

## ÉTUDE DE L'ADSORPTION D'ÉLÉMENTS TRANSURANIENS PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIERS ÉCHANGEURS D'IONS

## I. PLUTONIUM(IV) ET PLUTONIUM(VI) EN MILIEU NITRIQUE

MONIQUE PAGÈS ET FRANK CLANET

*Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris (France)*

(Reçu le 1 juillet 1965)

L'étude de l'adsorption des éléments transuraniens sur les résines échangeuses d'ions a permis des séparations analytiques spectaculaires; cependant, certains résultats sont en désaccord avec ceux d'autres méthodes. Les phénomènes d'adsorption sur les résines se sont révélés, en effet, beaucoup plus complexes qu'on avait pu le penser initialement. L'échange d'ions n'intervient pas seul, en particulier, à force ionique élevée; aussi, l'utilisation des résines pour la détermination de la charge et de la structure des complexes en solution est délicate. Ainsi, KRAUS, MICHELSON ET NELSON<sup>1</sup>, dès 1959, ont mis en évidence l'adsorption anormale des chlorocomplexes anioniques  $MCl_4^-$  de Fe(III), Ga(III) et Au(III) sur les résines échangeuses de cations. DIAMOND, STREET ET SEABORG<sup>2</sup> ont trouvé un comportement inattendu des terres rares et des alcalins sur résine Dowex-50 en milieu chlorhydrique. CHOPPIN ET DINIUS<sup>3</sup> observèrent également sur cette résine des adsorptions élevées de lanthanides, d'américium et de curium trivalents, dans différents acides halogénés concentrés. Ces faits et diverses anomalies observées lors de l'utilisation des colonnes d'échangeurs d'ions dans la séparation des éléments transuraniens nous ont incités à entreprendre une étude systématique de l'adsorption de ces éléments, plus particulièrement dans les électrolytes forts et concentrés. Il est actuellement possible d'étudier l'échange d'ions par chromatographie sur papier grâce aux nombreux travaux réalisés dans ce domaine, depuis 1955, par LEDERER et coll.<sup>4-8</sup>. L'utilisation de papiers imprégnés de résines offre de nombreux avantages par rapport à la chromatographie sur colonnes. Il n'est pas nécessaire, en particulier, d'éluer les espèces chimiques pour les caractériser et les doser; de plus, la conversion de la résine d'une forme à une autre s'effectue rapidement. La méthode, par sa simplicité et sa rapidité, permet de réaliser à l'échelle microanalytique de nombreuses études systématiques. Par ailleurs, en prenant certaines précautions<sup>9</sup>, non seulement les papiers de résine confirment les résultats obtenus sur colonne, mais ils apportent des informations supplémentaires sur l'adsorption proprement dite. Il est, en effet, possible de localiser *in situ* les espèces par pulvérisation de réactifs, mesure de la radioactivité, autoradiographie, etc., et d'obtenir, ainsi, une image plus précise des phénomènes. Nous avons donc utilisé différents papiers imprégnés de résine pour étudier l'adsorption des complexes nitriques de Pu(IV) et Pu(VI).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les papiers échangeurs d'ions "Rohm et Haas" renferment de la cellulose et 45 % de résine Amberlite comprenant un réseau organique et différents groupements actifs (sulfoniques, ammonium quaternaire, etc.). Il est nécessaire de déterminer le rôle joué par chacun de ces constituants dans les adsorptions observées. Nous avons donc effectué simultanément, pour différentes concentrations d'acide nitrique des expériences sur les papiers suivants:

SB-2: Amberlite IRA-400 (résine ammonium quaternaire), échangeur anionique fort,

SA-2: Amberlite IR-120 (résine sulfonique), échangeur cationique fort,

WA-2: Amberlite IRC-50 (résine carboxylique), échangeur cationique faible,

Whatman 3MM: papier de cellulose pure dont l'épaisseur est approximativement celle des papiers précédents.

L'utilisation de ces derniers nous permet de connaître les effets de la cellulose et du réseau organique (WA-2 n'intervenant pas comme échangeur d'ions aux acidités étudiées). Les papiers SB-2 et SA-2 ont été convertis à la forme convenable en les traitant respectivement par  $\text{HNO}_3$  2 N et  $\text{HCl}$  1 N.

La concentration des solutions de plutonium tétravalent ou hexavalent était de  $6 \cdot 10^{-4}$  M environ; le solvant est l'acide nitrique utilisé comme éluant.

Une étude spectrophotométrique a été réalisée parallèlement aux essais chromatographiques. La solution (0.005 ml) est toujours déposée sur le papier en retrait du front de l'acide, à une distance convenable, afin d'éviter les perturbations créées par la dissociation du front liquide<sup>9</sup>.

Les chromatogrammes sont développés par  $\text{HNO}_3$  0.5 à 15 M selon la technique de chromatographie ascendante. La localisation du plutonium sur les papiers s'effectue par autoradiographie sur émulsion photographique "Structurix D-10 Gevaert" et par mesure de l'activité alpha et tracé du radiochromatogramme.

Les valeurs de  $R_F$  sont calculées en déterminant les rapports des distances à l'origine du centre des taches et du front extrême de l'éluant.

## RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

Les résultats sont schématisés par le tracé des courbes de variation du  $R_F$  en fonction de la concentration de l'acide utilisé pour le développement des chromatogrammes (Fig. 1).

On remarque tout d'abord que Pu(IV) et Pu(VI) ne sont pas adsorbés de façon notable par la cellulose (papier Whatman 3MM). Par contre, sur WA-2, et aux concentrations nitriques supérieures à 4 M, ces deux états d'oxydation sont partiellement retenus et de longues comètes apparaissent au cours de leur migration. Or, à ces acidités, aucun échange ionique ne peut intervenir avec la résine carboxylique; il faut donc admettre que le réseau organique intervient alors dans l'adsorption observée. On peut déjà prévoir que ce phénomène influencera éventuellement le comportement de Pu(IV) et de Pu(VI) sur les résines anionique et cationique.

Le plutonium tétravalent est très fortement fixé sur papier SB-2 (anionique) pour  $[\text{HNO}_3]$  supérieur à 1 M; cependant, quelques traces de plutonium suivent le front liquide aux acidités inférieures à 11 N. Il ne peut s'agir de Pu(VI) dont le com-

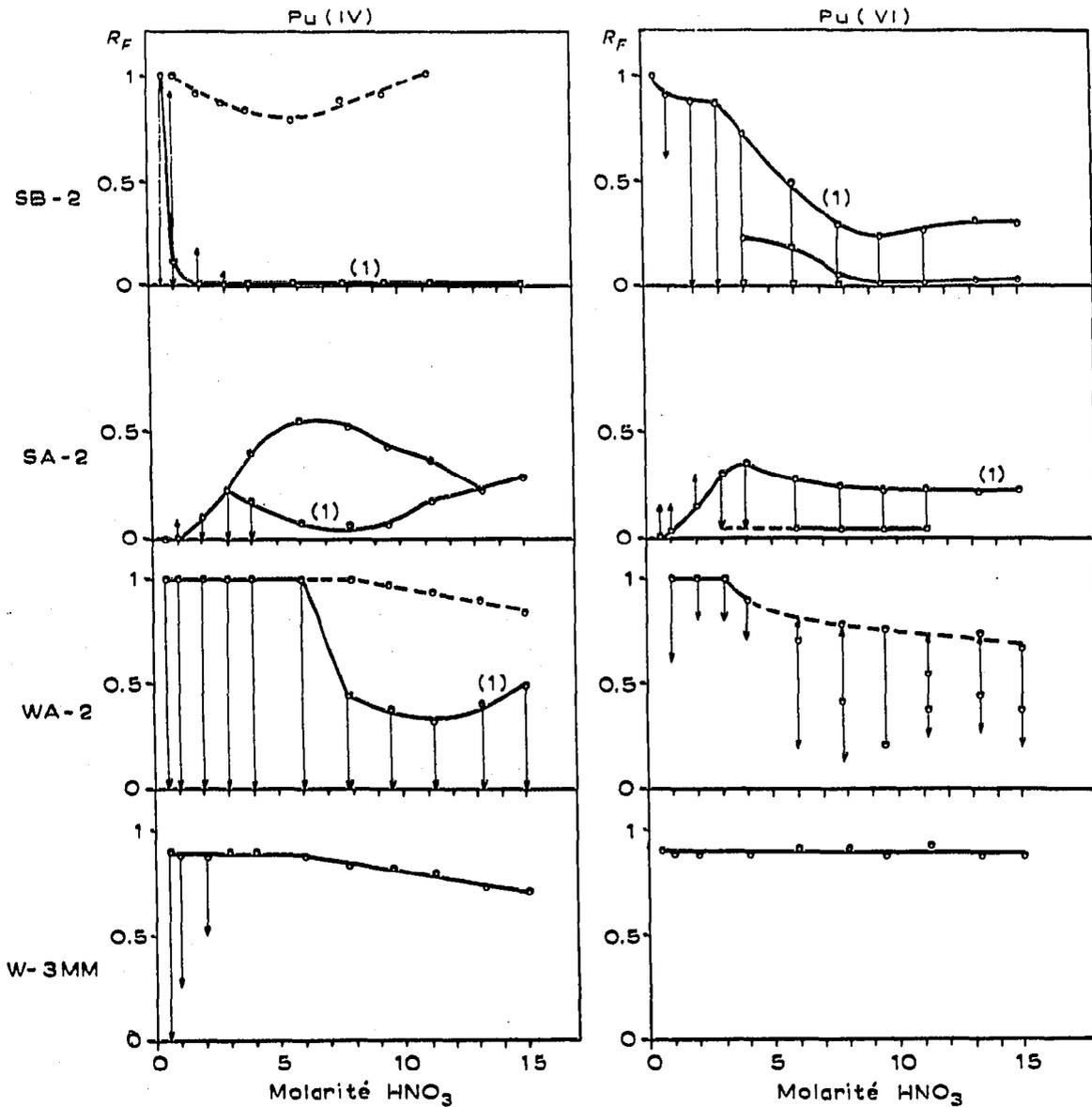


Fig. 1. Variation des valeurs de  $R_F$  de Pu(IV) et Pu(VI) sur papiers SB-2, SA-2, WA-2 et Whatman 3MM en fonction de la concentration en acide nitrique.  $\downarrow$  = comète vers origine;  $\uparrow$  = comète frontale. (1)  $R_F$  de la tache principale.

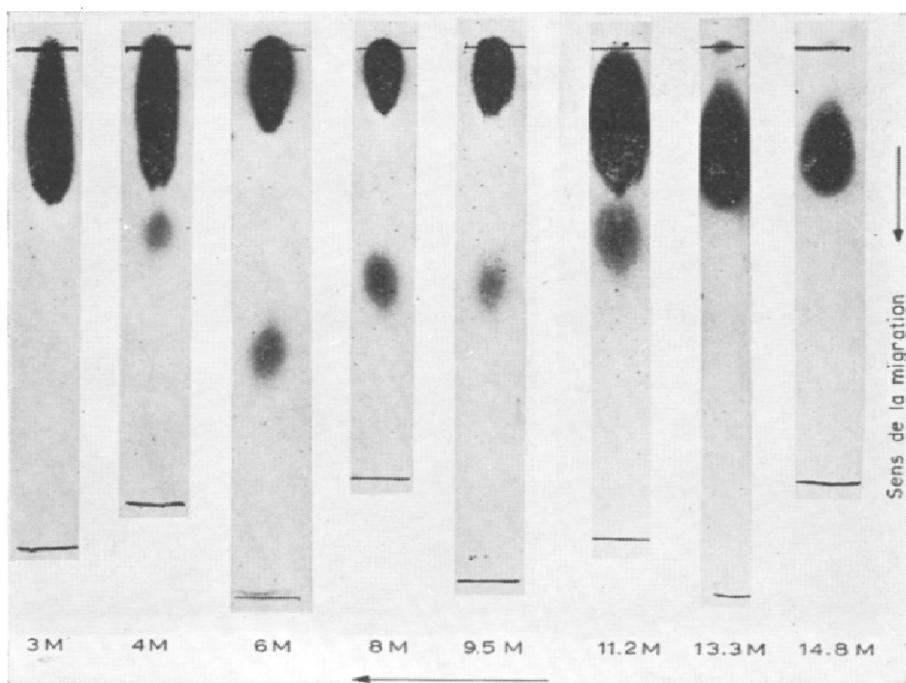


Fig. 2 Adsorption de Pu(IV) sur papier cationique SA-2 (Amberlite IR-120) en fonction de la concentration de l'acide nitrique utilisé comme éluant.

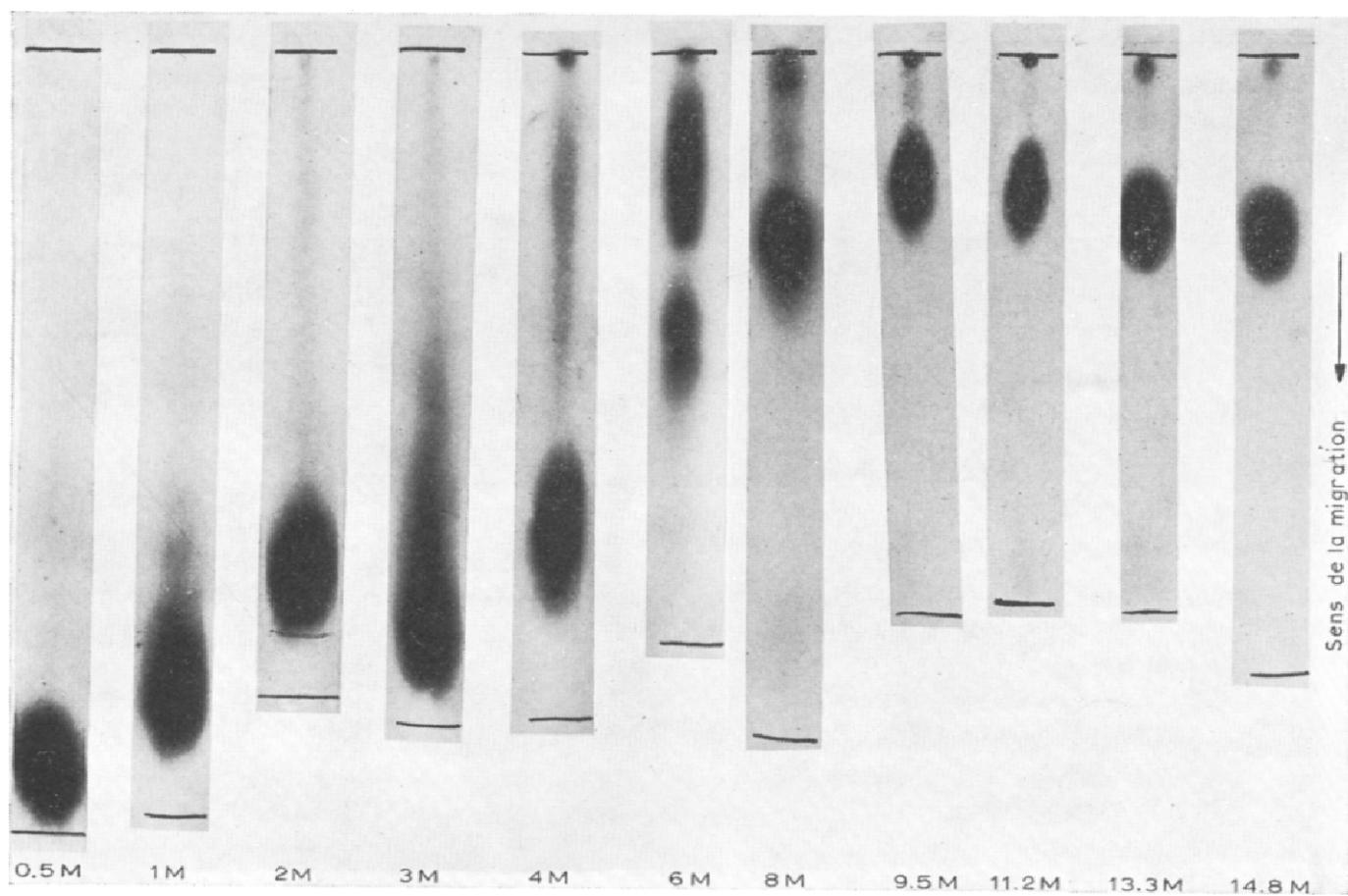


Fig. 3. Adsorption de Pu(VI) sur papier anionique SB-2 (Amberlite IRA-400) en fonction de la concentration de l'acide nitrique utilisé comme éluant.

portement est très différent (Fig. 1), mais d'une forme cationique ou neutre de Pu(IV).

Sur SA-2 (cationique), l'éluion de Pu(IV) devient notable à partir d'une concentration nitrique 2 M (Fig. 2). Ensuite, aux acidités intermédiaires (4 à 11 M), deux taches s'individualisent dont l'une se situe à un  $R_F$  inférieur à 0.2. Ceci est surprenant étant donné la forte adsorption observée sur papier anionique. Le réseau organique de la résine est, sans doute, responsable de ces résultats contradictoires.

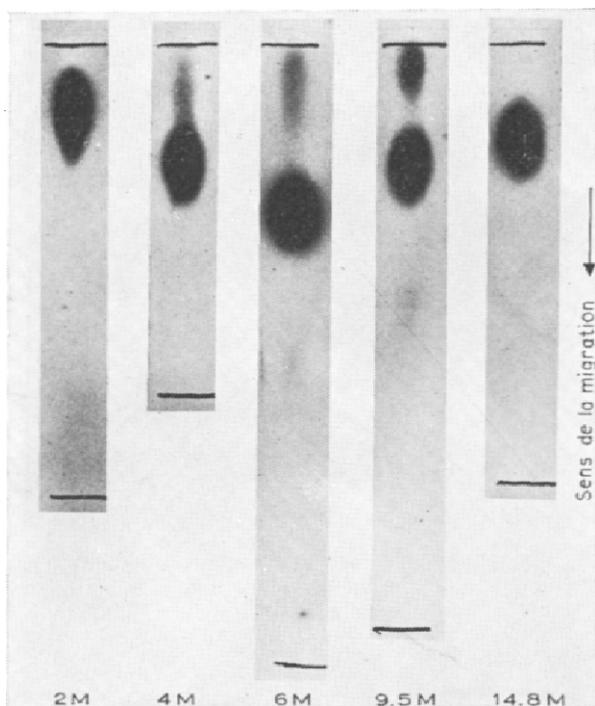


Fig. 4. Adsorption de Pu(VI) sur papier cationique SA-2 (Amberlite IR-120) en fonction de la concentration de l'acide nitrique utilisé comme éluant.

Le comportement du *plutonium hexavalent* sur les différents papiers étudiés, pour  $[HNO_3]$  inférieur à 4 M, s'interprète aisément par simple échange ionique: une adsorption sur papier cationique s'accompagne bien d'une élution sur papier anionique. Par contre aux concentrations nitriques intermédiaires (4 à 10 M) (Figs. 3 et 4), plusieurs valeurs de  $R_F$  peuvent être calculées.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de déterminer la charge et la structure de certaines formes ioniques du plutonium, de définir les meilleures conditions de séparation des états d'oxydation IV et VI (Fig. 5) et de calculer quelques coefficients de partage.

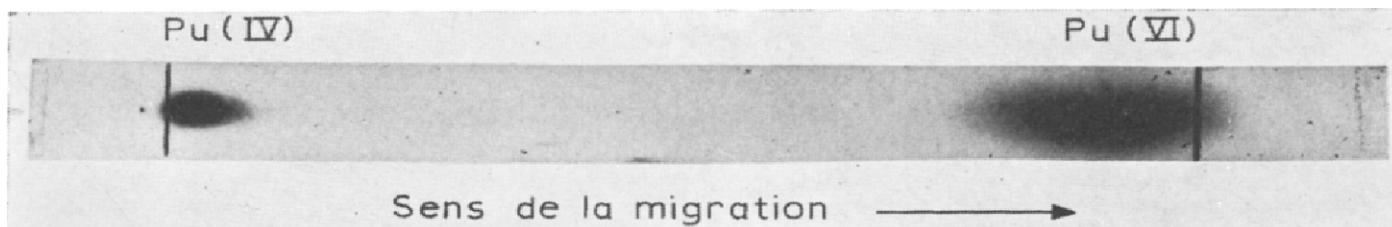


Fig. 5. Séparation Pu(IV)-Pu(VI) sur papier anionique SB-2 par l'acide nitrique 2 M.

### Charge et structure

D'après LEDERER ET KERTES<sup>5</sup>, les papiers imprégnés de résine permettent la détermination de la charge ionique lorsque l'échange d'ions est le seul phénomène responsable de l'adsorption. Ils ont démontré la relation :

$$\alpha \text{pH} = R_M + \text{constante}$$

où  $\alpha$  désigne la charge et  $R_M = \log (1/R_F - 1)$ .

Nous avons vu précédemment que Pu(VI) aux concentrations nitriques inférieures à 4 M n'est pas retenu sur papier anionique; il n'est donc pas chargé négativement. Son adsorption sur papier cationique et la pente de la droite  $R_M = f(\text{pH})$  correspondante ( $\alpha = 1.96$ ) (Fig. 6) caractérisent les ions positifs divalents  $\text{Pu}_2^{2+}$ . Cette détermination est ici possible, car ni la réseau organique de la résine, ni la cellulose n'interviennent dans l'adsorption.

Des considérations analogues relatives à Pu(IV) dans le même domaine d'acidité (1 à 4 M) montrent la prédominance des ions positifs trivalents ( $\alpha = 2.7$ ) de formule  $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$  (Fig. 6).

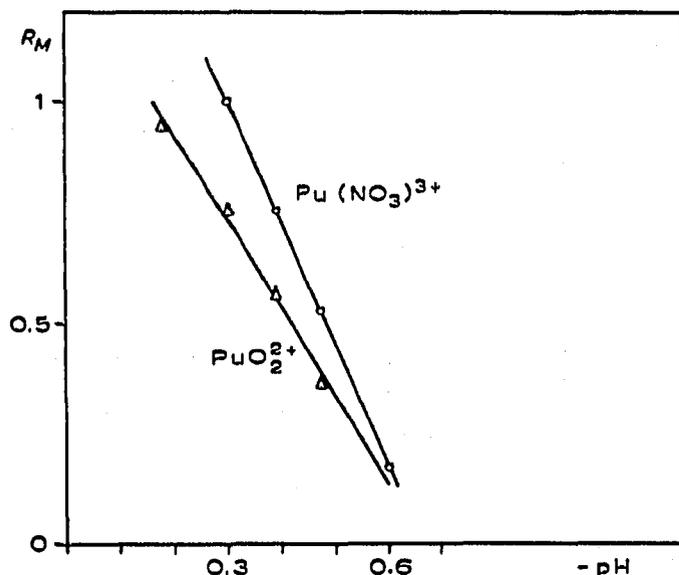


Fig. 6. Courbes  $R_M = f(\text{pH})$  pour Pu(IV) et Pu(VI) (papier Amberlite SA-2). La pente de chaque droite permet de déterminer le nombre de charges de l'ion adsorbé. (o) Pu(IV),  $\alpha = 2.7$ ; ( $\Delta$ ) Pu(VI),  $\alpha = 1.96$ .

### Les coefficients de partage $D$

Ces coefficients, habituellement déterminés pour les résines, sont reliés aux valeurs  $R_F$  obtenues sur les papiers échangeurs d'ions par la relation<sup>7</sup>:

$$D = \left( \frac{1}{R_F} - 1 \right) \cdot \frac{A_L}{A_S}$$

$A_L/A_S$  est le rapport du poids d'acide au poids de résine sèche pour une surface de papier donnée.

Nous indiquons quelques valeurs de  $D$  (Tableau I) ainsi déterminées pour les

TABLEAU I

 VALEURS DE  $D$  POUR Pu(IV) ET Pu(VI) DANS  $\text{HNO}_3$ 

Molarité $\text{HNO}_3$	Pu(IV)* Papier Amberlite IR-120	Pu(VI)	
		Papier Amberlite IRA-400	Papier Amberlite IR-120
1	forte adsorption	0.5	220
2	41.7	0.6	28.4
3	15.6	0.8	10.8
4	{ 22.8	2.0	9.0
	{ 70.0		
6	{ 80.0	5.7	13.1
	{ 4.2		
8	{ 82.9	15.3	16.7
	{ 4.7		
9.5	{ 86.2	21.0	19.5
	{ 7.3		
11.2	{ 26.4	18.5	20.5
	{ 9.4		
14.8	16.5	16.6	22.7

\* Très fortement adsorbé sur papier Amberlite IRA-400 à partir de  $\text{HNO}_3$  1  $M$ .

plutonium tétravalent et hexavalent en milieu nitrique. A certaines acidités, les différentes espèces adsorbées conduisent à plusieurs  $R_F$ , donc à plusieurs coefficients de partage.

#### REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le cadre de la convention No. 7041/r passée avec le Commissariat à L'Energie Atomique.

#### RÉSUMÉ

L'adsorption de Pu(IV) et de Pu(VI) sur papiers imprégnés de résines échangeuses d'ions a été étudiée en milieu nitrique 0.5–15  $M$ . On a mis en évidence les espèces  $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$  dans  $\text{HNO}_3$  1 à 4  $M$ . Quelques coefficients de partage sont indiqués.

#### SUMMARY

The adsorption of Pu(IV) and Pu(VI) on paper impregnated with ion-exchange resins has been studied in nitric acid, concentration Pu range 0.5–15  $M$ . Evidence has been put forward for the existence of the species  $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$  and  $\text{PuO}_2^{2+}$  in 1–4  $M$   $\text{HNO}_3$ . Some partition coefficients are given.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. A. KRAUS, D. C. MICHELSON ET F. NELSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3204.
- 2 R. M. DIAMOND, K. STREET, JR. ET G. T. SEABORG, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1461.
- 3 G. R. CHOPPIN ET R. H. DINIUS, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 140.
- 4 M. LEDERER, *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955) 142.
- 5 M. LEDERER ET S. KERTES, *Anal. Chim. Acta*, 15 (1956) 226.
- 6 G. ALBERTI, V. CAGLIOTI ET M. LEDERER, *J. Chromatog.*, 7 (1962) 242.
- 7 M. LEDERER ET F. RALLO, *J. Chromatog.*, 7 (1962) 552.
- 8 M. LEDERER, *Conf. Soc. Chim. France, Paris, Nov. 1964*.
- 9 L. OSSICINI ET M. LEDERER, *J. Chromatog.*, 17 (1965) 387.

*J. Chromatog.*, 21 (1966) 105-112