

### 103. La séparation d'éléments des terres cériques par chromatographie sur échangeurs d'ions à l'aide de l'acide N-(2-hydroxyéthyl)-iminodiacétique

par Jean-Pierre Quinche

Station fédérale de recherches agronomiques, Lausanne

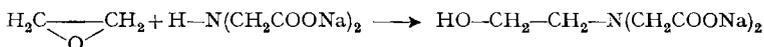
(10 I 73)

*Résumé.* Nous décrivons un procédé de séparation d'éléments des terres cériques par chromatographie de déplacement sur échangeurs d'ions permettant d'obtenir des effluents riches en lanthanides (jusqu'à 0,18 M). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la résine Dowex 50 W X 2 [VO<sup>2+</sup>] (200–400 mesh) et une solution éluante de HIDA 0,20 M (pH = 8,70).

**Introduction.** – Nous avons montré précédemment [1] l'efficacité remarquable de l'acide N-(2-hydroxyéthyl)-iminodiacétique (en abrégé: HIDA) comme complexant pour la séparation des éléments La, Ce, Pr, Nd, Y, Sm et Eu par chromatographie de déplacement sur résine échangeuse d'ions. Le présent travail est une étude de la séparation d'éléments des terres cériques à l'échelle préparative; l'éluant est une solution ammoniacale de HIDA et la barrière ionique est formée de cations vanadyde. L'introduction des lanthanides dans la colonne se fait avec une solution de leurs chélates [LnL<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ce qui produit une certaine séparation pendant la charge; il en résulte une bonne utilisation de la capacité de la colonne.

#### Partie expérimentale

**Synthèse de l'acide HIDA.** – Nous synthétisons ce complexant par hydroxyéthylation de l'iminodiacétate de Na avec l'oxyde d'éthylène, selon un procédé [2] que nous avons amélioré:



On dissout 0,5 mol d'iminodiacétate de Na dans 200 ml d'eau bouillante, puis on additionne à la solution refroidie à 1°, 26 g d'oxyde d'éthylène, le bécher étant maintenu dans de la glace. La température s'élève à environ 25°; lorsqu'elle s'est abaissée à 2 ou 3°, on rajoute 4,3 g d'oxyde d'éthylène et on laisse réagir durant 1/2 h. On fait passer la solution à travers une colonne de résine Dowex 50 X 8 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] (50–100 mesh) pour éliminer Na<sup>+</sup>. On concentre l'éluat sous vide pour obtenir un volume de 200 ml, puis on acidifie avec de l'acide formique à 98% (40 ml) pour précipiter l'acide HIDA. Après repos durant une nuit à 1°, on filtre, lave l'acide avec l'éthanol et sèche sous vide. On obtient 67,2 g d'acide HIDA brut; par concentration sous vide du filtrat et par addition d'éthanol, on peut récupérer 17,9 g d'acide brut. Après recristallisation du tout dans l'eau bouillante, on obtient 82,4 g d'acide HIDA (rendement: 93%).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub> (177,16) Calc. C 40,68 H 6,26 N 7,91% Trouvé C 40,68 H 6,15 N 7,91%

**Appareillage chromatographique.** Nous utilisons une colonne de verre (longueur: 100 cm; diamètre interne: 2,5 cm) munie d'un tamis de nylon à sa partie inférieure et reliée par un tube capillaire de PVC à un collecteur de fractions LKB Ultrorac. L'éluant est contenu dans un ballon de verre d'une capacité de 2 l faisant office de flacon de *Mariotte*; on règle le débit en modifiant la différence de niveau entre la sortie du capillaire et l'arrivée de l'air dans le réservoir.

**Préparation de la solution de charge.** On dissout les oxydes de terres cériques dans la quantité stoechiométrique d'acide HIDA en solution aqueuse:



La température ne doit pas dépasser 60°. Après la dissolution des oxydes, on refroidit et on additionne  $\text{NH}_3$  pour atteindre un pH de 5,20 à 25°. On amène à volume exact pour obtenir une concentration en terres rares 0,20M. La teneur en  $\text{NH}_4^+$  est de 0,168 mol/l.

*Préparation de l'éluant.* On dissout la quantité calculée d'acide HIDA dans de l'eau en ajoutant  $\text{NH}_3$  pour obtenir une solution 0,20M en complexant et un pH de 8,70 ou de 8,80 à 25°. Les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  sont de 0,335 mol/l à pH 8,70 et de 0,358 mol/l à pH 8,80.

*Préparation des échangeurs d'ions.* On emploie des résines sulfoniques Dowex 50 W de degrés de réticulation X 2, X 4 ou X 8 et dont le calibrage est de 100–200 ou de 200–400 mesh. Des quantités de l'ordre de 500 ml sont mises sous forme  $\text{VO}^{2+}$  par percolation d'une solution aqueuse de sulfate de vanadyle. De petites quantités de résines (50 ml) sont mises sous forme  $\text{Mg}^{2+}$  à l'aide d'une solution de  $\text{MgCl}_2$ .

*Méthodes d'analyses.* On détermine la teneur en azote ammoniacal selon *Parnas* et celle en azote total selon *Kjeldahl* [3]. La teneur des éluats en azote sous forme de HIDA (en abrégé: N imino) est obtenue par différence.

Les terres rares des effluents sont dosées par titrage complexométrique [4], après destruction des complexes par calcination et dissolution des oxydes obtenus dans HCl. Le vanadium perturbe le titrage (erreurs par excès) et doit être séparé par précipitation des lanthanides avec l'acide oxalique. La détermination des terres rares individuelles se fait par chromatographie capillaire sur échangeur d'ions [1]. Pour la recherche qualitative des éléments Ce, Pr, Nd et Sm dans les effluents,

Tableau I. Composition des oxydes de terres cériques utilisés (at.-g%)

La	Ce	Pr	Nd	Y	Sm	Gd	Z
41,9	3,5	9,4	33,0	3,2	5,1	2,9	1,0

(Z = terres rares du Tb au Lu)

Tableau II. Résultats de chromatographies réalisées sur diverses résines échangeuses d'ions (éluant: HIDA 0,20M; pH = 8,80; addition de résine  $[\text{Mg}^{2+}]$  avant l'éluion)

Essais No	Résines Dowex 50 W		Terres rares utilisées (g $\text{Ln}_2\text{O}_3$ )	Rendements (%)			Concentrations des éluats (g $\text{Ln}_2\text{O}_3$ /l)			Durées (jours)	Facteurs d'efficacité $f_e$
	X	Mesh		La	Pr	Nd	La <sup>d)</sup>	Pr	Nd		
1 <sup>a)</sup>	2	200–400	30,74	91,3	64,1	87,1	25,6	21,2	20,5	3,5	4,5
2 <sup>b)</sup>	2	200–400	30,44	77,9	49,5	78,7	28,9	25,1	24,3	7	1,3
3	2	200–400	30,83	84,0	37,7	72,2	29,3	25,2	24,6	3	2,3
4	2	100–200	32,15	86,8	48,7	88,2	25,0	21,1	20,4	4	3,0
5	4	200–400	36,07	91,9	38,8	68,7	24,5	18,0	18,0	6	1,5
6 <sup>c)</sup>	4	100–200	37,29	63,6	20,6	71,6	25,1	22,5	21,9	2	1,7
7	8	200–400	44,80	82,7	44,0	83,4	22,7	18,2	17,5	18	0,8

a) pH de l'éluant = 8,70.

b) Sans Mg.

c) Composition de la fraction Pr: 93,1 at.-g % Pr + 6,4 at.-g % Ce + 0,4 at.-g % Nd + 0,1 at.-g % Y.

d) Concentrations des fractions les plus riches en La.

nous enregistrons les spectres d'absorption de 200 à 850 nm (spectrophotomètre *Beckman* DB-G). Les maximums des bandes les plus intenses des chélates avec le HIDA sont situés à:

Ce: 284; Pr: 445; Nd: 580 et Sm: 404 nm.

L'yttrium est décelé directement dans les éluats par absorption atomique dans une flamme protoxyde d'azote/acétylène avec un spectrophotomètre *Perkin-Elmer* 303 [5]. Le pH des solutions est mesuré à 0,01 unité près à l'aide d'un pH-mètre *Beckman* Expandomatic.

*Conduite des chromatographies.* On remplit la colonne avec une suspension aqueuse de résine échangeuse d'ions [VO<sup>2+</sup>]; après tassement, on ajuste la hauteur du lit de résine à 93 cm, puis on introduit la solution de charge avec précaution. A titre d'exemple, nous indiquons ci-après les débits  $q$  mesurés lors de la chromatographie No 3 (voir tableau II): 1,3 ml/min. durant 5 h; 0,9 ml/min. durant 3 h et 0,4 ml/min. durant 16 h. La charge est arrêtée lorsque la zone de terres rares occupe 70% de la hauteur du lit de résine, puis on introduit de la résine [Mg<sup>2+</sup>] de même type que celle qui est déjà en place pour en obtenir une couche de 6 cm d'épaisseur. Pour la chromatographie No 3, l'élution s'est faite dans les conditions suivantes:  $q = 1,0$  ml/min. durant 5 h; 0,6 ml/min. durant 18 h et 0,7 ml/min. durant 24 h. L'éluat a été collecté par fractions de 15 ml.

### Résultats

*Essais avec diverses résines échangeuses d'ions.* Une série de 7 chromatographies a été réalisée avec 5 types de résines. La composition des oxydes de terres cériques utilisés est donnée au Tab. I. Nous indiquons au Tab. II les quantités d'oxydes Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> employées dans chaque expérience, les rendements obtenus en La (pureté  $\geq 99,9\%$ ), Pr (pureté  $\geq 99,5\%$ ) et Nd (pureté  $\geq 99,9\%$ ), les concentrations des éluats en terres rares pures, les durées des chromatographies et les facteurs d'efficacité. Ces derniers sont définis par la relation:

$$f_e = \frac{Q \cdot \varrho_{La} \cdot \varrho_{Pr} \cdot \varrho_{Nd}}{t \cdot 10^6}$$

où  $Q$  = quantité de terres rares utilisées (en g Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

$\varrho_{La}$  = rendement en La ( $\geq 99,9\%$ )

$\varrho_{Pr}$  = rendement en Pr ( $\geq 99,5\%$ )

$\varrho_{Nd}$  = rendement en Nd ( $\geq 99,9\%$ )

et  $t$  = durée de la chromatographie (en jours).

Le facteur d'efficacité le plus élevé a été obtenu lors de l'essai No 1 réalisé avec une résine X 2 (200–400 mesh) et un éluant 0,20M en HIDA (pH = 8,70). Les frontières entre les diverses zones de terres rares étaient horizontales, ce qui a conduit à des rendements élevés en La, Pr et Nd. Les expériences Nos 2 et 3 ont été réalisées avec la même résine, mais avec un éluant de pH égal à 8,80; seule la chromatographie No 2 n'a pas reçu de Mg avant l'élution. On constate que la présence de cet élément diminue fortement la durée de la chromatographie; cet effet est dû à l'élimination plus rapide du La de la colonne, car le front supérieur de la zone des terres rares est moins perturbé en présence de Mg. Les autres fronts étaient horizontaux. L'essai No 4, exécuté avec une résine X 2 (100–200 mesh) a présenté des fronts légèrement ondulés. L'emploi de résines X 4 et X 8 a permis de traiter de plus grandes quantités de terres rares que les résines X 2, mais la durée des chromatographies a été, en général, plus grande par suite de leur plus faible porosité; il en est résulté une diminution des facteurs d'efficacité. De plus, les fronts étaient inclinés (essai No 5), ondulés (essai No 6) ou en forme de doigts (essai No 7).

Les concentrations les plus élevées en terres rares ont été obtenues lors de la chromatographie No 3. Une diminution du pH de l'éluant de 0,1 unité a abaissé les concentrations en La de 12,6%, en Pr de 15,9% et en Nd de 16,7%. Pour des conditions identiques, la concentration des effluents en lanthanides diminue quand le degré de réticulation de l'échangeur d'ions augmente.

Le bilan des terres rares a été établi pour chaque chromatographie; nous en donnons un exemple au Tab. III.

Tableau III. *Bilan de la séparation des éléments d'un mélange de terres cériques* (chromatographie No 2, tableau II)

Frac- tions No	Milliat.- g Ln	Milliat.-g							
		La	Ce	Pr	Nd	Y	Sm	Gd	X
1	20,50	–	–	–	–	4,60	8,86	5,31	1,73
2	9,64	–	–	–	8,15	1,13	0,36	–	–
3	48,04	–	–	–	48,00	0,04	–	–	–
4	6,36	–	–	2,58	3,77	0,01	–	–	–
5	8,61	–	–	8,60	0,01	–	–	–	–
6	26,31	14,23	6,31	5,77	–	–	–	–	–
7	22,58	22,58	–	–	–	–	–	–	–
8	35,02	35,02	–	–	–	–	–	–	–
9	2,70	2,70	–	–	–	–	–	–	–
Trouvé:	179,76	74,53	6,31	16,95	59,93	5,78	9,22	5,31	1,73
Donné:	184,80	77,43	6,47	17,37	60,98	5,91	9,42	5,36	1,85
Rende- ments (%):	97,3	96,3	97,5	97,6	98,3	97,8	97,9	99,1	93,5

Dans le cas de l'essai No 3, nous avons déterminé les teneurs en N total, N ammoniacal, N imino et en lanthanides des fractions d'effluent (Tab. IV). Nous avons calculé en plus le rapport N imino/Ln et constaté que l'effluent possède un excès de complexant par rapport à la valeur théorique (2:1), excès qui est de 3,5% pour la fraction la plus riche en La et de 26,0% pour la fraction de tête.

*Recyclage du vanadyle et de l'acide HIDA.* L'éluat précédant la sortie des lanthanides de la colonne était une solution bleu foncé du complexe VOL. Pour le recyclage des cations vanadyle, cette solution a été diluée avec un égal volume d'eau, puis passée dans une colonne de résine échangeuse d'ions [H<sup>+</sup>]. L'acide HIDA libéré formait une bande blanche située au-dessous de la zone de résine [VO<sup>2+</sup>]. Quand le front inférieur de la bande blanche a atteint le bas de la colonne, une solution sursaturée d'acide HIDA s'est écoulée. On a lavé la colonne à l'eau puis concentré l'effluent sous vide; l'acide HIDA a été ensuite précipité par refroidissement à 1°. La résine était alors prête pour une nouvelle chromatographie. Les rendements en acides HIDA brut et recristallisé s'élevaient à 89 et 84%, respectivement. Le taux de récupération du vanadyle était de 94%.

*Traitement des effluents contenant des terres rares pures.* Ces effluents ont été additionnés d'une quantité stoechiométrique d'acide oxalique en solution aqueuse pour précipiter les oxalates, qu'on essore et calcine ensuite à 800°; nous avons obtenu ainsi 64 g de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir des fractions de La des 7 chromatographies (rendement: 99,6%). Leur teneur en Mg, déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique, s'élevait à 392 mg/kg. Après dissolution de ces oxydes dans HCl, précipitation des oxalates puis calcination, leur taux de Mg était abaissé à 0,4 mg/kg. Les

Tableau IV. Teneurs en N total, N ammoniacal, N imino, terres rares et pH des fractions d'effluent de la chromatographie No 3 du tableau II

Fractions		Teneurs (at.-g/l) en			Teneurs en terres rares		N imino Ln	
Nos	Eléments	N total	N (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	N imino	at.-g Ln/l	g Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /l		pH
1	Y + Sm + Gd + Z	0,273	0,071	0,202	0,080	13,4	2,52	3,13
2	Nd + Y + Sm	0,374	0,103	0,271	0,114	18,3	2,38	3,40
3	Nd	0,443	0,117	0,326	0,146	24,6	2,23	3,52
4	Pr + Nd	0,446	0,117	0,329	0,148	24,8	2,22	3,61
5	Pr	0,459	0,120	0,339	0,153	25,2	2,22	3,78
6	La + Ce + Pr	0,469	0,123	0,346	0,163	26,7	2,12	4,41
7	La	0,486	0,113	0,373	0,180	29,3	2,07	4,78
8	La	0,413	0,067	0,346	0,131	21,3	2,64	6,10
9	La	0,525	0,257	0,268	0,057	9,3	4,70	8,50

7 fractions de Nd nous ont fourni 58 g de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la teneur en Mg n'était que de 1,4 mg/kg (rendement: 99,5%).

Par concentration sous vide du filtrat de la précipitation des oxalates nous avons obtenu, après cristallisation à 1°, de l'acide HIDA brut avec un rendement de 77%. Après recristallisation, le rendement a atteint 74%.

**Discussion.** – Le procédé que nous avons décrit et appliqué au traitement d'oxydes de terres rares pauvres en Ce présente l'avantage de fournir en une seule opération et à la température ambiante des fractions de La et de Nd d'une pureté  $\geq 99,9\%$ , ainsi que du Pr d'une pureté  $\geq 99,5\%$ . De plus, les concentrations en lanthanides des effluents sont bien supérieures à celles qui ont été obtenues par *Wolf & Massonne* [6]. Contrairement aux constatations de ces auteurs, nous n'avons pas observé la formation d'un composé peu soluble du La dans les colonnes. D'autre part, les traces d'éléments lourds (du Tb au Lu) contenus dans les oxydes traités se concentrent dans les fractions de tête, car la barrière de cations vanadyle est étanche aux terres rares (Sc excepté). Ils peuvent être ainsi facilement récupérés.

Nous remercions le *Fonds national suisse de la recherche scientifique* de son appui financier (projet No 2.23.68), ainsi que les *Treibacher Chemische Werke* (Autriche) qui nous ont donné un lot de terres cériques. Nous exprimons notre gratitude à Mme S. *Quinche-Sax* pour les analyses effectuées.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. P. *Quinche*, S. *Quinche-Sax* & M. *Thonney*, *Chimic anal.*, 52, 400 (1970).
- [2] T. *Baer*, communication personnelle.
- [3] J. P. *Quinche*, *La recherche agronomique en Suisse* 8, 194 (1969).
- [4] G. *Brunisholz*, J. P. *Quinche* & *Abdel Magid Kalo*, *Helv.* 47, 14 (1964).
- [5] *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin Elmer, Norwalk, Conn. USA (1971).
- [6] L. *Wolf* & J. *Massonne*, *J. prakt. Chem.* 3, 178 (1956); 5, 14 et 21 (1957); 5, 288 (1958).