

CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER D'ÉLÉMENTS TRANSURANIENS

VARIATION DES R_F DU PLUTONIUM ET DE L'AMÉRICIUM
DANS LES MÉLANGES *n*-BUTANOL-HNO₃ (1:1).
COMPARAISON AVEC L'URANIUM,
LE THORIUM ET QUELQUES ÉLÉMENTS DES TERRES RARES

F. CLANET

Commissariat à l'Énergie Atomique,
Paris (France)*

(Reçu le 25 juin 1961)

Dans une communication précédente¹, nous avons donné la variation des valeurs de R_F de Pu (III), Pu (IV), Pu (VI) et Am (III) dans des mélanges *n*-butanol-HCl (1:1) où la molarité de HCl est variable. Nous avons effectué une étude similaire pour des mélanges *n*-butanol-HNO₃ (1:1).

On connaît, en effet, l'importance et les nombreuses applications radiochimiques des milieux nitrates dans l'extraction, par les solvants organiques, d'un grand nombre d'ions métalliques qui donnent des nitrato-complexes. KERTES a donné une étude sur la chromatographie sur papier en milieu nitrique, en utilisant des mélanges nitriques à base de solvants couramment utilisés en extraction: méthylisobutylcétone^{2,3}; éther di-isopropylique⁴ et tri-*n*-butylphosphate⁵. Dans la série des éléments transuraniens FINK ET FINK⁶ ont donné des valeurs de R_F approximatives de Pu pour des solvants nitriques à base de méthyléthylcétone ou de méthylpropylcétone; ils indiquent aussi l'utilisation d'un mélange *n*-butanol-HNO₃ 1 *N* où Pu (IV) a un $R_F = 0$. LEDERER a déterminé les R_F de U (VI) et Th (IV) en utilisant du *n*-butanol saturé de HNO₃ 10%⁷ ainsi que les R_F de quelques terres rares en utilisant *n*-butanol saturé de HNO₃ 10 % ou des mélanges *n*-butanol-éthanol-HNO₃-H₂O (90:80:20:80)⁸.

DANON ET LEVI⁹ ont donné les R_F du scandium, de l'yttrium et de quelques terres rares pour du butanol saturé d'une solution LiNO₃ 7 *M*-HNO₃ 2 *M*. Nous nous sommes proposé de déterminer les valeurs de R_F à 20° de Pu (III), Pu (IV), Pu (VI) et Am (III) par chromatographie de partage sur papier avec des mélanges *n*-butanol-HNO₃ (1:1) où nous avons fait varier la molarité de l'acide nitrique utilisé de 0 à 6 (au-dessus de cette concentration, le butanol peut donner des dérivés instables). Afin d'en tirer des éléments de comparaison, nous avons aussi déterminé, pour ces mélanges, les R_F à 20° de U (VI), Th (IV) et de quelques terres rares: La (III), Ce (III), Pm (III), Sm (III), Eu (III) et Gd (III). Enfin, nous avons essayé d'utiliser certains de ces mélanges pour séparer Pu (VI)-Am (III).

* 69 Rue de Varenne, B.P. 20-07, Paris (7e), France.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Solutions des éléments étudiés

(a) Solutions de ^{239}Pu . Nous avons utilisé: une solution HCl 0.5 M - $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 0.04 M de Pu (III); une solution HNO_3 11 M de Pu (IV); une solution HNO_3 0.5 M de Pu (VI).

Ces solutions ont été obtenues comme nous l'avons déjà indiqué¹; leur spectre d'absorption a été fait dans l'échelle des longueurs d'onde de $400\text{ m}\mu$ à $1000\text{ m}\mu$ pour s'assurer de leur pureté et de leur conservation.

(b) Solution de Am (III). Solution HNO_3 1 M de ^{241}Am .

(c) Solution de U (VI). Solution HNO_3 1 M de nitrate d'uranyle.

(d) Solution de Th (IV). Solution HNO_3 1 M de nitrate de thorium.

(e) Solutions de terres rares. Solutions HNO_3 1 M des éléments suivants: La (III), Ce (III), Pm (III) (isotope radioactif de masse 147), Sm (III), Eu (III) et Gd (III).

2. Obtention des chromatogrammes

Nous opérons à $20^\circ \pm 0.5^\circ$. Nous avons utilisé la technique de développement ascendant: bandes de papier Whatman No. 1 de $36\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ suspendues verticalement dans des cuves cylindriques renfermant le solvant étudié. Les molarités de l'acide nitrique entrant dans la composition des mélanges n -butanol- HNO_3 (1:1) ont été: 1; 2; 3; 3.5; 4; 4.5; 5 et 6. Pour certains éléments, nous avons utilisé des mélanges n -butanol- H_2O (1:1) (molarité 0) et n -butanol- HNO_3 0.5 M (1:1). Jusqu'à HNO_3 4 M , les mélanges présentent deux phases; dans ces cas, le développement est effectué avec la phase organique et l'atmosphère de la cuve est aussi saturée par la phase aqueuse, en prenant la précaution d'introduire une fraction de celle-ci dans un petit bécher placé dans la cuve.

Quelques gouttes des solutions sont déposées à 4 cm du bord inférieur des bandes de papier et séchées doucement par un courant d'air chaud; les bandes sont ensuite suspendues verticalement dans les cuves et, avant de commencer le développement, on les laisse en contact avec l'atmosphère des cuves pendant $6\text{ h} \pm 1\text{ h}$. Les supports de bandes sont ensuite abaissés pour que l'extrémité des bandes trempe dans le solvant. Le développement dure $18\text{ h} \pm 1\text{ h}$, ce qui donne des fronts de solvant à environ 20 cm de la ligne de départ.

3. Analyse des chromatogrammes

Pour Pu (III), Pu (IV), Pu (VI), Am (III) et Pm (III), nous avons fait des autoradiogrammes suivis d'un comptage de l'activité des bandes de papier découpées en tranches de 5 mm . Les comptages ont été faits à l'aide d'un compteur proportionnel à circulation gazeuse (Tracerlab SC 50B). Les radiochromatogrammes ont été tracés et les R_F calculés à partir des pics d'activité.

Pour les éléments inactifs, les taches ont été révélées avec la 8-hydroxyquinoléine ammoniacale, puis examinées en lumière blanche et en lumière ultra-violette. Les R_F sont calculés en prenant le centre des taches.

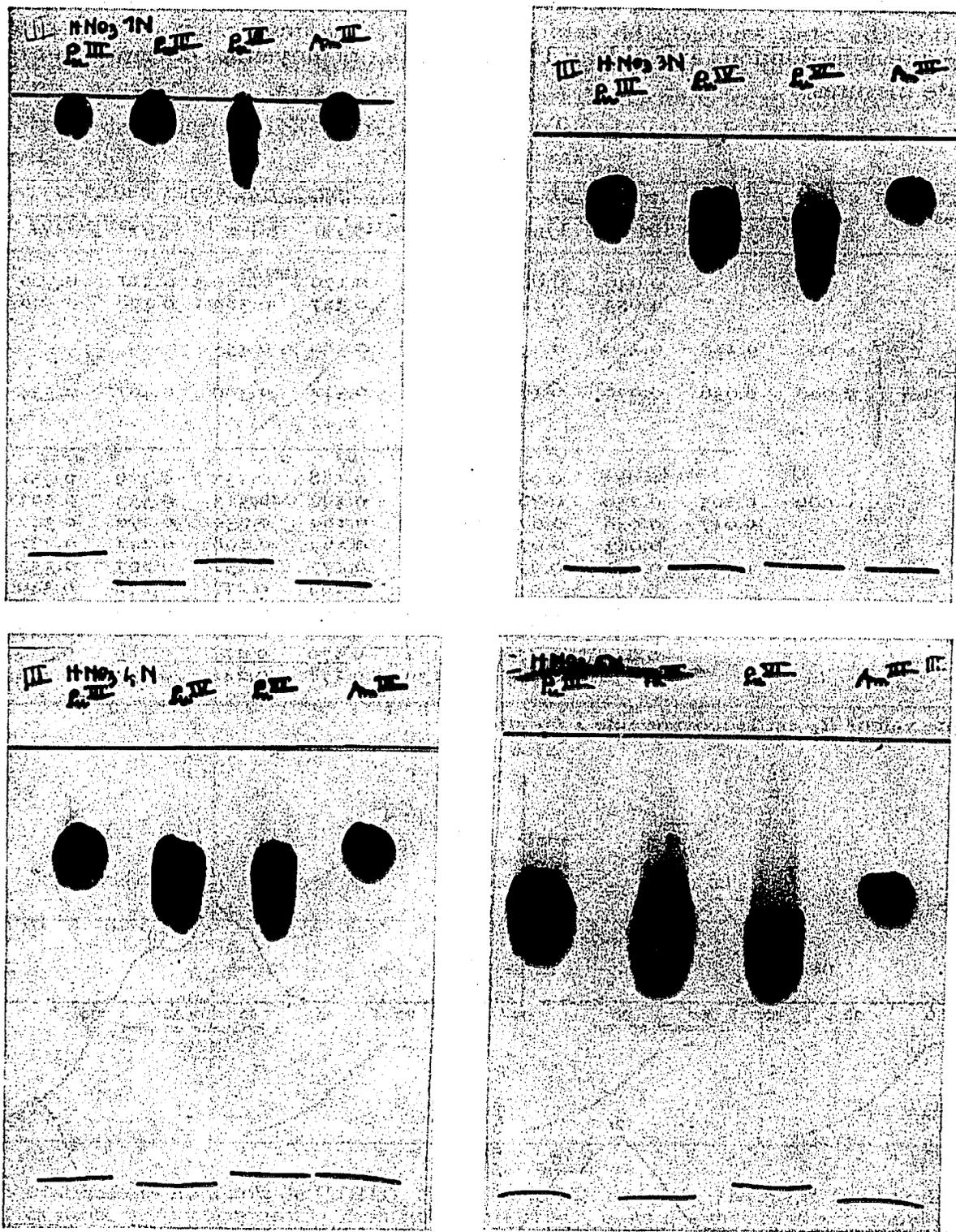


Fig. 1. Autoradiogrammes de Pu(III), Pu(IV), Pu(VI) et Am(III) dans des mélanges *n*-butanol-HNO₃ (1:1).

RÉSULTATS

Les R_F que nous donnons au Tableau I sont les valeurs moyennes obtenues sur quatre séries de mesures.

TABLEAU I
VALEURS R_F À 20°*

Élément	Molarité de HNO_3 des mélanges n -butanol- HNO_3 (1:1)									
	0 M	0.5 M	1 M	2 M	3 M	3.5 M	4 M	4.5 M	5 M	6 M
Pu (III)			0.049	0.081	0.156	0.179	0.250	0.311	0.360	0.342
Pu (IV)			0.053	0.149	0.267	0.327	0.389	0.478	0.528	0.581
Pu (VI) 2 taches adjacentes de 0.5 M à 4 M	0.000	0.118	0.169	0.254	0.345	0.389	0.455			
	0.000	0.036	0.076	0.160	0.256	0.312	0.369	0.467	0.534	0.578
Am (III)			0.043	0.072	0.150	0.168	0.233	0.329	0.352	0.341
U (VI)	0.099	0.205	0.256	0.368	0.447	0.496	0.513	0.533	0.593	0.630
Th (IV)		0.017	0.038	0.076	0.141	0.169	0.230	0.270	0.347	0.344
La (III)			0.043	0.077	0.132	0.169	0.208	0.242	0.331	0.344
Ce (III)		0.026	0.043	0.075	0.141	0.177	0.252	0.267	0.357	0.371
Nd (III)			0.050	0.075	0.131	0.164	0.212	0.272	0.340	0.339
Pm (III)			0.043	0.077	0.149	0.196	0.259	0.375	0.370	0.344
Sm (III)			0.036	0.069	0.128	0.184	0.237	0.292	0.347	0.333
Eu (III)			0.049	0.076	0.134	0.176	0.219	0.280	0.326	0.351
Gd (III)			0.036	0.067	0.130	0.178	0.244	0.293	0.355	0.357

* Chaque valeur R_F est la moyenne de 4 mesures.

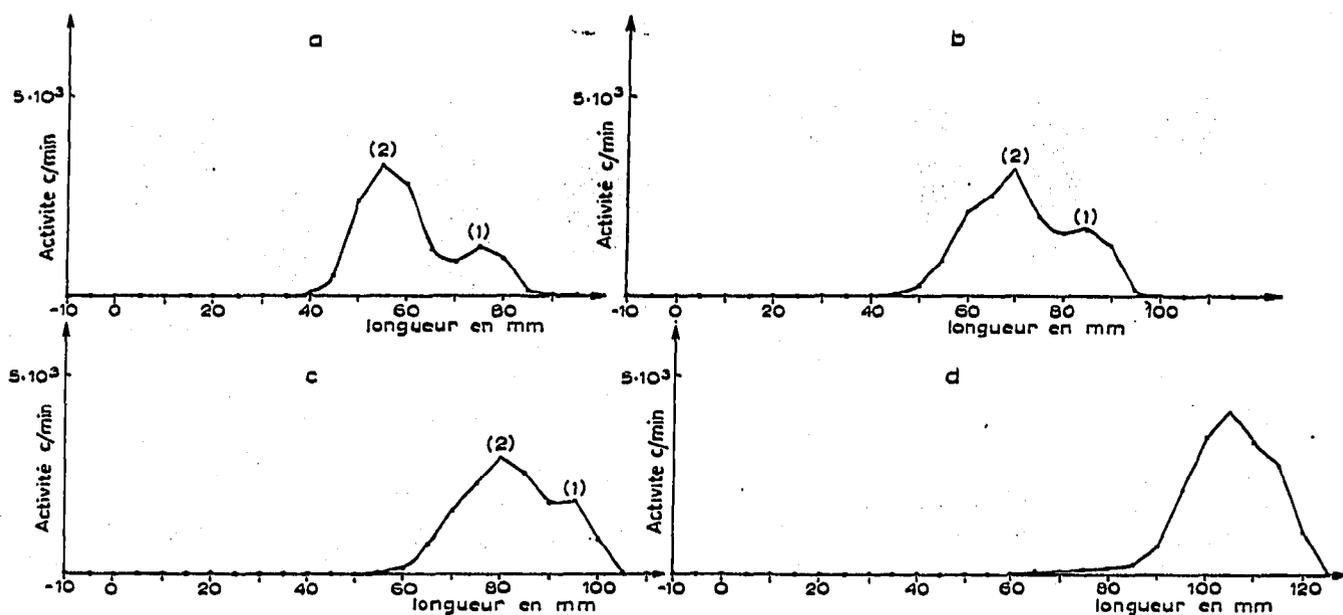


Fig. 2. Radiochromatogrammes de Pu (VI) montrant la formation de 2 taches pour des mélanges n -butanol- HNO_3 (1:1) préparés à partir de HNO_3 de molarité inférieure à 4.5. (1) = tache de Pu (VI). (2) = tache de la forme réduite. (a) n -Butanol- HNO_3 3 M; front du solvant à 215.5 mm. (b) n -Butanol- HNO_3 3.5 M; front du solvant à 217.5 mm. (c) n -Butanol- HNO_3 4 M; front du solvant à 214 mm. (d) n -Butanol- HNO_3 4.5 M; front du solvant à 218.5 mm.

Pour Pu (III), Pu (IV) et Pu (VI), il faut noter la présence d'une comète.

A la Fig. 1, nous donnons les photographies de quelques autoradiogrammes. Nous reproduisons, Fig. 2, quelques radiochromatogrammes de Pu (VI) qui permettent de définir, pour cet élément, deux valeurs de R_F dans les mélanges *n*-butanol-HNO₃ (1:1) de molarité HNO₃ inférieure à 4.5, pour lesquels Pu (VI) donne deux pics d'activité.

Les courbes représentatives de variation du R_F en fonction de la molarité de l'acide nitrique des mélanges *n*-butanol-HNO₃ (1:1) sont réunies Fig. 3.

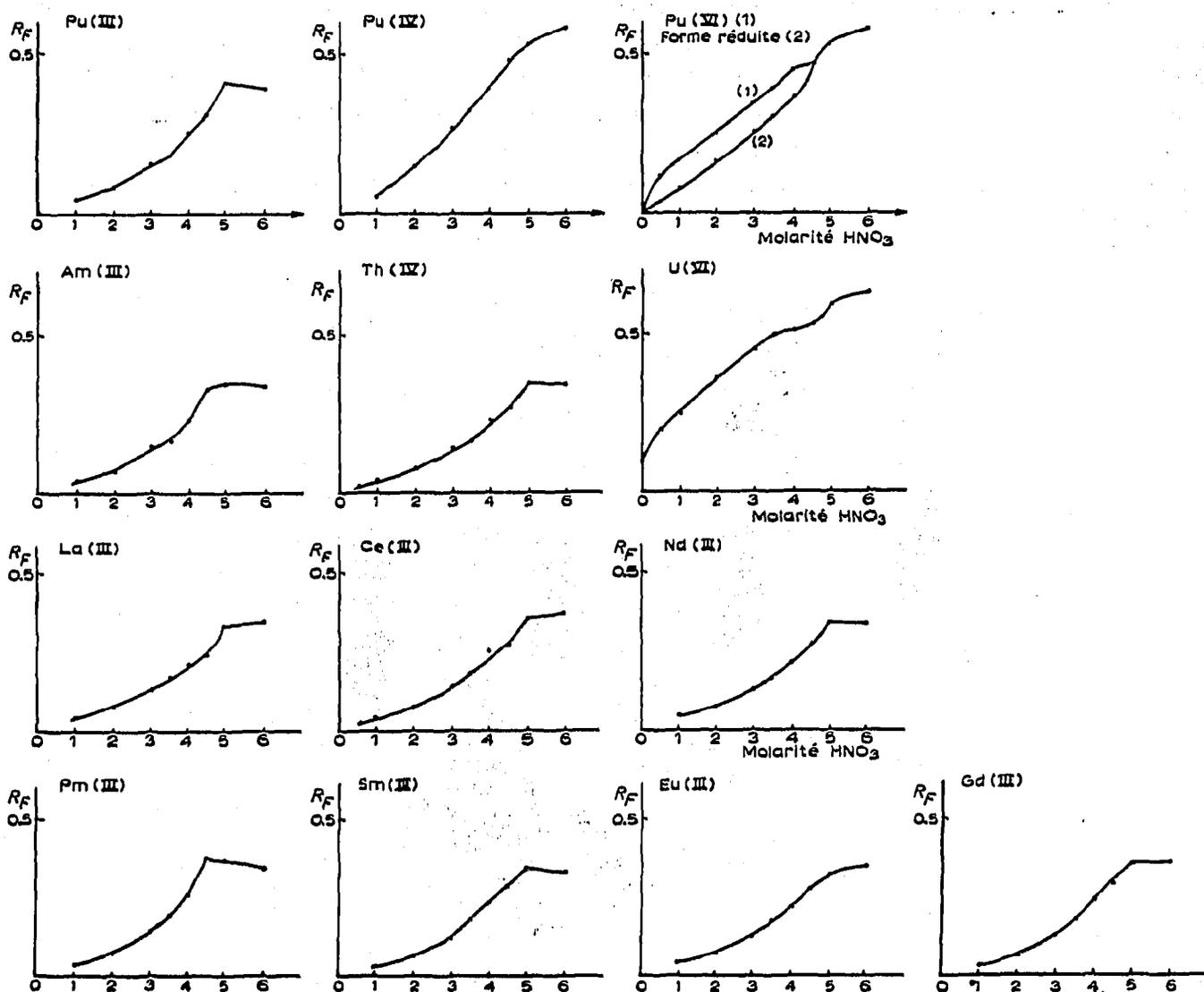


Fig. 3. Variations des R_F à 20°, de Pu (III), Pu (IV), Pu (VI), Am (III), Th (IV), U (VI), et de quelques terres rares en fonction de la concentration de HNO₃ dans des mélanges *n*-butanol-HNO₃ (1:1).

DISCUSSION

L'examen des courbes de variation du R_F conduit aux remarques suivantes:

Pu (III) et Am (III) ont un comportement analogue à celui des terres rares.

Th (IV) donne aussi une courbe analogue à celles des terres rares, alors que Pu (IV) s'en différencie nettement.

Pour Pu (VI), on constate l'existence de deux taches jusqu'à HNO_3 4 M. Il est vraisemblable qu'une réduction de Pu(VI) se produit lors du développement chromatographique avec formation de Pu(IV) comme le montre l'examen des valeurs de R_F et la comparaison de la courbe relative à Pu(IV) avec la courbe (2) du graphique Pu(VI): ces deux courbes sont superposables. Quant à la courbe (1) du graphique Pu(VI), elle a une forme comparable à celle de U(VI).

Pour U(VI), il faut noter la présence d'un point d'inflexion pour la molarité 4 de HNO_3 , en remarquant qu'au-dessus de cette molarité, les mélanges *n*-butanol- HNO_3 ne présentent plus qu'une seule phase. La courbe (1) du graphique Pu(VI) présente aussi ce point d'inflexion pour la molarité 4 de HNO_3 . Des travaux sur la chromatographie de Pu(VI) en atmosphère d'oxygène ozonisé sont en cours pour essayer de préciser cette analogie ainsi que le comportement de Pu(VI) pour les molarités HNO_3 supérieures à 4.

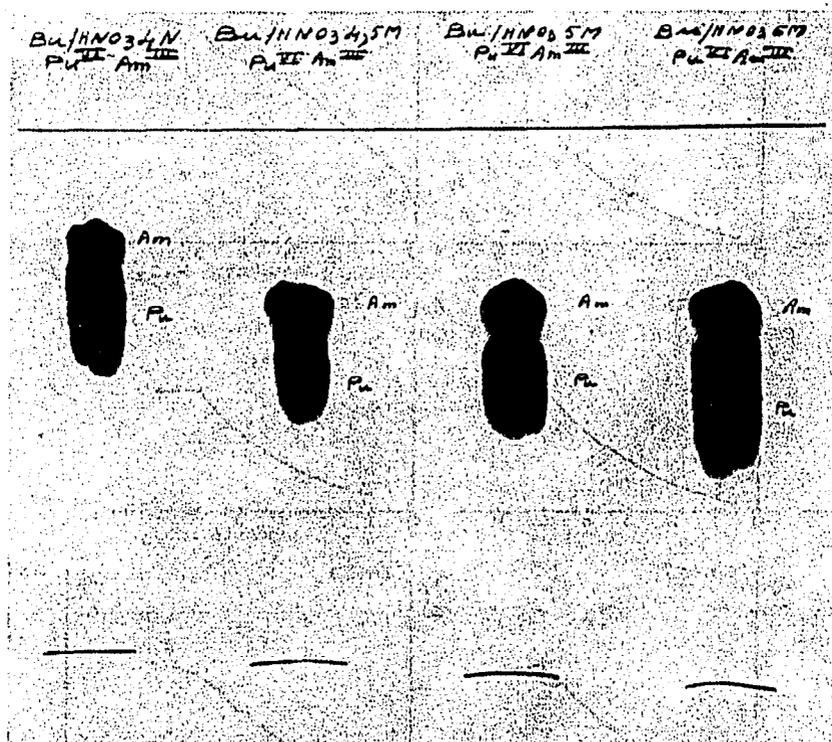


Fig. 4. Essais de séparation de Pu(VI) et de Am(III) par chromatographie sur papier dans des mélanges *n*-butanol- HNO_3 (1:1) pour différentes molarités de HNO_3 : 4 M; 4.5 M; 5 M; et 6 M.

Enfin, l'examen des courbes de R_F des éléments étudiés suggère des possibilités de séparations. Par exemple, Pu(III)-Pu(IV) ou Pu(VI); Am(III)-Pu(IV) ou Pu(VI). Nous reproduisons Fig. 4 un autoradiogramme correspondant à des séparations Am(III)-Pu(VI) par chromatographie sur papier dans différents mélanges *n*-butanol- HNO_3 (1:1) effectuées dans des conditions expérimentales identiques à

celles décrites ci-dessus. Etant donné les molarités HNO_3 de ces mélanges (4 M ; 4.5 M ; 5 M ; et 6 M), on peut penser qu'on a affaire, en fait, à des séparations Am(III)–Pu(IV); de toutes façons, la comète de Pu empêche une séparation totale. D'autres séparations peuvent être prévues: Pu(IV)–terres rares ou Th(IV); U(VI)–Pu(III); U(VI)–Am(III); U(VI)–Th(IV); U(VI)–terres rares.

RÉSUMÉ

Les valeurs de R_F de Pu(III), Pu(IV), Pu(VI) et Am(III) ont été déterminées par chromatographie de partage à l'aide de mélanges n -butanol– HNO_3 (1:1) dont la molarité de HNO_3 est variable. Une comparaison est faite avec les valeurs de R_F d'autres éléments (U(IV), Th(IV), et quelques éléments des terres rares) obtenues dans les mêmes mélanges n -butanol– HNO_3 (1:1). Les résultats obtenus montrent des possibilités de séparations analytiques de diverses séquences des éléments étudiés. Un exemple de séparation Am(III)–Pu(VI) est donné.

SUMMARY

The R_F values of Pu(III), Pu(IV), Pu(VI) and Am(III) were determined by means of partition chromatography with mixtures of n -butanol– HNO_3 (1:1) in which the molarity of the HNO_3 was varied. These R_F values were compared with those of other elements (U(VI), Th(IV), and some rare earth elements) in the same mixtures of n -butanol– HNO_3 (1:1). The results obtained show that there are possibilities for the analytical separation of various mixtures of the elements investigated. An example of the separation of Am(III)–Pu(VI) is given.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ F. CLANET, *J. Chromatog.*, 6 (1961) 85.
- ² A. S. KERTES, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 62.
- ³ A. S. KERTES ET A. H. J. BEN-BASSAT, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 489.
- ⁴ A. S. KERTES ET A. BECK, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 496.
- ⁵ A. S. KERTES ET A. BECK, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 195.
- ⁶ R. M. FINK ET K. F. FINK, UCLA-30, (1949).
- ⁷ M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 629.
- ⁸ M. LEDERER, *Progrès récents de la Chromatographie*, Vol III, Hermann Cie, Paris, 1956.
- ⁹ J. DANON ET M. C. LEVI, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 193.

J. Chromatog., 7 (1962) 373–379