

Short Communications

Chromatographie sur papier d'éléments transuraniens

Variation des R_F du plutonium et de l'américium dans les mélanges *n*-butanol-HCl (1:1)

Jusqu'à présent, la chromatographie sur papier des éléments transuraniens a fait l'objet de peu de travaux. Dès 1949, FINK ET FINK¹ donnaient, cependant, les R_F de Pu(III), Pu(IV) et Pu(VI) dans différents solvants et, en particulier, dans des mélanges à base de méthyléthylcétone. Plus récemment, ENGLISH ET FOREMAN² ont indiqué les séparations suivantes par chromatographie sur papier: Pu(IV)-Pu(VI) par butanol-HCl 3 M; Pu(III)-Pu(IV) par éthylacétate-HCl concentré, et une séparation du Pu(III) des actinides de numéro atomique plus élevé par éthylacétate-HNO₃-NaNO₂.

Cette note indique la variation des valeurs R_F à 20° de U(IV); U(VI); Pu(III); Pu(IV); Pu(VI) et Am(III) en fonction de la concentration en HCl de mélanges *n*-butanol-HCl (1:1). Pour ces mélanges, la détermination des R_F de la plupart des métaux jusqu'à l'uranium a été faite par GUEDES DE CARVALHO³.

Obtention des différents états de valence des éléments étudiés

(1) *Solution d'uranium(IV)*. Réduction d'un sel d'uranyl par Sn²⁺ dans HCl concentré. Lorsqu'on estime la réduction suffisante, on précipite UF₄ vert par HF. Après lavage, le précipité est redissous par HCl concentré en présence de BO₃H₃. On précipite ensuite U(OH)₄ par le gaz ammoniac. Après lavage le précipité d'hydroxyde est redissous par HCl 1 M.

(2) *Solution d'uranium(VI)*. Solution de chlorure d'uranyl.

(3) *Solution de Pu(III)*. Obtenue par réduction d'une solution HCl 0.5 M de ²³⁹Pu par le chlorhydrate d'hydrazine. A 4 ml de solution de ²³⁹Pu (env. 1 mg), on ajoute 1 ml d'une solution 0.2 M de N₂H₅Cl; on maintient au moins une heure à 95-100°. On obtient une solution bleu-violet donnant une bande d'absorption caractéristique à 470 mμ⁴.

(4) *Solution de Pu(IV)*. Solution nitrique obtenue par oxydation spontanée du Pu(III) en Pu(IV) en milieu HNO₃ concentré.

Une solution HCl 0.5 M de Pu(III), préparée comme précédemment est évaporée au bain-marie. Le résidu est repris par HNO₃ concentré ($d = 1.33$, environ 11 M). La solution devient vert brillant par suite de la formation du complexe nitraté de Pu(IV). Cette solution nous a donné le spectre d'absorption caractéristique de Pu(IV) en milieu nitrique concentré⁴.

(5) *Solution de Pu(VI)*. Solution nitrique obtenue selon la méthode de Kraus: oxydation de Pu(IV) en solution HNO_3 0.5 M chauffée 24 h à $80^\circ \pm 5^\circ$.

(6) *Solution d'Am(III)*. Solution HCl 1 M de ^{241}Am .

Réalisation des chromatogrammes

Nous avons utilisé la technique ascendante: feuilles de papier Whatman No. 1 de 420×280 mm roulées et posées sur le fond de cuves cylindriques recouvert de solvant.

Les molarités HCl des mélanges *n*-butanol-HCl (1:1) étudiés sont: 1 M; 2 M; 3 M; 4 M; 5 M; 6 M; 8 M; et 10 M. Jusqu'à 4 M on a deux phases liquides; dans ce cas, une partie de la phase aqueuse placée dans un petit béccher est introduite dans la cuve dont l'atmosphère est ainsi saturée par la phase aqueuse et la phase organique. Sur les feuilles de papier on dépose six spots: Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), Am(III), U(IV), U(VI), que l'on sèche à l'air chaud.

Le développement des chromatogrammes s'effectue à $20^\circ \pm 0.5^\circ$, pendant environ 20 heures, dans une grande étuve spécialement étudiée⁵ où on a placé les cuves.

Analyse des chromatogrammes

(1) *Révélation chimique. Mise en évidence d'une réaction spécifique du Pu(VI)*. Après séchage, les chromatogrammes sont vaporisés avec une solution ammoniacale de 8-hydroxyquinoline. On observe:

(a) sur les pistes de Pu(III) et de Pu(IV), respectivement une seule tache jaune orangé;

(b) sur les pistes U(IV) et U(VI), respectivement une seule tache orangée;

(c) sur les pistes de Am(III), rien, cet élément se trouvait en quantité beaucoup plus faible;

(d) sur les pistes Pu(VI), deux taches, une jaune orangé et une noire de R_F plus élevé, cette dernière n'étant pratiquement plus visible pour les molarités HCl supérieures à 4 M.

Toutes ces taches apparaissent sombres en lumière ultra-violette.

La tache noire observée sur les pistes de Pu(VI) semble caractéristique de cet état de valence du Pu, puisque Pu(III) et Pu(IV) donnent des taches identiques jaune orangé. Ces colorations sont indépendantes des anions présents dans la solution de Pu. Nous l'avons vérifié en déposant sur une bande de papier Whatman No. 1, un spot de Pu(III) en solution HCl, un spot de Pu(IV) en solution HNO_3 , un spot de Pu(IV) en solution HCl, un spot de Pu(VI) en solution HNO_3 , un spot de Pu(VI) en solution HCl. On vaporise de 8-hydroxyquinoline ammoniacale: tous les spots de Pu(III) et Pu(IV) donnent une coloration jaune orangé alors que ceux de Pu(VI) se colorent en noir.

Un essai de sensibilité de ces réactions colorées nous a donné: 0.2 μg pour Pu(III) et Pu(IV) et 0.08 μg pour Pu(VI).

(2) *Examen des chromatogrammes par autoradiographie*. Les chromatogrammes ont ensuite été mis en contact, en chambre noire, avec des films R. X. Kodak Standard, pendant une dizaine de jours. Les films sont ensuite développés. Voir Fig. 1.

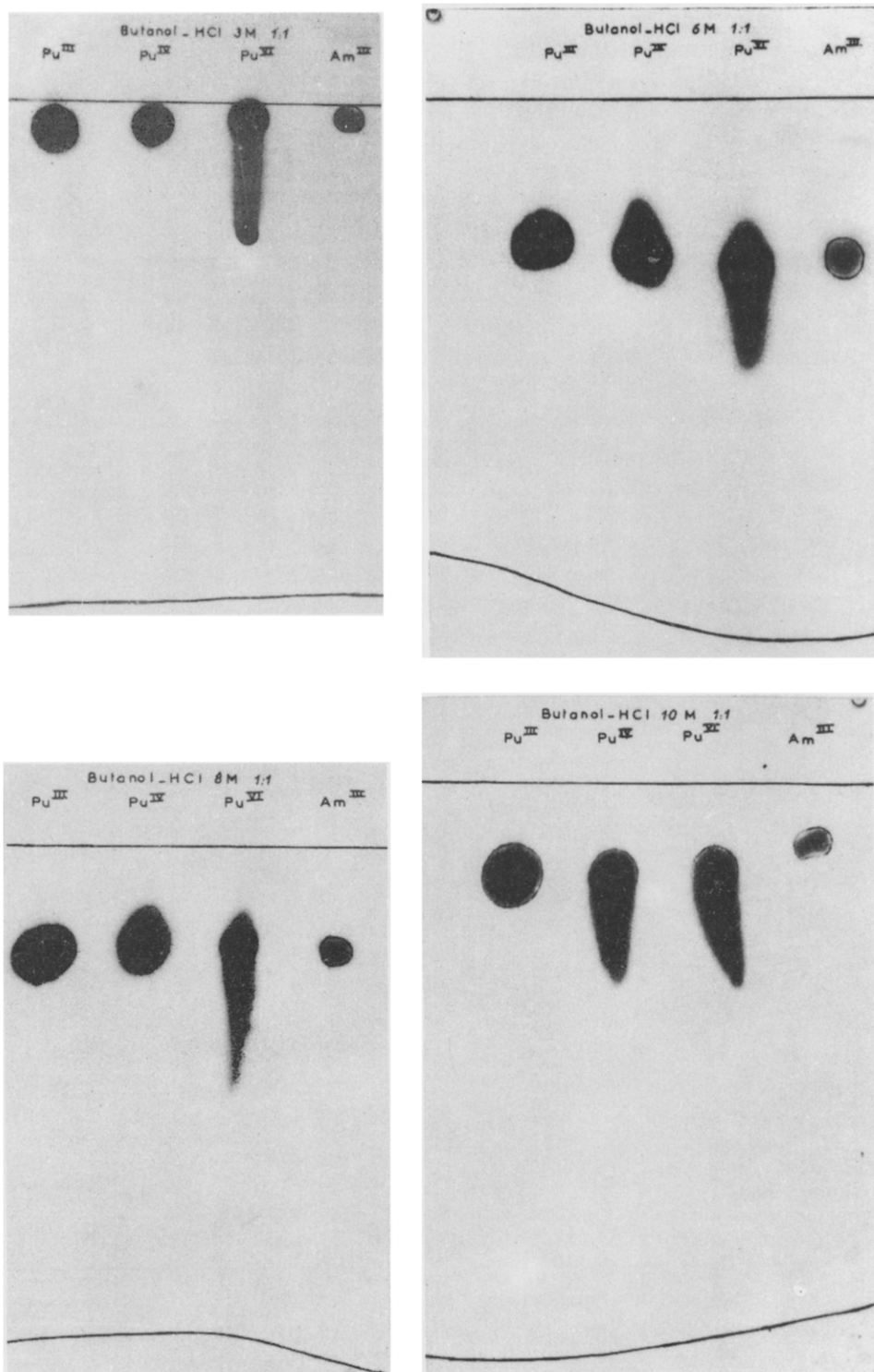


Fig. 1. Autoradiogrammes de Pu (III), Pu (IV), Pu (VI) et Am (III) dans des mélanges *n*-butanol-HCl (1:1).

(3) *Comptage des chromatogrammes.* Les chromatogrammes sont ensuite découpés en tranches de 5 mm et comptés à l'aide d'un "automatic flow-counter" (Tracerlab SC 50B). Les valeurs R_F de Pu(III), (IV) et (VI) et de Am(III) ont été déterminées à partir des pics d'activité. Pour U(IV) et U(VI), les R_F ont été déterminés en prenant le centre des taches obtenues avec la 8-hydroxyquinoline ammoniacale.

TABLEAU I
VALEURS R_F À 20°

HCl	1 M	2 M	3 M	4 M	5 M	6 M	8 M	10 M
Pu(III)	0.019	0.035	0.075	0.179	0.309	0.316	0.231	0.174
Pu(IV)	0.020	0.024	0.050	0.180	0.260	0.283	0.233	0.176
Pu(VI)	0.099	0.189	0.285	0.421	0.541			
2 spots	0.020	0.024	0.051	0.158	0.309	0.330	0.205	0.181
Am(III)	0.020	0.024	0.051	0.160	0.293	0.303	0.219	0.117
U(IV)	0.000	0.014	0.026	0.133	0.281	0.269	0.195	0.110
U(VI)	0.106	0.169	0.241	0.358	0.469	0.498	0.475	0.555

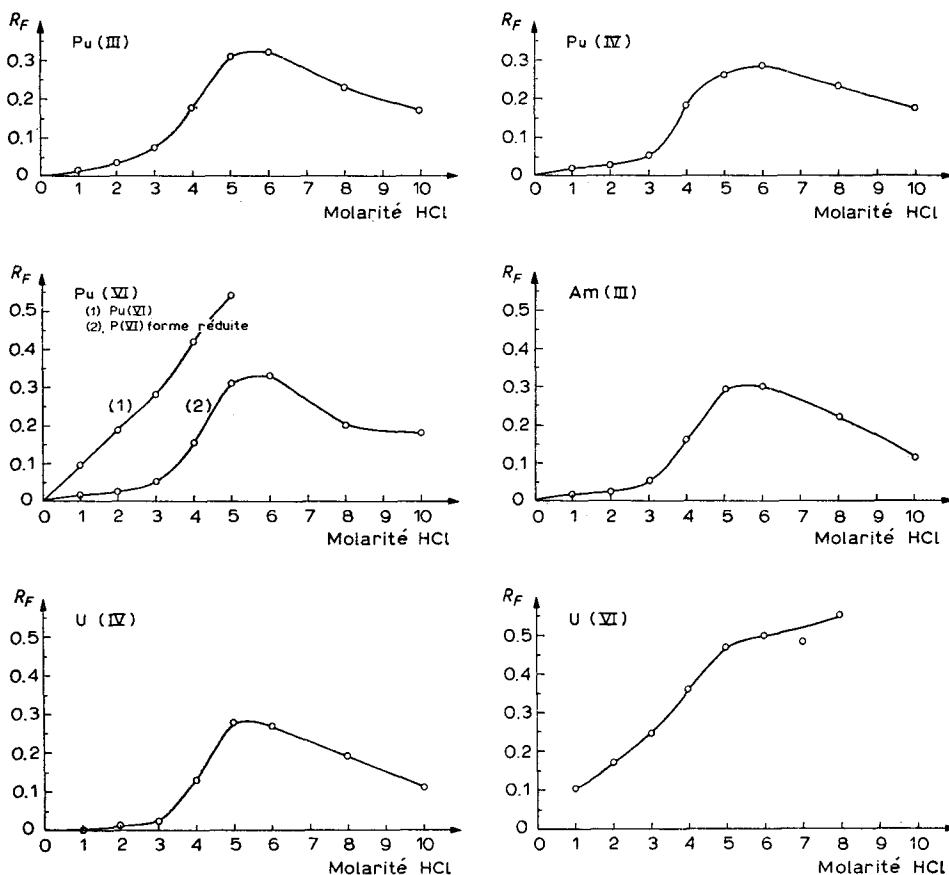


Fig. 2. Variations des R_F , à 20°, de Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), Am(III), U(IV) et U(VI) en fonction de la concentration en HCl de mélanges *n*-butanol-HCl (1:1).

Résultats

Ils sont consignés dans le Tableau I.

Les courbes représentatives de variation du R_F en fonction de la molarité HCl pour les mélanges *n*-butanol-HCl (1:1) sont réunies à la Fig. 2.

L'examen des autoradiogrammes et des courbes d'activité des chromatogrammes que nous n'avons pas représentées ici montre:

(a) Pour Pu(III), l'existence d'un seul spot pour toutes les molarités de HCl.

(b) Pour Pu(IV), l'existence d'une seule tache jusqu'à la molarité 8 *M* de HCl; cette tache donne une petite comète pour les molarités HCl allant de 4 *M* jusqu'à 8 *M*; pour HCl 10 *M*, la tache Pu(IV) est, au contraire, précédée d'une longue traînée.

(c) Pour Pu(VI), on a deux taches très nettes jusqu'à HCl 5 *M*, puis aux molarités plus élevées, une seule tache précédée d'une longue traînée. L'examen du tableau des valeurs R_F permet de penser que le Pu(VI) est réduit à l'état IV (tache la plus près de l'origine) pour les molarités HCl inférieures à 4 *M*; pour les molarités HCl supérieures, il est difficile de conclure sur l'état de valence de cette forme réduite.

(d) Pour Am(III), on note, dans tous les cas, l'existence d'une seule tache.

(e) Pour U(IV) et U(VI), on note toujours une seule tache, le papier n'ayant aucun effet réducteur sur l'U(VI).

L'examen des courbes de la Fig. 2 montre une allure générale identique pour Pu(III), Pu(IV), Am(III) et U(IV) ainsi que pour la forme réduite du Pu(VI); U(VI) et Pu(VI) donnent des courbes similaires, comme on pouvait s'y attendre.

*Commissariat à l'Énergie Atomique,
D.A.M. Laboratoire de Radiochimie des Essais,
Bruyères-le-Châtel, S. et O. (France)*

F. CLANET

¹ R. M. FINK ET K. F. FINK, UCLA-30 (1949).

² M. R. ENGLISH ET J. K. FOREMAN, *Communication faite au XV Congrès de Chimie pure et appliquée de Lisbonne*, 1956, non publiée.

³ R. A. GUEDES DE CARVALHO, *Anal. Chim. Acta*, 16 (1956) 555.

⁴ G. T. SEABORG, J. J. KATZ ET W. M. MANNING, *The Transuranium Elements*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1949.

⁵ E. E. BEAULIEU ET C. DEL SECCO, *Ann. biol. clin. (Paris)*, 13 (1955) 152.

Reçu le 20 mars 1961

J. Chromatog., 6 (1961) 85-89

The detection of ϵ -caprolactam on paper chromatograms

Until recently two direct methods have been used for the detection of caprolactam on paper chromatograms.

ZAHN AND REXROTH¹ identified caprolactam as dark blue spots when the paper had been subjected to direct chlorination and afterwards to the action of ammonia and *o*-tolidine in potassium iodide solution.

CZEREPKO^{2,3}, FRANC⁴, and PAVLIČKOVA⁵ used potassium bismuth iodide solu-

J. Chromatog., 6 (1961) 89-90