

## QUELQUES SÉPARATIONS DE RADIOISOTOPES AU MOYEN DE L'ACIDE ÉTHYLÈNEDIAMINETÉTRAACÉTIQUE

G. DUYCKAERTS ET R. LEJEUNE

*Laboratoire de Chimie analytique, Université de Liège (Belgique)*

(Reçu le 26 mars 1959)

Dans le seul domaine de la chimie analytique, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) a trouvé des applications multiples<sup>1</sup> d'un intérêt considérable; en chromatographie, son emploi a été également souvent proposé: il forme en effet des complexes de chelation avec la plupart des cations et les différences de stabilité permettent aisément d'obtenir des séparations sur échangeurs cationique ou anionique; très souvent, les différences de stabilité sont telles qu'il suffit de choisir un pH où un groupe de cations est entièrement complexé et par conséquent fixé sur résine anionique et non fixé sur résine cationique tandis que l'autre groupe n'est pas complexé et se sépare complètement par passage sur la résine; c'est le cas de la séparation de cations de charges différentes<sup>2-7</sup>.

Lorsqu'il s'agit de séparer des cations de même charge, par exemple ceux d'une même famille, les résultats sont aussi satisfaisants: il suffit de citer le cas de la séparation des terres rares ou des transuraniens: même dans ces familles, les complexes possèdent des stabilités suffisamment différentes que pour obtenir des séparations très bonnes<sup>8-11</sup>; la méthode a été exploitée à la fois à l'échelle analytique et à l'échelle industrielle.

Dans notre laboratoire, différents chercheurs ont eu l'occasion d'étudier les possibilités d'utilisation de l'EDTA en chromatographie sur Dowex 50 en utilisant soit la technique classique par élution à l'EDTA amené au pH convenable par neutralisation à l'ammoniac<sup>12</sup> soit la technique d'élution avec un complexe d'EDTA; dans ce dernier cas, la résine est mise sous forme du même métal<sup>13</sup>.

Dans cette note, nous nous proposons de donner quelques résultats obtenus dans la préparation de radioisotopes carrier-free.

### *Détails expérimentaux*

Tous les essais ont été faits sur Dowex 50 calibré entre 35 et 75  $\mu$  par sédimentation; la résine est sous forme ammoniacale et possède une capacité d'échange de 5.2 meq. g/g de résine sèche.

L'élution est effectuée au moyen d'une solution  $10^{-2}$  M en EDTA amenée au

pH convenable par neutralisation à l'ammoniac. La colonne a une section de  $0.78 \text{ cm}^2$ ; le poids de résine sèche est de l'ordre de  $15 \text{ g}$  (volume libre: environ  $10 \text{ ml}$ ). Les séparations se font à température ambiante. Les mesures d'activité sont faites au moyen d'un tube G.M. Tracerlab T.G.C.2 et d'une installation de comptage Nuclear.

### Séparation $^{140}\text{Ba}$ - $^{90}\text{Sr}$ et de leurs produits de filiation

Dans une publication antérieure<sup>12</sup>, nous avons déterminé les coefficients de partage du Ba et Sr entre le Dowex 50 et une solution d'EDTA à différents pH et montré que les valeurs étaient en parfait accord avec celles calculables à partir des  $pK$  de l'acide et des constantes de stabilité des complexes. Cela nous a incité à calculer les

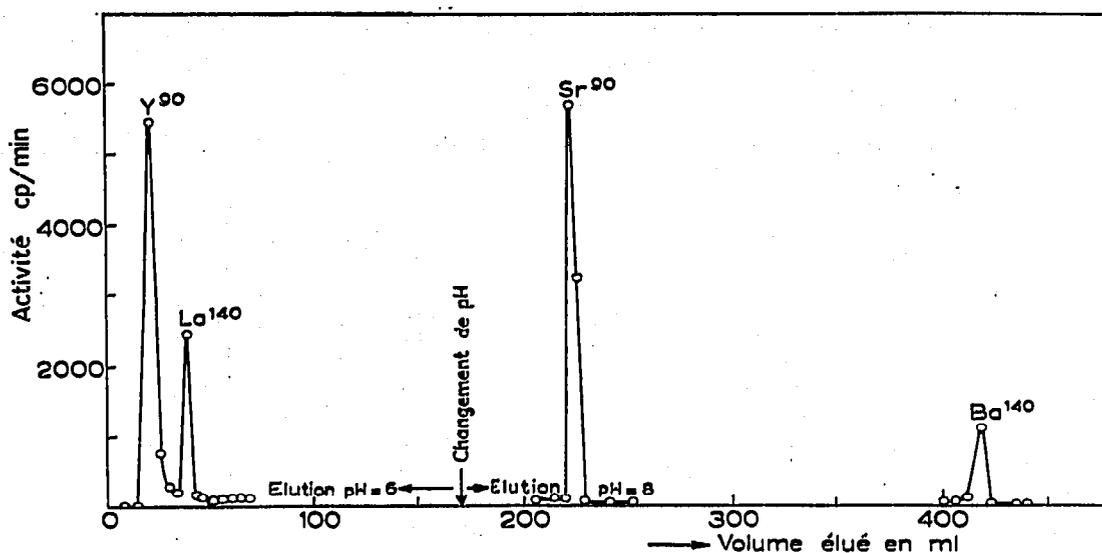


Fig. 1. Séparation chromatographique  $^{140}\text{Ba}$ - $^{90}\text{Sr}$  de fission et de leurs produits de filiation par l'EDTA.

courbes de  $K_d$  en fonction du pH pour les différents cations, de façon à pouvoir connaître a priori, de façon assez précise, le pH optimum pour une séparation donnée.

La Fig. 1 donne un exemple de séparation  $^{140}\text{Ba}$ - $^{90}\text{Sr}$  de fission sans entraîneur et de leurs produits de filiation respectifs  $^{140}\text{La}$  et  $^{90}\text{Y}$ .

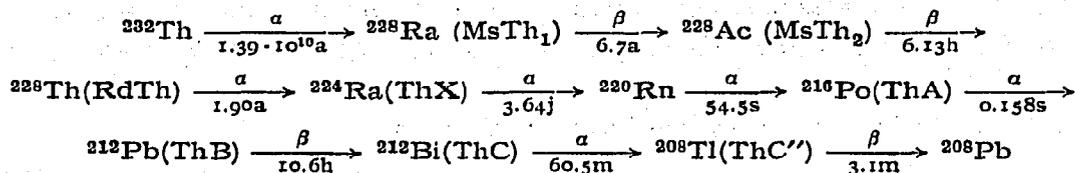
La colonne sous forme ammonique est d'abord lavée au moyen du mélange éluant à  $\text{pH} = 6$  jusqu'à équilibre; puis rincée avec  $50 \text{ ml}$  d'eau désionisée; la solution contenant Ba-Sr dans un minimum de volume à  $\text{pH} 3.7$ - $3.8$  est versée sur la colonne puis élue à  $\text{pH} = 6$ ; lorsque les deux premiers pics sont passés, on amène le pH de l'éluant vers 8.

Des essais en fonction du pH ont montré que les pH 6 et 8.5 fournissaient des séparations satisfaisantes dans des temps raisonnables.

### Préparation de $^{228}\text{Ra}$

En vue d'essayer une séparation plus complète de la famille des alcalino-terreux,

nous avons eu à préparer du radium. Nous nous sommes adressés à la famille du  $^{232}\text{Th}$  qui contient  $^{228}\text{Ra}$  ( $\text{MsTh}_1$ ) et  $^{224}\text{Ra}$  ( $\text{ThX}$ ).



Pour séparer  $^{228}\text{Ra}$  et  $^{224}\text{Ra}$  présents dans le nitrate de thorium, nous avons ajouté à la solution contenant 3 g de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  dans quelques ml d'eau acidulée par HCl pour chasser  $\text{HNO}_3$ , 0.05 g de  $\text{BaCl}_2$  dissous dans l'eau; le chlorure de baryum est précipité par addition de 5 à 6 fois son volume de HCl 12 N. Le précipité de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entraîne une grande partie de Ra et de ses produits de filiation. Le précipité est recueilli sur verre fritté puis dissous dans le minimum d'eau et la solution est versée sur colonne de Dowex 50 et éluée au moyen d'une solution d'EDTA 0.01 M amenée à  $\text{pH} = 9$  au moyen d'ammoniac. La vitesse d'élué est de 0.1 ml/cm<sup>2</sup>/min.

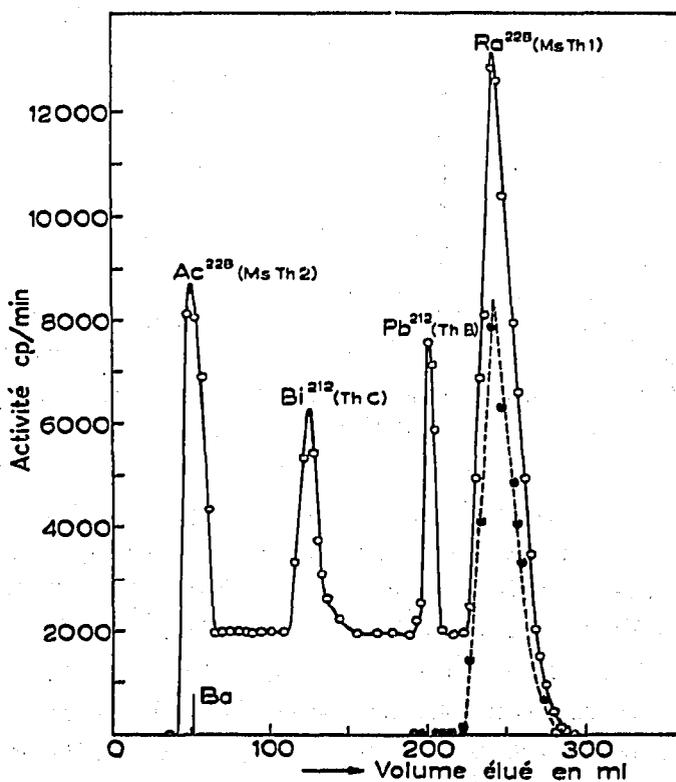


Fig. 2. Séparation chromatographique à l'EDTA de produits de filiation du  $^{232}\text{Th}$ .

La Fig. 2 montre le chromatogramme obtenu, mesuré directement après l'élué; la courbe en traits interrompus a été obtenue après 8 jours; tous les pics, à l'exception de celui du radium 228 ont disparu. La mesure des décroissances a permis de faire les attributions indiquées sur la figure. On voit de nouveau que les éléments s'éluent dans l'ordre des charges décroissantes. Le fond continu qui se marque entre le pic de

Ac et celui de Ra directement au sortir de la colonne provient des produits de filiation qui se forment à partir du  $^{224}\text{Ra}$  au cours de son parcours dans la colonne; il ne s'agit donc pas d'un manque de pouvoir de séparation de la colonne. Après 8 jours, toutes les vies courtes ont disparu et le pic restant est dû au  $^{228}\text{Ra}$ .

### Séparation Ca-Sr-Ba-Ra

Cette séparation a été réalisée sur une solution contenant des quantités traceurs de  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$  et  $^{228}\text{Ra}$ . La solution est amenée à  $\text{pH} = 3$  sur la colonne, éluée au complexon à  $\text{pH} = 7.4$  d'abord, puis à  $\text{pH} = 9$  après le strontium.

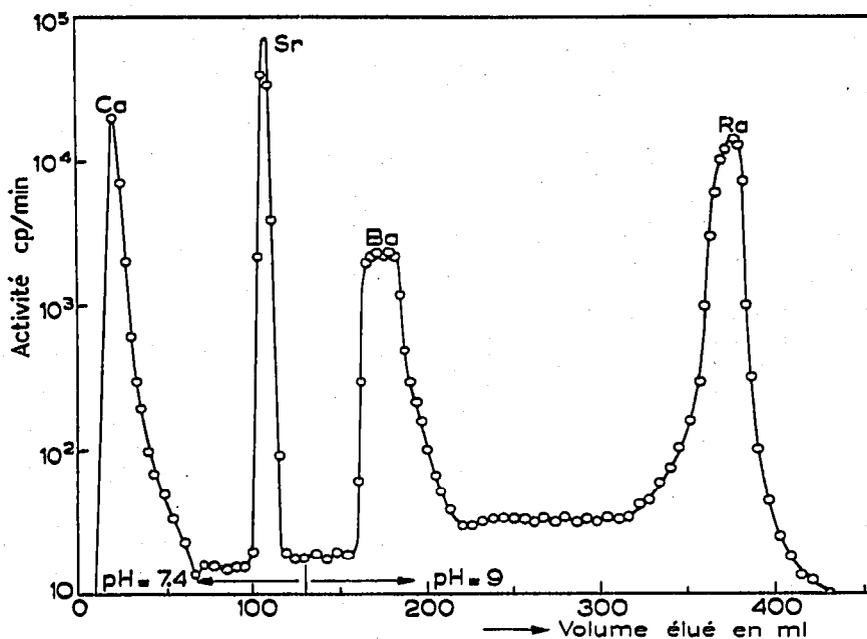


Fig. 3. Séparation chromatographique Ca-Sr-Ba-Ra à l'EDTA.

La Fig. 3 montre le chromatogramme 6 jours après l'élué au moment où les produits de filiation à vie courte ont disparu.

### REMERCIEMENT

Nous remercions l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires dont les subsides ont permis d'effectuer ces recherches.

### RÉSUMÉ

L'EDTA est un éluant possédant de nombreuses possibilités en chimie analytique. Les auteurs ont donné quelques résultats de séparation de radioisotopes carrier-free: séparation Ba-Sr-Y-La; préparation de  $^{228}\text{Ra}$  à partir de thorium; séparation Ca-Sr-Ba-Ra. Tous ces résultats ont été obtenus sur Dowex 50.

### SUMMARY

EDTA is an eluant with many possibilities for analytical chemistry. The authors present the results obtained in the separation of carrier-free radioisotopes: separation

of Ba-Sr-Y-La; preparation of  $^{228}\text{Ra}$  from thorium; separation of Ca-Sr-Ba-Ra. All the results were obtained with Dowex 50.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> F. J. WELCHER, *The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid*, Van Nostrand, New York, 1958.
- <sup>2</sup> O. SAMUELSON ET E. SJÖSTROM, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1908.
- <sup>3</sup> ING-MAO, *J. Chinese Chem. Soc.*, Sér. II, 2 (1955) 53.
- <sup>4</sup> V. K. IYA ET J. LORIERIS, *Compt. rend.*, 237 (1953) 1413.
- <sup>5</sup> G. A. WELFORD, J. FAST ET J. H. HARLEY, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 517.
- <sup>6</sup> T. TAKETATOU, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 76 (1955) 756.
- <sup>7</sup> M. HONDA, *Japan Analyst*, 4 (1955) 384.
- <sup>8</sup> F. W. MAYER ET E. C. FREILING, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5467.
- <sup>9</sup> R. C. VICKERY, *Nature*, 170 (1952) 665.
- <sup>10</sup> E. J. WHEELWRIGHT ET F. H. SPEDDING, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2529.  
F. H. SPEDDING, J. E. POWELL ET E. J. WHEELWRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 612.
- <sup>11</sup> J. LOIRIERS ET D. CORMINATI, *Compt. rend.*, 237 (1953) 1328.  
F. TROMBE ET J. LOIRIERS, *Compt. rend.*, 236 (1953) 1670.  
J. LOIRIERS, *Compt. rend.*, 240 (1955) 1538.
- <sup>12</sup> R. BOVY ET G. DUYCKAERTS, *Anal. Chim. Acta*, 11 (1954) 134.  
G. DUYCKAERTS ET J. FUGER, *Anal. Chim. Acta*, 14 (1956) 243.  
J. FUGER, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 5 (1958) 332.  
J. FUGER, *Rapport U.C.R.L.*, 3771, Contract No. W-7405-ing.-48 (1957).
- <sup>13</sup> J. FUGER, *Bull. soc. chim. Belges*, 66 (1957) 151.  
J. FUGER ET J. FOUARGE, *Conf. intern. sur les radioisotopes*, UNESCO/NS/RIC/52.  
G. DUYCKAERTS, *Symp. nat. sur les radioisotopes I.I.S.N.*, Bruxelles, 1955.

*J. Chromatog.*, 3 (1960) 58-62