

SÉPARATION DES LANTHANIDES ET DES ACTINIDES PAR L'ACIDE HYDROXYÉTHYLÈNEDIAMINOTRIACÉTIQUE

I. ÉTUDE DE L'EFFET DE SEL SUR L'EFFICACITÉ DE LA COLONNE

E. MERCINY ET G. DUYCKAERTS

Laboratoires de Chimie Analytique, Université de Liège (Belgique)

(Reçu le 21 septembre 1965)

INTRODUCTION

La qualité d'une séparation chromatographique sur résine échangeuse d'ions dépend essentiellement de deux grandeurs:

(a) *Le facteur de séparation*

Il est fonction des affinités relatives des ions pour la résine et surtout, dans le cas d'une élution avec un complexant, des constantes de stabilité des complexes formés.

(b) *L'efficacité de la colonne se traduisant dans la largeur des pics d'élution*

L'efficacité d'une colonne est régie par les phénomènes cinétiques suivants:

1. La réaction d'échange proprement dite, que les auteurs considèrent en général comme rapide^{1, 2}.

2. La diffusion des ions au travers de la couche de liquide stationnaire entourant les particules de résine: diffusion laminaire.

3. La diffusion des ions dans l'échangeur: diffusion particulaire.

GLUECKAUF³ a établi une formule permettant de chiffrer l'importance de ces différents facteurs:

$$\Delta = 1.64 r + \frac{K_D}{(K_D + \alpha)^2} \frac{0.124 r^2 F}{D_S} + \frac{K_D^2}{(K_D + \alpha)^2} \frac{0.266 r^2 F}{D_L (1 + 70 r F)} \quad (1)$$

Δ = hauteur équivalente à un plateau théorique.

r = rayon des particules (cm).

K_D = coefficient de distribution calculable par la formule:

$$K_D = \left(\frac{V_M}{V_L} - 1 \right) \alpha$$

α = rapport du volume libre (V_L) au volume total d'une colonne de résine.

V_M = volume d'élution correspondant au maximum d'un pic.

D_S = coefficient de diffusion particulaire ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$).

D_L = coefficient de diffusion laminaire ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$).

F = débit de la colonne ($\text{ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Signalons encore que dans la discussion et l'interprétation de ses résultats, FUGER⁴ a été conduit à admettre un quatrième facteur qui dépend de la vitesse de décomplexation et qui peut prendre une importance dominante pour certains complexes très stables.

Il nous a paru intéressant d'essayer d'améliorer l'efficacité de la colonne et nous avons choisi, pour cette étude, comme agent éluant, l'acide hydroxyéthylène-diaminotriacétique (HEDTA) et comme séparation celle d'un mélange de terres rares, ou d'actinides.

Cette note fournit les premiers résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

RAPPEL THÉORIQUE

Dans le cas de l'emploi d'un agent complexant H_nY , le coefficient de distribution entre la résine et la solution est donné par la formule suivante:

$$K_d = K_d^{\circ} \frac{1}{1 + \frac{[H_nY]_t}{\Theta K_c}} \quad (2)$$

K_d = rapport des concentrations $[Me]_{résine}/\Sigma[Me]_{sol}$.

K_d° = le coefficient de distribution en l'absence de complexant.

$(H_nY)_t$ = la concentration totale en complexant dans la phase liquide.

Θ = la fonction de distribution du complexant qui dépend du pH et des différents pK

$$\Theta = 1 + \frac{[H^+]^n}{K_1 K_2 K_n} + \frac{[H^+]^{n-1}}{K_2 \cdots K_n} + \cdots + \frac{[H^+]^2}{K_{n-1} K_n} + \frac{[H^+]}{K_n} \quad (3)$$

K_c = constante de dissociation du complexe.

Le nombre de plateaux d'une colonne, calculé à partir de la largeur du pic d'éluion, est donné par la formule suivante:

$$N = 8 \left(\frac{V_M}{\beta} \right)^2 \quad (4)$$

V_M = volume d'éluion correspondant au maximum du pic d'éluion.

β = largeur du pic à une hauteur correspondant à 1/e du maximum.

N = nombre de plateaux théoriques.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'acide hydroxyéthylènediaminotriacétique (HEDTA) est tribasique (P.M. = 278, $T_F = 159^{\circ}$); les constantes d'acidité ont été déterminées par CHABEREG ET MARTELL⁵:

$$pK_1 = 2.64 \quad pK_2 = 5.33 \quad pK_3 = 9.73.$$

Dans la Fig. 1, nous avons représenté $\log \Theta$, calculé d'après ces valeurs, en fonction du pH.

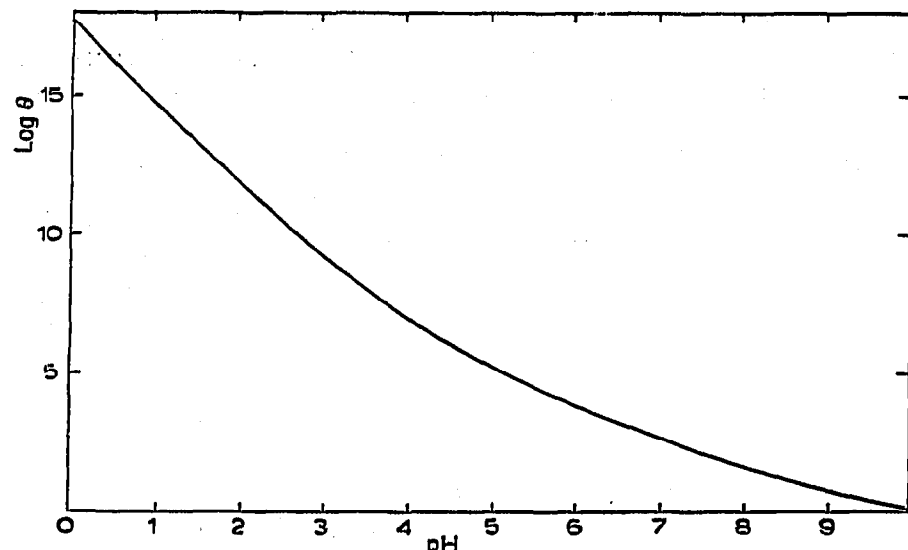


Fig. 1. Log Θ en fonction du pH pour l'acide hydroxyéthylènediaminotriacétique. $pK_1 = 2.64$; $pK_2 = 5.33$; $pK_3 = 9.73$.

La Fig. 2 reproduit les constantes de stabilité des complexes des terres rares en fonction du rayon ionique: ces valeurs ont été déterminées par SPEDDING *et al.*⁶ par potentiométrie, à la température de 25°, dans un milieu de force ionique égale à 0.1 (KCl).

La solubilité dans l'eau à 22° est de 4.4 % en poids (solution 0.16 molaire); la solubilité est très élevée à plus haute température.

La résine Dowex 50 X 8 (200-400 mesh) de pureté pour analyse que nous avons utilisée pour la majorité des essais, a subi le conditionnement suivant:

- (a) Élimination des grains de diamètre inférieur à 36 μ par sédimentation.
- (b) Élimination des grains de diamètre supérieur à 74 μ par tamisage.

(c) Purification par lavages successifs avec 10 volumes litres des solutions suivantes: HCl N, HCl 6 N, NaOH 2 N, EDTA $2.5 \cdot 10^{-2} M$ (pH = 4.2), eau désionisée.

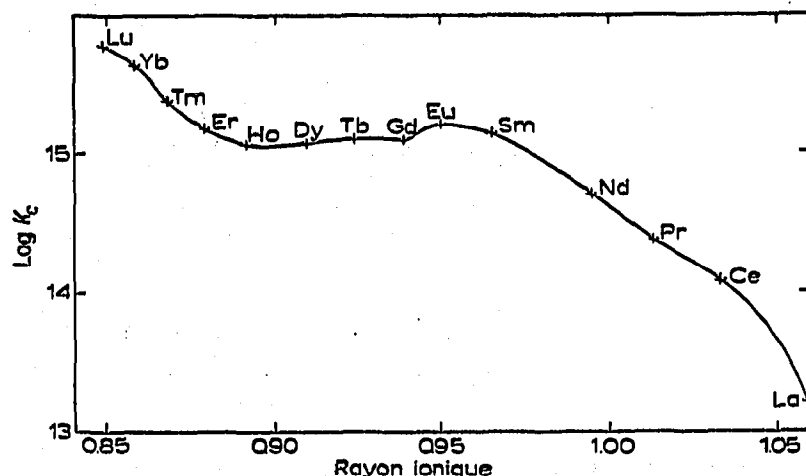


Fig. 2. Log K_c en fonction du rayon ionique pour l'acide HEDTA. La = 13.22; Ce = 14.08; Pr = 14.39; Nd = 14.71; Sm = 15.15; Eu = 15.21; Gd = 15.10; Tb = 15.10; Dy = 15.08; Ho = 15.06; Er = 15.17; Tm = 15.38; Yb = 15.64; Lu = 15.79.

(d) Séchage à poids constant (105–110°) et conservation dans un exsiccateur sous vide.

La colonne de chromatographie est thermostatée à 80° par circulation de benzène à l'ébullition. Sa section est de 1.09 cm² et sa hauteur de 33 cm.

Les expériences ont été effectuées au moyen de terres rares marquées; celles-ci ont été obtenues par irradiation de leur oxyde au réacteur B.R.1. (Mol) dans des ampoules en quartz. Les ampoules ont été ouvertes sous liquide afin d'éviter tout risque de contamination; les oxydes sont mis en solution dans HCl 0.1 N.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Il est à prévoir, d'après la formule (2) qu'en modifiant simultanément la concentration totale en complexant $[H_nY]_t$ et le pH de l'éluant c'est à dire Θ , il soit possible de maintenir inchangée la position d'un pic d'éluion: il suffit en effet de maintenir constant le rapport $[H_nY]_t/\Theta$.

Mais, on peut se demander si cette modification a une influence sur le nombre de plateaux théoriques de la colonne.

Deux expériences de ce genre ont été réalisées avec le thulium: l'une à pH = 3.3 et à une concentration en HEDTA de 10⁻² M, l'autre à pH = 2.9 et une concentration en complexant de 10⁻¹ M; de cette façon, le rapport $[H_3Y]_t/\Theta$ vaut dans les deux cas 10^{-10.5}.

Les autres conditions expérimentales de ces deux expériences sont consignées dans la légende de la Fig. 3. Il est à remarquer que pour avoir dans les deux expériences, une même concentration en ions sodium, nous avons dû, dans le cas de la solution 10⁻² M en HEDTA, ajouter une certaine quantité de NaCl (25.5 ml de NaCl N par litre de solution éluante).

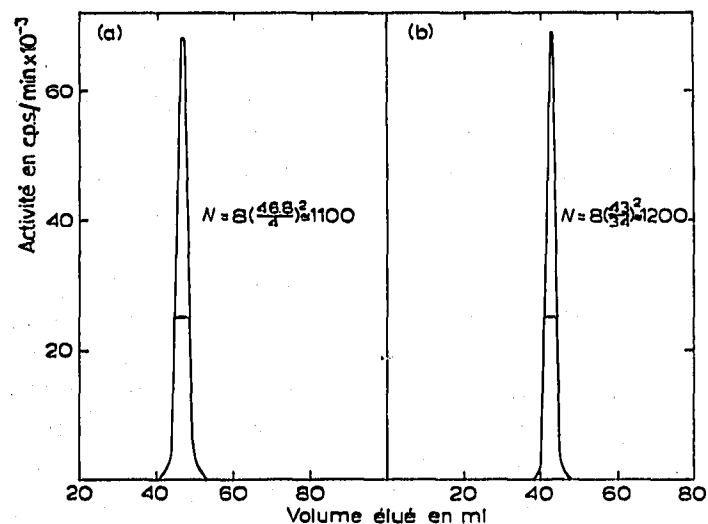


Fig. 3. Éluion de Tm sur résine Dowex 50 X8 (200–400 mesh). Colonne: 33.6 cm de hauteur; température, 80°. Vitesse d'éluion: 0.2 ml/min. V_L : 14 ml. Éluant: (a) HEDTA, 0.01 M; pH 3.3; concentration en Na⁺, 0.06 M; (b) HEDTA, 0.1 M; pH 2.9; concentration en Na⁺, 0.06 M.

Ainsi que le montrent les deux chromatogrammes de la Fig. 3, les positions des deux pics sont sensiblement les mêmes et le nombre de plateaux théoriques ne semble

pas affecté par ces modifications de pH et de concentration en HEDTA, pour autant toutefois, comme nous allons le voir, que la concentration en ions sodium soit maintenue constante. En effet, si nous comparons ces résultats à ceux de la Fig. 4 obtenus avec une solution éluante à $\text{pH} = 3.58$ et $[\text{HEDTA}]_t = 2.5 \cdot 10^{-2} M$ pour laquelle la

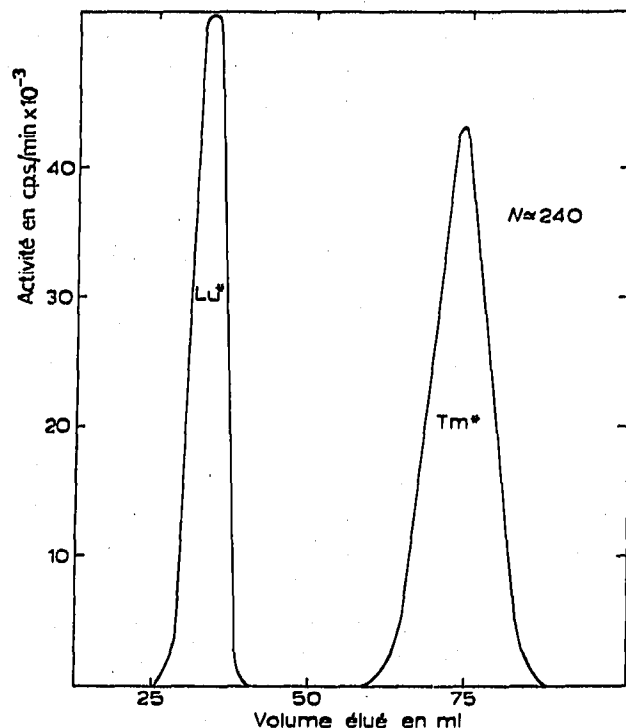


Fig. 4. Séparation Lu-Tm sur résine Dowex 50 X 8, 200-400 mesh. Colonne: 33 cm de hauteur de résine; 14.95 g; température, 80° . Vitesse d'éluion: 0.2 ml/min. V_L : 13 ml. Éluant: HEDTA, $2.5 \cdot 10^{-2} M$; pH 3.58.

concentration en Na^+ est beaucoup plus faible (les ions Na^+ proviennent de la quantité de NaOH nécessaire pour amener la solution de HEDTA au pH voulu), il apparaît clairement que le nombre de plateaux dans cette dernière expérience est considérablement plus faible. Toutes conditions égales, il semble donc que la concentration en ions sodium joue un rôle important dans l'efficacité de la colonne.

Étude de l'influence de la concentration en Na^+ sur l'efficacité de la colonne

Ces résultats nous ont amenés tout naturellement à étudier systématiquement l'influence de la concentration en Na^+ en maintenant constants tous les autres paramètres expérimentaux: ces conditions expérimentales sont renseignées dans la légende de la Fig. 5. Notons cependant, au préalable, que pour ne pas avoir un volume d'éluion trop important avec la dernière solution, nous avons augmenté, pour celle-ci, le pH de 3 à 3.5.

Il est à remarquer qu'une augmentation de la concentration en Na^+ se traduit non seulement par une diminution du volume éluant (V_M) mais encore par une augmentation considérable du nombre de plateaux théoriques qui passe de 320 à 2,300. Si la diminution de V_M , lorsque $[\text{Na}^+]$ augmente, s'explique tout naturellement par la loi d'action de masses, l'augmentation considérable de l'efficacité de la colonne est assez inattendue; en effet, d'après la formule de GLUECKAUF (I), on doit s'attendre à

une influence du K_D sur la hauteur du plateau théorique; ainsi, si l'on se trouve dans la région du phénomène contrôlé en ordre principal par la diffusion particulaire, on doit trouver, en première approximation, une augmentation du nombre de plateaux proportionnelle au K_D .

Il en résulte que l'accroissement du nombre de plateaux avec la concentration en ions Na^+ est encore plus important que celui qui ressort des valeurs calculées et indiquées sur la Fig. 5 puisque celles-ci devraient encore être corrigées pour tenir compte des variations du K_D .

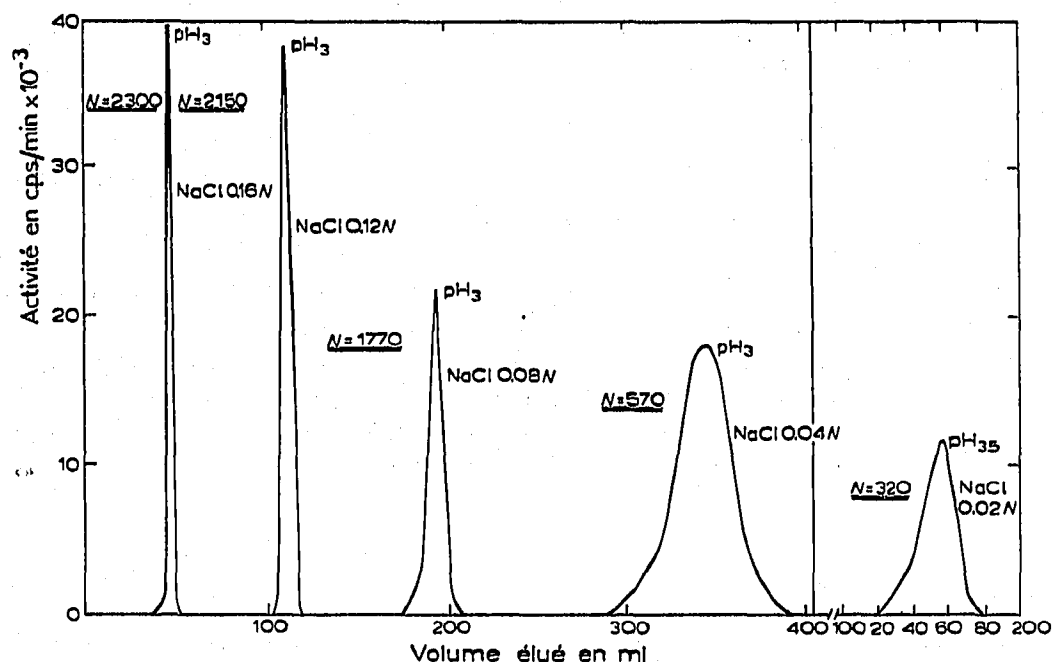


Fig. 5. Influence de la concentration en Na^+ sur la cinétique d'échange. Colonne: 33 cm de résine Dowex 50 X 8, 400 mesh; section, 1,09 cm^2 . Vitesse d'élution: 0,2 ml/min. V_L : 13 ml. Éluant: HEDTA, 10^{-2} M. Isotope: Tm.

Influence de la nature du cation

Pour arriver à comprendre ce phénomène, il était indiqué d'examiner l'influence de la nature de l'ion et, à cet effet, nous avons fait une série d'expériences comparatives avec les ions monovalents suivants: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ .

Ces expériences ont été effectuées dans les conditions suivantes:

Résine Dowex 50 X 8, 200-400 mesh préparée sous forme lithique, sodique etc., suivant que l'éluant contient le chlorure de lithium ou de sodium etc. La résine a été conditionnée avec un volume d'éluant égal à 10 fois le volume libre puis lavée à l'eau désionisée jusqu'à réaction négative de l'éluant au nitrate d'argent.

La température de travail est de 80° , le volume de résine de 30 ml et la vitesse d'élution de 0,2 ml/min. L'isotope utilisé est le Tm.

La solution éluante est 0,01 M en HEDTA et 0,1 M en chlorure du cation expérimenté.

Le pH de la solution éluante était de 3.

Dans ces conditions, nous avons trouvé les nombres de plateaux suivants: LiCl : $N = 900$ plateaux; NaCl : $N = 1,200$ plateaux; KCl : $N = 1,600$ plateaux.

Il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs constantes dans le cas de NH_4Cl ;

le mélange éluant maintenu à 80° accuse une perte continuelle en NH_3 entraînant une diminution progressive du pH.

Dans le cas du nitrate d'argent, on a observé une réaction de réduction du AgNO_3 par le groupement alcoolique du HEDTA.

En conclusion, on peut dire que l'effet de sel qui se marque sur l'efficacité de la colonne augmente lorsque le rayon ionique hydraté du cation diminue.

Influence de la nature de l'anion du sel

Par contre, la nature de l'anion ne semble jouer aucun rôle: des expériences effectuées successivement avec KCl , KNO_3 , KClO_4 , KBr fournissent des résultats identiques du point de vue du nombre de plateaux.

Influence du degré de réticulation de la résine

Il était intéressant de voir si l'effet de sel était influencé par le degré de réticulation de la résine utilisée: à cet effet, des expériences similaires ont été faites successivement avec des résines Dowex 50 calibrées (200-400 mesh) X2, X4, X8, X12.

Pour chaque résine, nous avons effectué deux expériences dans des conditions identiques de concentration en HEDTA, de température, de vitesse d'éluion, l'une sans addition de KCl et l'autre avec du KCl 0.1 M; les pH dans les deux expériences étaient différents de façon à obtenir le pic à la même place et éliminer ainsi l'influence du K_D sur le nombre de plateaux. Les résultats trouvés sont rassemblés dans le Tableau I.

TABLEAU I

NOMBRE DE PLATEAUX THÉORIQUES

Dowex 50	X 2	X 4	X 8	X 12
Sans KCl				
supplémentaire	220	100	70	30
Avec KCl 0.1 M	3,400	1,500	1,100	460
Rapport	15.5	15	15.7	15.3

Remarquons d'abord que dans les expériences avec ou sans KCl , le nombre de plateaux diminue lorsque le degré de réticulation de la résine augmente; comme l'augmentation du degré de réticulation entraîne une diminution du coefficient de diffusion particulière D_s , il semble que dans les conditions expérimentales que nous avons adoptées, la cinétique globale soit régie essentiellement par la diffusion particulière (second terme de la formule de GLUECKAUF).

Par ailleurs, il est intéressant de constater que l'effet de sel est quantitativement le même quel que soit le degré de réticulation de la résine utilisée.

Influence de la granulométrie de la résine

Enfin, l'on sait par la formule de GLUECKAUF, que la hauteur équivalente à un plateau théorique augmente fortement avec le diamètre des grains de résine et il était dès lors indiqué de se rendre compte de l'effet de sel avec des résines de granulométries différentes.

Les expériences ont été effectuées avec des résines calibrées de 50-100 mesh, 100-200 mesh, 200-400 mesh, > 400 mesh.

Comme dans le paragraphe précédent, les essais ont été faits dans des conditions identiques, avec ou sans KCl et à des pH légèrement différents pour obtenir des V_M identiques. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau II.

TABLEAU II
NOMBRE DE PLATEAUX THÉORIQUES

<i>Dowex 50 X 8</i>	50-100 <i>mesh</i>	100-200 <i>mesh</i>	200-400 <i>mesh</i>	> 400 <i>mesh</i>
Sans KCl supplémentaire	30	55	65	80
Avec KCl 0.1 M	150	540	970	1,300
Rapport	5	10	15	16

Ici encore on observe dans les expériences sans KCl comme dans celles avec KCl que le nombre de plateaux augmente lorsque la granulométrie diminue (en accord avec la théorie de GLUECKAUF) mais, contrairement aux résultats trouvés pour le degré de réticulation, on peut voir que la granulométrie joue un rôle beaucoup plus important dans le cas des expériences avec addition de KCl.

CONCLUSIONS

Les conclusions que nous pouvons tirer dès à présent de cette étude qui se poursuit, sont essentiellement d'ordres qualitatifs et pratiques; en effet, la justification quantitative du phénomène observé nous paraît à l'heure actuelle encore difficile: tout au plus, pouvons-nous constater que dans nos conditions expérimentales, le phénomène cinétique lent qui paraît dominer et fixer le nombre de plateaux est la diffusion particulaire.

Dans ces conditions, on peut imaginer que la vitesse d'établissement de l'équilibre de distribution qui fixe en partie le nombre de plateaux, doit augmenter:

- (1) avec la diminution du degré de réticulation;
- (2) avec la diminution de la granulométrie;
- (3) avec la diminution du rayon ionique hydraté des ions (Li^+ , Na^+ , K^+);
- (4) avec l'augmentation de la concentration en ions (Li^+ , Na^+ , K^+) dans la solution. Cette dernière augmenterait la vitesse de diffusion.

Du point de vue pratique, on peut dire que, tout au moins dans le cas des séparations en doses traceurs, il est avantageux de substituer une partie importante du complexant par un sel comme KCl sans pour autant diminuer l'efficacité de la colonne.

Nous voulons illustrer cette conclusion au moyen de deux séparations représentées dans les Figs. 6 et 7.

La Fig. 6 concerne la séparation de douze terres rares au cours d'une seule élution au moyen d'une solution de HEDTA 0.01 M contenant du KCl $1.5 \cdot 10^{-1}$ M.

Signalons encore pour terminer la différence entre les facteurs de séparation que

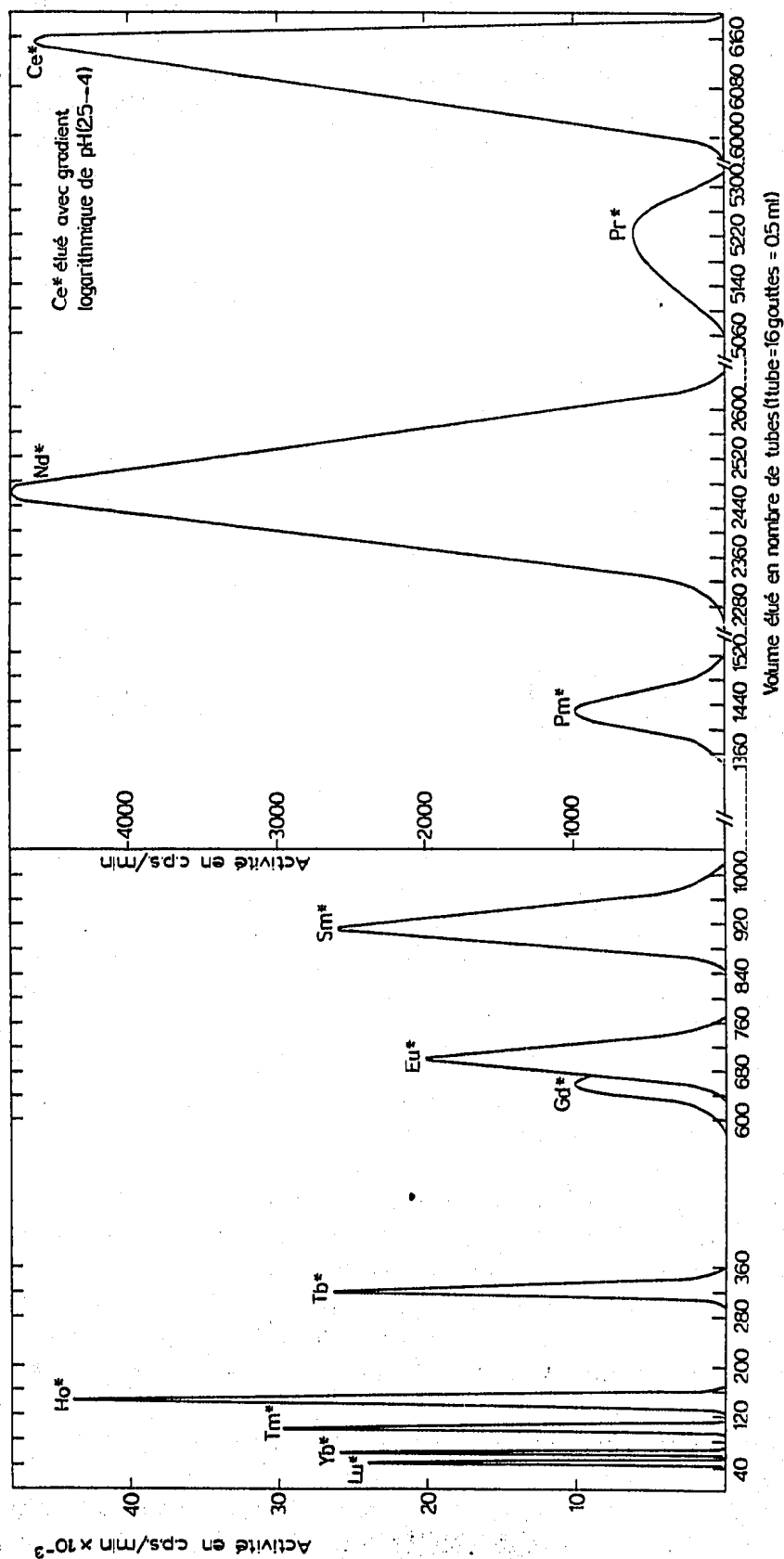


Fig. 6. Séparation de douze terres rares. Colonne: 30 cm de hauteur de résine Dowex 50 X 8, 200-400 mesh; section, 1.09 cm². Vitesse d'éluion: 0.30 ml/min. V_L: 12 ml. Éluant: HEDTA 10⁻² M; pH 2.5; température, 80°; concentration en KCl, 1.5 · 10⁻¹ M. Identification des lanthanides au spectromètre RIDL 400 Canaux. Comptage Gd-Eu au spectromètre RIDL 400 Canaux.

nous obtenons expérimentalement et ceux que l'on peut prévoir à partir des valeurs de K_c données par SPEDDING *et al.*⁶ (Fig. 2).

Les valeurs des facteurs de séparation des lanthanides étudiés, par rapport au praseodyme pris comme référence, sont comparées sur la Fig. 8.

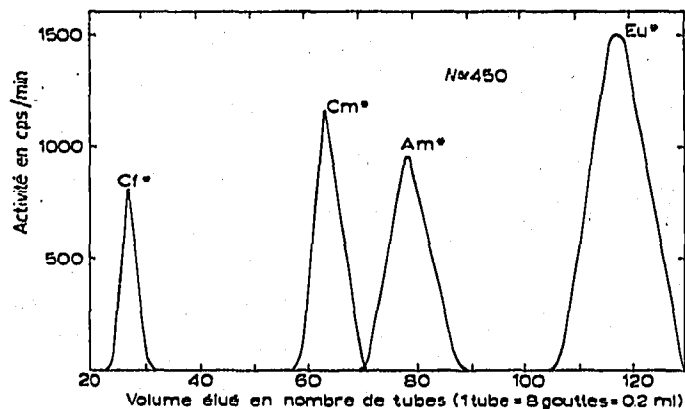


Fig. 7. Séparation de trois actinides et d'un lanthanide. Colonne: 14 cm de hauteur de résine Dowex 50 X 8, 200-400 mesh; section, 0.12 cm². Vitesse d'élution: 0.5 ml/min. V_L : 0.7 ml. Éluant: HEDTA 10^{-2} M; pH 2.4; température, 80°, concentration en KCl, $1.5 \cdot 10^{-1}$ M.

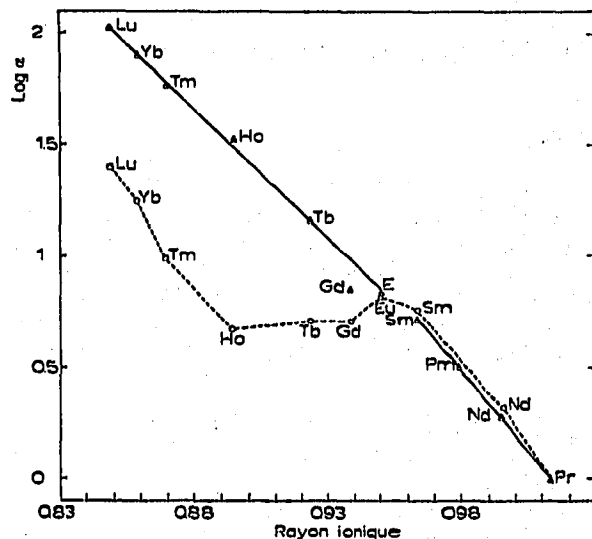


Fig. 8. Comparaison des valeurs des facteurs de séparation des lanthanides. Δ = Valeurs expérimentales; \circ = valeurs calculées après les K_c donnés par SPEDDING *et al.*⁶.

La Fig. 7 a trait à la séparation de trois actinides et d'un lanthanide sur une colonne de 14 cm de hauteur et de 4 mm de diamètre; les conditions expérimentales sont renseignées dans la légende.

On voit à nouveau les résultats excellents que l'on peut obtenir même avec une solution diluée de HEDTA (0.01 M) à condition d'ajouter une concentration suffisante en sel (KCl $1.5 \cdot 10^{-1}$ M).

REMERCIEMENTS

Il nous est agréable de remercier ici l'I.I.S.N. pour les subsides accordés qui nous ont permis de mener à bien ces recherches.

RÉSUMÉ

Dans le but d'améliorer la qualité d'une séparation chromatographique sur résine d'échangeurs d'ions, nous avons étudié l'influence sur la cinétique d'échange de différents sels (LiCl, NaCl, KCl) et de résines de granulométrie et de cross-linking différents.

Les expériences d'élution ont été réalisées avec l'acide hydroxyéthylènediamino-triacétique (HEDTA) et un mélange de terres rares marquées.

SUMMARY

With the aim of improving chromatographic separation on ion-exchange resins, we have studied the influence on the kinetics of exchange of different salts (LiCl, NaCl, KCl) and of resins of different grain size and cross-linking.

The experiments were carried out with hydroxyethylenediaminetriacetic acid (HEDTA) and a mixture of labelled rare earths.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. E. BOYD, A. W. ADAMSON ET L. S. MYERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2837.
- 2 H. C. THOMAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1664.
- 3 E. GLUECKAUF, *A.E.R.E. C/R* 1356 (1957).
- 4 J. FUGER, *Thèse de doctorat*, Université de Liège, 1959.
- 5 S. CHABEREK, JR., ET A. E. MARTELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1477.
- 6 F. H. SPEDDING, J. E. POWELL, ET E. J. WHEELWRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 34.
- 7 E. GLUECKAUF ET J. J. COATES, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1315.

J. Chromatog., 22 (1966) 164-174