans toute cette série de manipulations, étaient les suivantes: HCl: 25 ml d'acide 12 N Prolabo R.P. Butanol: 50 ml de produit Prolabo R.P. HF: quantité variable; les quantités d'HF sont exprimées en ml d'acide 20 N Prolabo R.P. Eau: complément à 100 ml.

Fig. 2. Variation des valeurs de R_F de Fe, Ti et Pa.

Fig. 3. Variation des valeurs de R_F de Zr, Nb et Pa.

Fig. 4. Variation des valeurs de R_F de U, Bi et Pa.

TABLEAU III

VALEURS R_F À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN HCl

| HCl | 3 | 5 | 6 | 8 | 10 |
|-----|------|------|------|------|------|
| Pa | 0.45 | 0.48 | 0.50 | 0.46 | 0.42 |
| Fe | 0.48 | 0.52 | 0.61 | I | I |
| Bi | 0.68 | 0.76 | 0.74 | 0.62 | 0.59 |
| Ta | I | I | I | 0.96 | 0.96 |
| Nb | 0.64 | 0.82 | 0.82 | 0.75 | 0.78 |
| Ti | 0.57 | 0.67 | 0.69 | 0.67 | 0.56 |
| Zr | 0.50 | C | C | C | C |
| Hf | 0.50 | 0.62 | C | C | C |
| U | 0.39 | 0.49 | 0.49 | 0.45 | 0.53 |

C signifie comète.

Bibliographie p. 61.

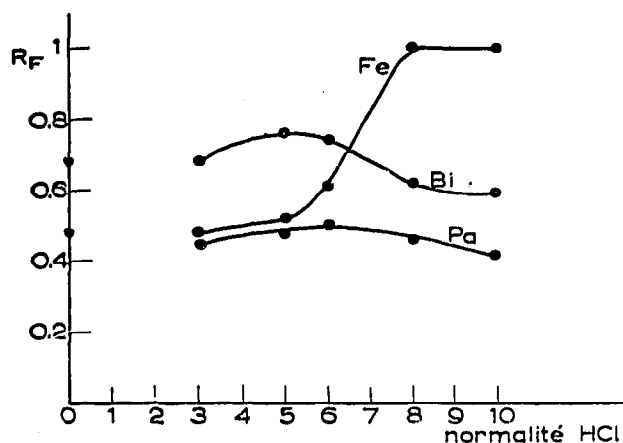


Fig. 5

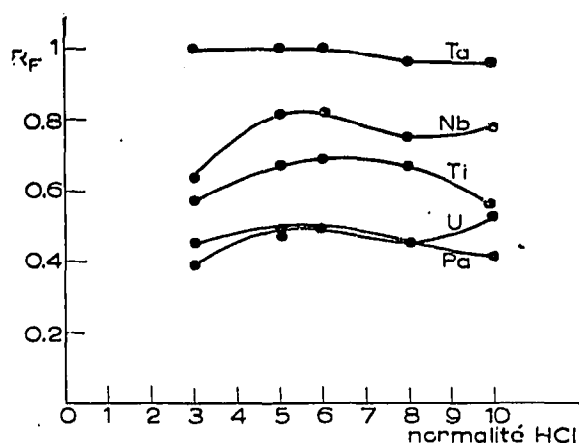


Fig. 6

Fig. 5. Variations des valeurs de R_F de Fe, Bi et Pa en fonction de la concentration en HCl. Les quantités utilisées étaient les suivantes: HF: 1 ml d'acide 20 N Prolabo R.P. Butanol: 50 ml de produit Prolabo R.P. HCl: quantité variable. Eau: complément à 100 ml.

Fig. 6. Les conditions sont les mêmes que précédemment, mais les R_F sont ceux de Ta, Nb, Ti, U et Pa.

APPLICATIONS

Séparation de la triade Pa-Ta-Nb

La Fig. 1 montre qu'en présence de faibles quantités d'HF, la séparation Pa-Ta-Nb peut être aisément réalisée. Les R_F de ces trois éléments sont, en présence d'HF en quantité de l'ordre de 1% de 0.50 pour le Pa, de 0.82 pour le Nb et de 1 pour le Ta. Cette séparation est illustrée par la Fig. 7.

La séparation Ta-Nb peut aussi avoir lieu en milieu HCl 3 N et HF 1% comme le montre la Fig. 8.

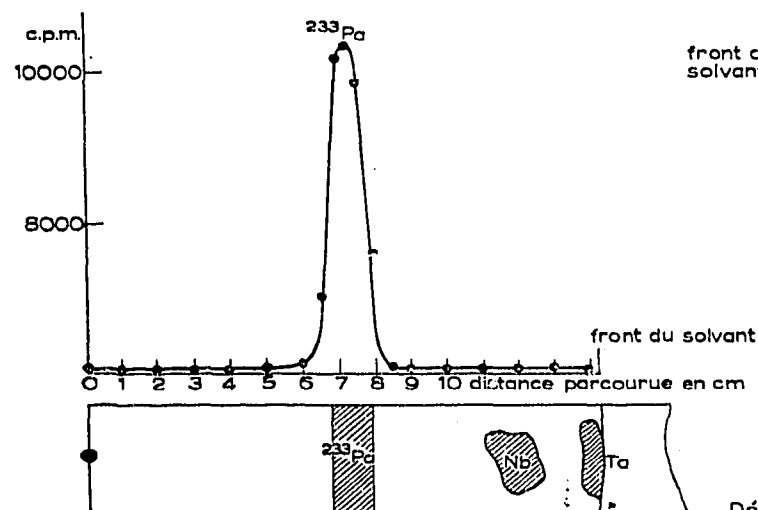


Fig. 7. Séparation Pa-Ta-Nb. HCl 12 N: 25 ml. Butanol: 50 ml. HF 20 N 1 ml. Eau: 24 ml.

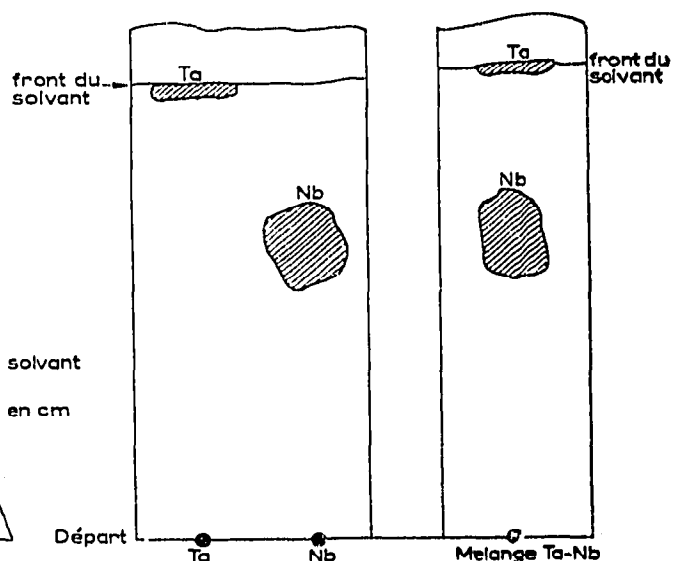


Fig. 8. Séparation Ta-Nb.

Séparation Zr-Nb

La séparation Zr-Nb présente un intérêt par suite de la présence, dans les produits de fission, de ^{95}Zr , radioélément qui est rapidement en équilibre avec son dérivé le ^{95}Nb . Lors de son utilisation en tant qu'indicateur, il est donc nécessaire de le purifier. Nous avons réalisé la séparation à l'aide du mélange HCl-HF-eau-butanol (25/1/24/50 ml).

^{95}Zr produit une comète s'étendant de $R_F = 0$ à $R_F = 0.56$ tandis que ^{95}Nb a un R_F égal à 0.82; la séparation de ces deux radioéléments s'effectue donc très facilement. Le résultat de cette opération est illustré par la Fig. 9.

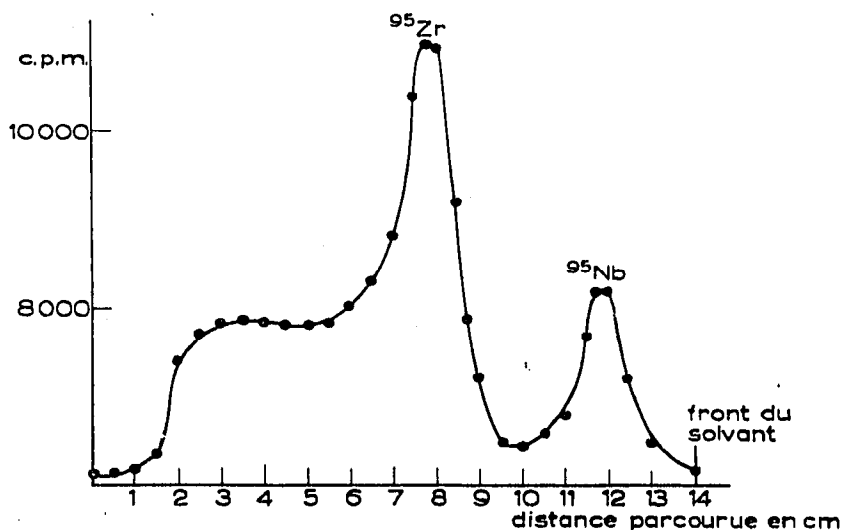


Fig. 9. Séparation ^{95}Zr - ^{95}Nb .

La séparation ^{95}Zr - ^{95}Nb peut encore être améliorée en augmentant la concentration en HF. Avec un mélange contenant 10% d'HF, le R_F du Nb est voisin de 0.92 et on obtient le résultat illustré par la Fig. 10.

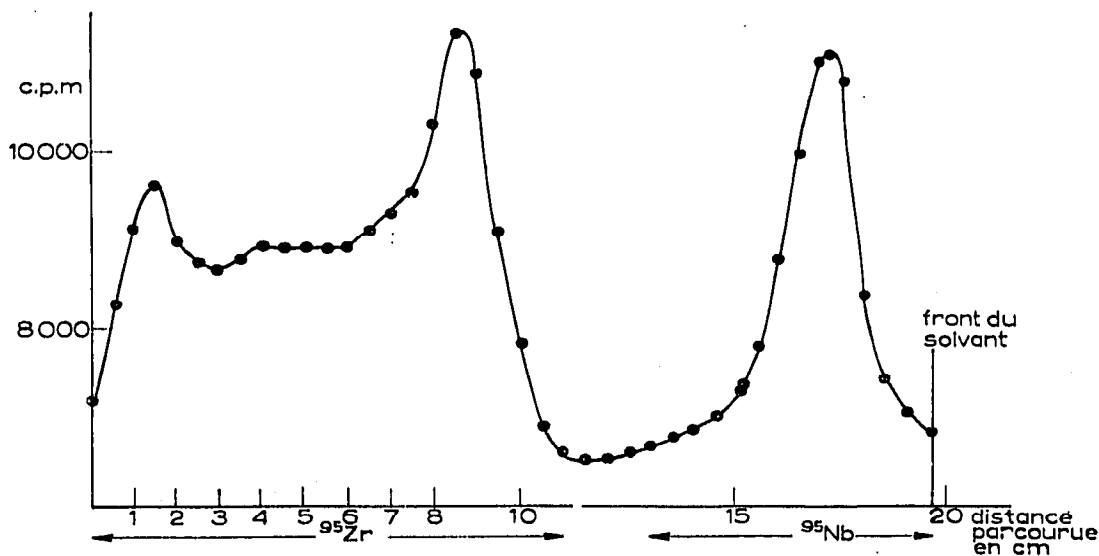


Fig. 10. Séparation ^{95}Zr - ^{95}Nb avec concentration augmentée en HF.

Il est nécessaire de noter, dans ces deux derniers cas, que le R_F du Zr, à l'état de traces, est un peu inférieur à celui obtenu avec des quantités macroscopiques; d'une manière générale, dans ce type de solvant, le Zr donne des comètes. La Fig. 11 montre l'existence de deux pics dus probablement à la formation de plusieurs complexes fluorés migrant différemment.

Séparation Pa-Ti

La séparation Pa-Ti présente un intérêt par suite de l'emploi du titane comme entraîneur du protactinium. Les propriétés chimiques de ces deux éléments étant très voisines, leur séparation, par les méthodes classiques, sont difficiles. Par chromatographie, on peut facilement les isoler avec le mélange HCl 25 ml/HF 5 ml/butanol 50ml/eau 20 ml comme le montre la Fig. 11.

Séparation Pa-Bi

Dans les mêmes conditions que précédemment, on peut facilement réaliser la séparation Bi-Pa (cf. Fig. 11).

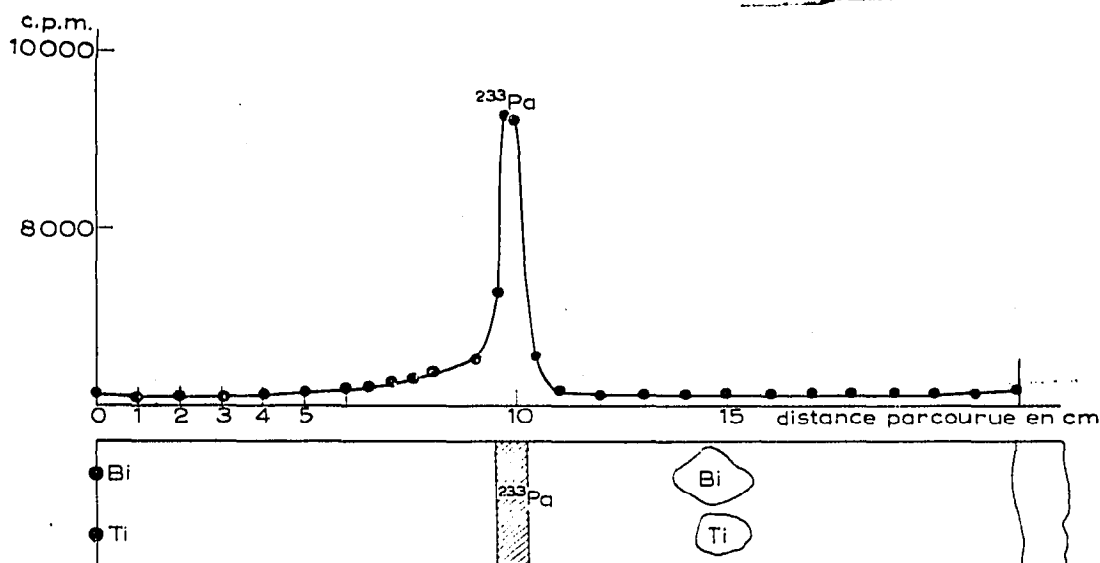


Fig. 11. Séparations Pa-Ti et Pa-Bi.

Séparation Fe-Pa

Nous avons réalisé la très importante séparation Fe-Pa en jouant sur le fait qu'en milieu HCl concentré, le fer a un R_F voisin de l'unité. Dans les mêmes conditions, le protactinium présente un R_F de 0.46. La séparation a été effectuée avec le mélange suivant: HCl 12 N, 33 ml; HF 20 N, 1 ml; butanol, 50 ml; eau, complément à 100 ml et est représentée par la Fig. 12.

Séparation Po-Pa

La séparation Po-Pa, par chromatographie, ne semble pas avoir été décrite dans la littérature. Elle peut être effectuée par extraction par solvant, comme il a été vu
Bibliographie p. 61.

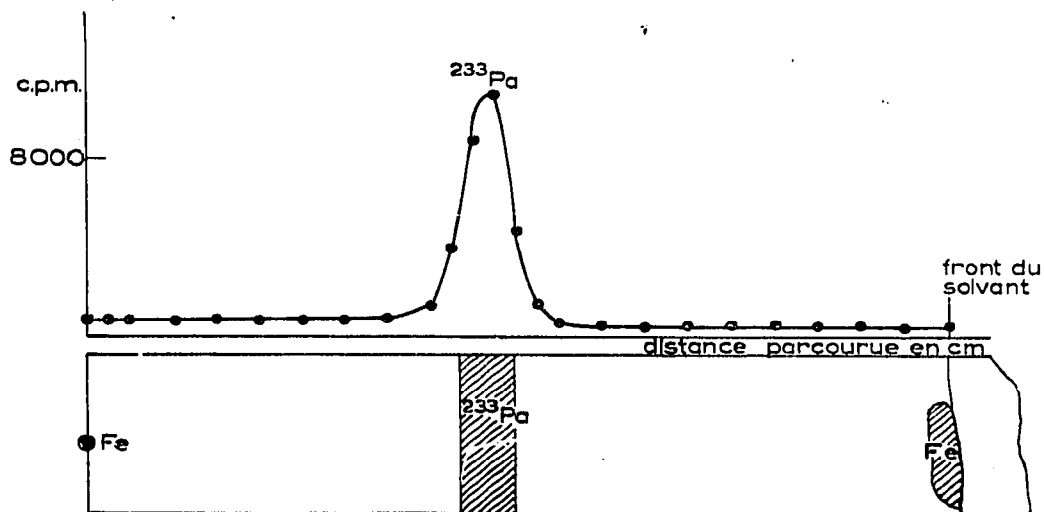
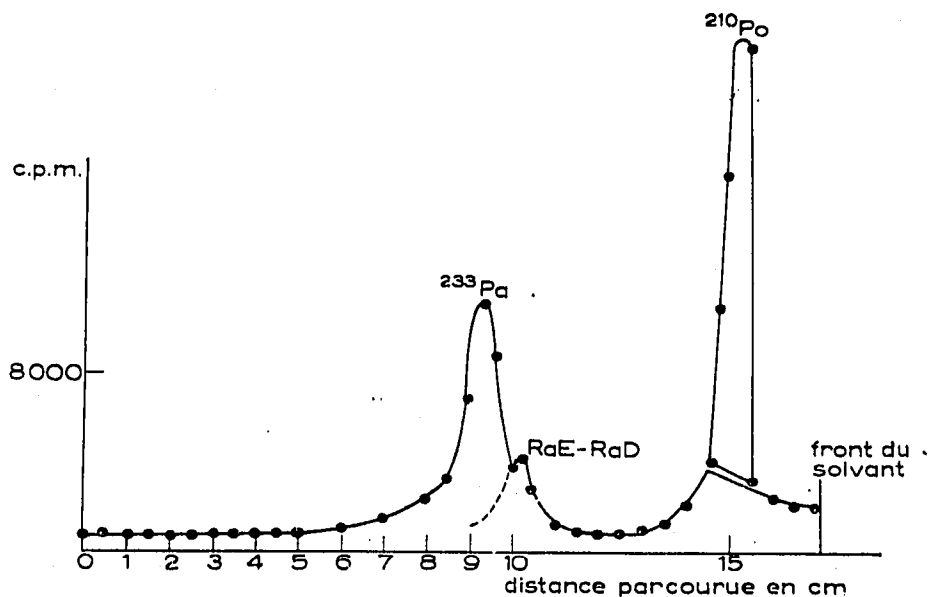


Fig. 12. Séparation Fe-Pa.

précédemment. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de travailler en milieu HF et d'effectuer plusieurs cycles d'extraction.

Par chromatographie, la séparation peut facilement être réalisée avec un mélange HCl-HF-eau-butanol. En effet, dans les mélanges butanol-HCl, on trouve le Po^{IV} dans la même région que Hg^{II} , Tl^{III} , Au^{III} et cela incite à penser que le Po^{IV} forme un complexe chloré du type H_2PoCl_6 , non dissocié dans la phase organique. Par suite cet élément doit migrer avec le front du solvant; le Pa, ayant un R_F moyen de 0.5 dans ces conditions la séparation doit pouvoir se réaliser. L'expérience a été réalisée avec ^{233}Pa et ^{210}Po et la séparation est illustrée par la Fig. 13. Le protactinium était mesuré par son rayonnement β au moyen des techniques exposées précédemment. Par contre, le polonium, par suite de la forte absorption des rayons α était mesuré en modifiant légèrement l'appareillage classique. La bande de papier était découpée

Fig. 13. Séparation ^{233}Pa - ^{210}Po .

en tranches de 0.5 cm et chacune comptée séparément à l'aide d'un compteur α à fenêtre de mica très mince.

Lors de la même étude, il nous a paru intéressant d'examiner le comportement de l'ensemble RaD-RaE-RaF dans le mélange HCl-HF précédemment; l'activité a été mesurée 5 jours après le développement pour permettre l'accumulation du RaE dans le RaD. Sur la même bande, nous avons ajouté des quantités macroscopiques de plomb et de bismuth, respectivement isotopes du RaD et du RaE, afin de préciser exactement la position de ces deux radioéléments. La Fig. 14 montre la répartition

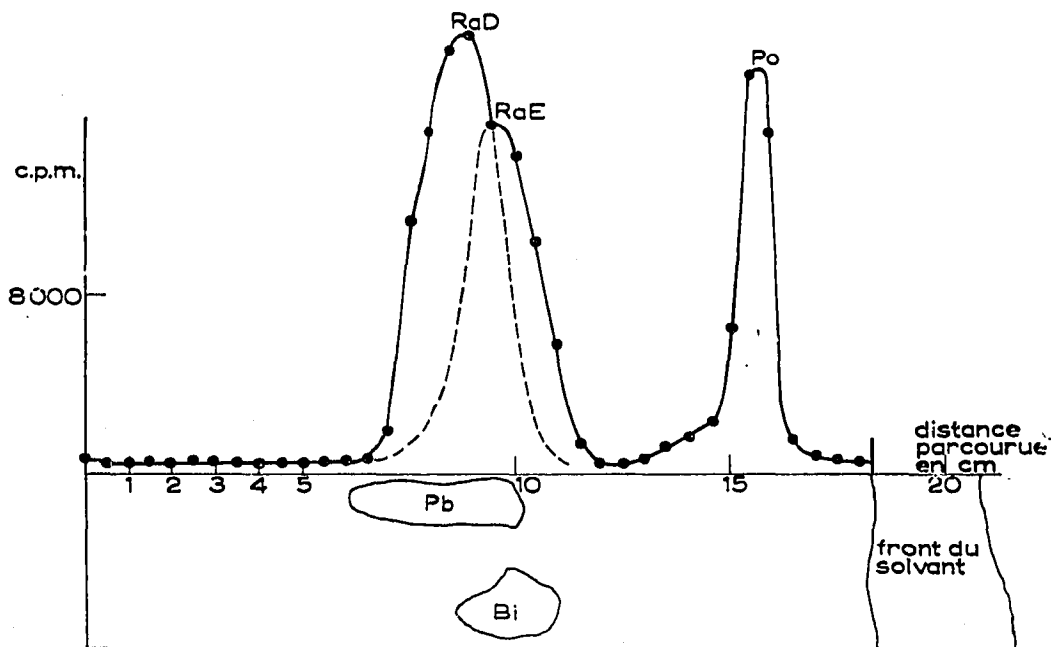


Fig. 14. Séparation du polonium du mélange RaE-RaD.

des activités sur la bande de papier. Par suite de la présence de grosses quantités d'HCl, le plomb migre suffisamment pour éliminer toutes chances de séparation RaE-RaD. Par contre la séparation du polonium du mélange RaE-RaD est facilement réalisable. Cette méthode permet la purification totale et rapide du polonium, celui-ci étant très souvent contaminé par de faibles quantités de RaE-RaD. L'examen de la Fig. 13 montre, en effet, qu'une impureté d'activité très faible, est présente. Son R_F , de l'ordre de 0.6 est en accord avec la présence, dans le polonium employé, de faibles quantités de RaE-RaD.

RÉSUMÉ

On a étudié la variation des valeurs de R_F du Pa, Ta, Nb, Zr, Hf, UO_2^{++} , Bi, Pb, Po, Ti et Fe si on fait varier la concentration HCl ou la concentration de HF dans le mélange butanol-HF-HCl-eau. Ainsi on a pu élaborer les séparations suivantes: Pa-Ta-Nb, Ta-Nb, Zr-Nb, Pa-Ti, Pa-Bi, Fe-Pa, Po-Pa.

SUMMARY

The effect of varying the concentration of HCl or of HF in the mixture butanol-HF-HCl-water on the R_F values of Pa, Ta, Nb, Zr, Hf, UO_2^{++} , Bi, Pb, Po, Ti and Fe, has been studied. By choosing suitable mixtures the following separations could be carried out: Pa-Ta-Nb, Ta-Nb, Zr-Nb, Pa-Ti, Pa-Bi, Fe-Pa, Po-Pa.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ M. LEDERER, *Progrès récents de la Chromatographie*, 3ème Partie, Hermann & Cie, Paris, No. 1240, 1956.
- ² A. J. FUDGE ET J. L. WOODHEAD, *Analyst*, 81 (1956) 417.
- ³ K. A. KRAUS ET G. E. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2900.
- ⁴ S. KAHN AND D. E. HAWKINSON, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 3 (1956) 155.
- ⁵ A. G. MADDOCK AND W. PUGH, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 2 (1956) 114.
- ⁶ M. LEDERER ET J. VERNOS, *Compt. rend.*, 244 (1957) 2388.
- ⁷ M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 5 (1951) 185.
- ⁸ R. G. DE CARVALHO, *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 555.

Reçu le 10 septembre 1957