

SÉPARATION DE L'AMÉRICIUM ET DU CURIUM SUR ÉCHANGEUR D'IONS PAR L'ACIDE HYDROXYÉTHYLÈNEDIAMINOTRIACÉTIQUE

III. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN L'ACIDE HYDROXYÉTHYLÈNEDIAMINOTRIACÉTIQUE SUR LE FACTEUR DE SÉPARATION ET SUR L'EFFICACITÉ DE LA COLONNE

C. SCHOUMACHER, E. MERCINY ET G. DUYCKAERTS

Laboratoires de Chimie Analytique, Université de Liège (Belgique)

(Reçu le 1 juillet 1967)

INTRODUCTION

Des recherches antérieures¹ ont mis en évidence l'existence d'anomalies lors de l'élution, sur échangeur d'ions, des éléments Eu^{3+} , Am^{3+} et Cm^{3+} ; ces anomalies sont apparues dans un petit domaine de pH, lorsque l'élution est effectuée avec une solution contenant l'agent complexant (acide hydroxyéthylènediaminotriacétique, HEDTA) et du chlorure de potassium aux concentrations $10^{-2} M$ et $0.15 M$ respectivement, et elles se traduisent par des variations inattendues du coefficient de partage, du nombre de plateaux théoriques équivalents et du facteur de séparation, dans la zone étroite de pH comprise entre 2.65 et 2.90 environ.

Il nous a paru intéressant d'examiner ce comportement en utilisant des concentrations différentes en agent complexant: des essais d'élution ont été effectués sur le couple Am^{3+} et Cm^{3+} avec des concentrations en HEDTA allant de $10^{-2} M$ à $10^{-1} M$ et nous avons exploré la région de pH comprise entre 2.5 et 3.

RAPPEL THÉORIQUE

L'application^{1, 2} de la loi d'action des masses à l'équilibre d'échange d'un cation trivalent Me^{3+} entre la résine potassique et la solution permet d'écrire la relation suivante:

$$K_d = \mathcal{K} \frac{[\text{K}^+]_R^3}{[\text{K}^+]_S^3} \frac{1}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{Y}]_t}{K_c \theta}\right)} \quad (1)$$

K_d = coefficient de partage du métal entre les deux phases.

$\mathcal{K} = \frac{[\text{Me}^{3+}]_R [\text{K}^+]_S^3}{[\text{Me}^{3+}]_S [\text{K}^+]_R^3}$ = constante d'équilibre de la réaction d'échange.

$[\text{K}^+]_S$, $[\text{K}^+]_R$ = concentration en K^+ dans la solution et dans la résine.

$[\text{Me}^{3+}]_S$, $[\text{Me}^{3+}]_R$ = concentration en Me^{3+} dans la solution et dans la résine.

$[\text{H}_3\text{Y}]_t$ = concentration analytique en HEDTA dans la solution.

$K_c = \frac{[\text{Me}^{3+}] [\text{Y}^{3-}]}{[\text{MeY}]} =$ constante de dissociation du complexe.

$\theta = 1 + [\text{H}^+]^3/10^{-17.7} + [\text{H}^+]^2/10^{-15.06} + [\text{H}^+]/10^{-9.73} =$ fonction de distribution du complexant.

Dans le domaine de pH compris entre 2.5 et 3.0 que nous avons exploré et pour le cas d'un cation Me^{3+} en dose traceur, comme Am^{3+} et Cm^{3+} , nous pouvons écrire pratiquement^{1,2} la relation suivante, en groupant dans une même constante C les valeurs des paramètres \mathcal{K} , $[\text{K}^+]_R$ et K_c qui sont pratiquement constants dans nos conditions expérimentales:

$$\log_{10} K_d = \log_{10} C + \log_{10} \theta - 3 \log_{10} [\text{K}^+]_S - \log_{10} [\text{H}_3\text{Y}]_t \quad (2)$$

Par ailleurs, les essais de chromatographie par élution^{3,4} permettent de déterminer:

$$K_d = \left(\frac{V_M}{V_L} - 1 \right) \frac{V_L}{m_t} \quad (3)$$

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

$$\alpha_B^A = \frac{(K_d)_A}{(K_d)_B} = \frac{(V_M)_A - V_L}{(V_M)_B - V_L} \quad (5)$$

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

V_L = volume libre de la colonne de résine.

m_t = poids de résine sèche dans la colonne.

N = nombre de plateaux théoriques équivalents.

β = largeur d'un pic à une hauteur égale au 1/e ème de sa hauteur.

α_B^A = facteur de séparation entre deux ions A et B élués.

BUT DE LA RECHERCHE

La validité de la relation (2), en ce qui concerne l'influence du pH impliqué dans le terme $\log_{10} \theta$, a été vérifiée expérimentalement¹ avec l'éluant contenant HEDTA et KCl aux concentrations respectives 10^{-2} M et 0.15 M, pour des valeurs du pH inférieures à 2.65 environ, valeur à partir de laquelle apparaissent des irrégularités concernant la variation de K_d , N et α avec le pH, comme cela ressort de l'examen des Figs. 1-3 (courbes en traits interrompus).

Pour étudier l'influence de la concentration en HEDTA sur les phénomènes mis en évidence par MERCINY ET DU YCKAERTS¹, et se retrouver néanmoins dans des conditions favorables de mesures, il est indispensable de modifier simultanément la concentration $[\text{K}^+]_S$ de façon à maintenir la valeur de K_d pratiquement constante.

Si la relation (2) est valable en ce qui concerne les influences de $[\text{K}^+]_S$ et $[\text{H}_3\text{Y}]_t$, les couples de concentrations à utiliser sont celles données au Tableau I.

TABLEAU I

COUPLES DE CONCENTRATIONS UTILISÉES D'APRÈS CALCUL SUIVANT LA FORMULE (2)

$[\text{H}_3\text{Y}]_t$ (moles/l)	$[\text{K}^+]_S$ (ion g/l)
10^{-2}	0.1500
$5 \cdot 10^{-2}$	0.0877
10^{-1}	0.0696

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Résine

Dowex 50 X8 (200–400 mesh), mise sous forme potassique.

Solution éluante

Eau désionisée. HEDTA: purum, $M = 278$, Fluka A.G. KCl: cristallisé, pour analyse, E. Merck A.G. Les couples de concentrations sont ceux repris au Tableau I.

pH-mètre

Marque Beckman, type Expanded Scale, permettant des lectures de pH à 0.005 unités près. L'étalonnage est effectué au moyen du tampon au biphthalate potassique ($\text{pH} = 4.010 \pm 0.005$ à 25°).

Isotopes utilisés

Solution chlorhydrique à pH 2.

TABLEAU II

CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES DES ISOTOPES UTILISÉS

<i>Isotope</i>	<i>Période (années)</i>	<i>Énergie du rayonnement (MeV)</i>
$^{241}_{95}\text{Am}$	462	α : 5.47; 5.54 γ : 0.059; 0.026
$^{244}_{96}\text{Cm}$	18.4	α : 5.79; 5.75; 5.65

Comptages

Américium (γ). Compteur à scintillations NaI(Tl); marque Baird Atomic, University Series; haute tension 1400 V, seuil 4 keV.

Curium (α). Compteur à photomultiplicateur; marque Tracerlab, échelle I.D.L.; haute tension 1300 V, discrimination 19 V.

La méthode de comptage α par scintillation liquide a été mise au point par DREZE⁵.

Caractéristiques d'éluion

Hauteur de colonne: voir Tableaux III–VI.

Section de colonne: 1.09 cm².

Température d'essai: 80°.

Vitesse d'éluion: 0.4 ml/min \times cm².

La préparation et le conditionnement de la résine et de la colonne ainsi que les essais d'éluion sont effectués suivant le mode opératoire déjà décrit^{1,2}.

L'ajustement du pH de l'éluant 10^{-2} M en HEDTA et 0.15 M en KCl est réalisé par addition de quelques gouttes de solution concentrée de KOH, ce qui ne modifie $[\text{K}^+]_s$ que de façon négligeable¹.

Pour les éluants $5 \cdot 10^{-2} M$ et $10^{-1} M$ en HEDTA, le pH est ajusté par addition de quantités connues de solution titrée de KOH, avant de réaliser $[K^+]_s$ désiré en complétant par addition de KCl.

L'activité de l'éluat est mesurée dans les flacons collecteurs sur des fractions de 32 gouttes de liquide recueilli.

RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Les résultats des essais sont groupés dans les Tableaux III–VI, qui reprennent les principaux renseignements fournis par les expériences, c'est-à-dire, la position des pics (V_M), le coefficient de partage (K_d), le nombre de plateaux (N) et le facteur de séparation (α).

TABLEAU III

EXPÉRIENCE AVEC ÉLUANT: HEDTA = $10^{-2} M$, KCl = $0.15 M$
Colonne: hauteur 29.5 cm; $V_L = 10.8$ ml; poids de résine: 17.15 g.

	pH 2.8	pH 2.8 (réf. 1)
Am V_M (ml)	214	211
K_d	11.8	11.9
$\log_{10} K_d$	1.07	1.07
N	2370	2600
Cm V_M (ml)	186	182
K_d	10.4	10.2
$\log_{10} K_d$	1.02	1.01
N	180	170
α_{Cm}^{Am}	1.14	1.17

TABLEAU IV

EXPÉRIENCES AVEC ÉLUANT: HEDTA = $10^{-1} M$, $[K^+]_s = 0.0696$ ion g/l
Colonne: hauteur 37.4 cm; $V_L = 13.8$ ml; poids de résine: 21.80 g.

	pH 2.8	pH 2.8
Am V_M (ml)	107	109
K_d	4.27	4.36
$\log_{10} K_d$	0.630	0.639
N	375	390
Cm V_M (ml)		90
K_d		3.48
$\log_{10} K_d$		0.542
N		420
α_{Cm}^{Am}		1.25

Le Tableau III concerne une élution réalisée à pH 2.8 avec le même éluant que celui utilisé dans les travaux précédents¹ et il montre la concordance des résultats.

Le Tableau IV concerne des éluations réalisées à pH 2.8 avec l'éluant $[HEDTA]_t = 10^{-1} M$ et $[K^+]_s = 0.0696$ ion g/l, et il montre la reproductibilité des résultats.

Les Tableaux V et VI concernent des éluions réalisées avec l'éluant $[\text{HEDTA}]_t = 5 \cdot 10^{-2} M$ et $[\text{K}^+]_s = 0.0877$ ion g/l pour diverses valeurs du pH.

Les données résumées au Tableau VI sont portées en graphiques (Figs. 1-3) et comparées aux résultats obtenus par MERCINY ET DUYSKAERTS¹.

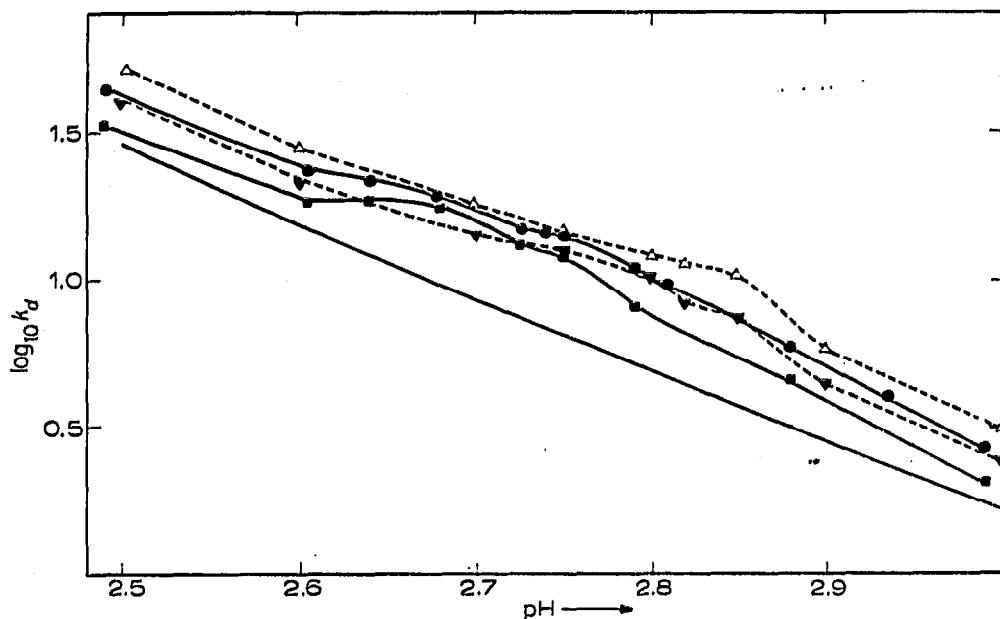


Fig. 1. Évolution de $\log_{10} K_d$ en fonction du pH et de $[\text{HEDTA}]_t$. $[\text{HEDTA}]_t = 10^{-2} M$, $[\text{KCl}]_s = 0.15 M$; (Δ) Am; (∇) Cm. $[\text{HEDTA}]_t = 5 \cdot 10^{-2} M$, $[\text{K}^+]_s = 0.0877$ ion g/l; (\bullet) Am; (\blacksquare) Cm. (—) $\log_{10} \theta$.

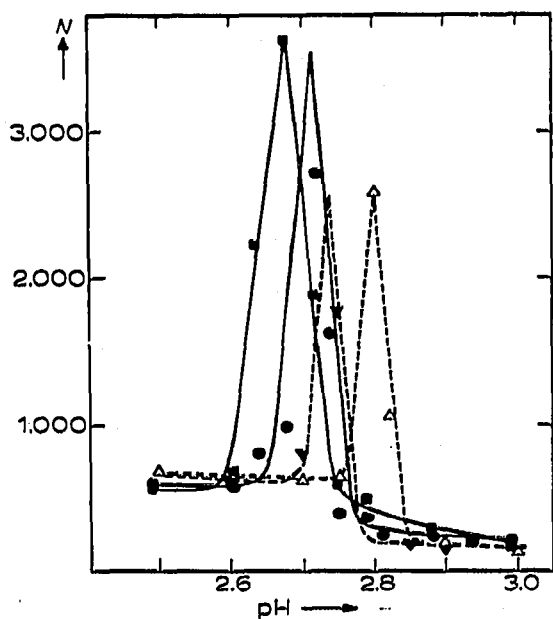


Fig. 2. Évolution du nombre de plateaux en fonction du pH et de $[\text{HEDTA}]_t$. $[\text{HEDTA}]_t = 10^{-2} M$, $[\text{KCl}] = 0.15 M$; (Δ) Am; (∇) Cm. $[\text{HEDTA}]_t = 5 \cdot 10^{-2} M$, $[\text{K}^+]_s = 0.0877$ ion g/l; (\bullet) Am; (\blacksquare) Cm.

TABLEAU V

EXPÉRIENCES AVEC ÉLUANT: HEDTA = $5 \cdot 10^{-2} M$, $[K^+]_s = 0.0877$ ion g/l
 Colonne: hauteur 32.9 cm; $V_L = 12.0$ ml; poids de résine: 18.95 g.

	pH		
	2.740	2.810	2.935
Am V_M (ml)	285	180	87.2
K_d	14.40	9.55	3.96
$\log_{10} K_d$	1.158	0.980	0.598
N	1620	250	200

TABLEAU VI

EXPÉRIENCES AVEC ÉLUANT: HEDTA $5 \cdot 10^{-2} M$, $[K^+]_s = 0.0877$ ion g/l
 Colonne: hauteur 34.7 cm; $V_L = 12.7$ ml; poids de résine: 20.05 g.

	pH									
	2.490	2.605	2.640	2.680	2.725	2.750	2.790	2.880	2.990	
Am V_M (ml)	879	485	452	403	317	307	238	135	67.5	
K_d	43.20	22.97	21.40	18.99	14.81	14.31	10.95	5.95	2.66	
$\log_{10} K_d$	1.635	1.361	1.330	1.279	1.171	1.141	1.039	0.775	0.425	
N	600	590	800	980	2720	400	380	250	200	
Cm V_M (ml)	684	385	389	368	277	263	178	105	54.5	
K_d	32.66	18.10	18.29	17.28	12.85	12.15	8.04	4.49	2.03	
$\log_{10} K_d$	1.514	1.258	1.262	1.238	1.109	1.075	0.905	0.652	0.308	
N	570	680	2240	3630	1910	595	510	300	180	
α_{Cm}^{Am}	1.29	1.27	1.17	1.10	1.15	1.18	1.36	1.32	1.30	

TABLEAU VII

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS À pH PROCHE DE 2.8 AVEC LES TROIS COMPOSITIONS D'ÉLUANT

	$[H_3Y]_t = 10^{-2} M$ $[K^+]_s = 0.15$ ion g/l		$[H_3Y]_t = 5 \cdot 10^{-2} M$ $[K^+]_s = 0.0877$ ion g/l		$[H_3Y]_t = 10^{-1} M$ $[K^+]_s = 0.0696$ ion g/l	
	pH 2.8	pH 2.8	pH 2.790	pH 2.810	pH 2.8	pH 2.8
Am V_L (ml)	214	211	238	180	107	109
K_d	11.8	11.9	10.95	9.55	4.27	4.36
$\log_{10} K_d$	1.07	1.07	1.039	0.980	0.630	0.639
N	2370	2600	380	250	375	390
Cm V_L (ml)	186	182	178			90
K_d	10.4	10.2	8.04			3.48
$\log_{10} K_d$	1.02	1.01	0.905			0.542
N	180	170	510			420
α_{Cm}^{Am}	1.14	1.17	1.36			1.25

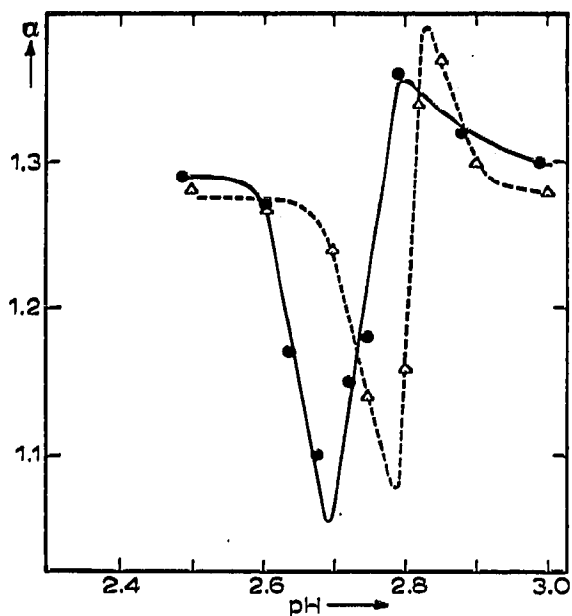


Fig. 3. Évolution du facteur de séparation en fonction du pH et de $[HEDTA]_t$. $[HEDTA]_t = 10^{-2} M$, $[KCl] = 0.15 M$ (Δ). $[HEDTA]_t = 5 \cdot 10^{-2} M$, $[K^+]_s = 0.0877$ ion g/l (\bullet).

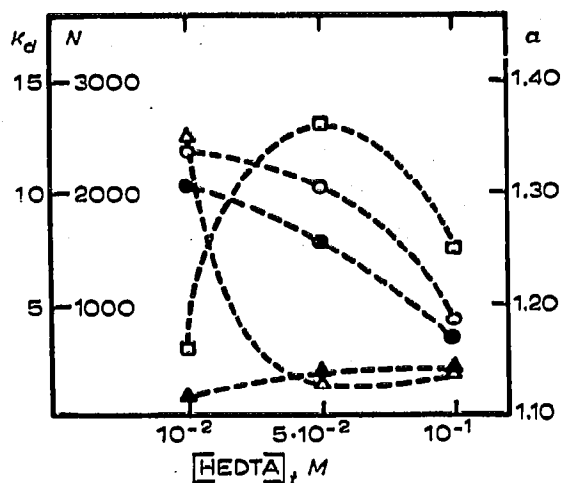


Fig. 4. Evolution de K_d , N et α en fonction de $[HEDTA]_t$, à pH 2.8. $[HEDTA]_t = 10^{-2} M$, $[KCl] = 0.15 M$; $[HEDTA]_t = 5 \cdot 10^{-2} M$, $[K^+]_s = 0.0877$ ion g/l; $[HEDTA]_t = 10^{-1} M$, $[K^+]_s = 0.0696$ ion g/l. (\circ) $K_d(Am^{3+})$; (\bullet) $K_d(Cm^{3+})$; (Δ) $N(Am^{3+})$; (\blacktriangle) $N(Cm^{3+})$; (\square) α_{Am}^{III} .

Le Tableau VII compare, à pH proche de 2.8, les résultats obtenus pour les trois compositions d'éluant employées, et ces données, ainsi que des valeurs interpolées à l'aide des graphiques précédents, ont été utilisées pour établir la Fig. 4 qui montre l'allure de la variation, en fonction de $[H_3Y]_t$ et à pH 2.8, de K_d et N pour Am^{3+} et Cm^{3+} et du facteur de séparation α .

L'examen des Figs. 1-3 montre que, à partir de pH 2.6 environ, apparaît une zone d'anomalies où, pour K_d , N et α se manifestent des phénomènes comparables à ceux mis en évidence par MERCINY ET DUYNKAERTS¹.

Les valeurs de K_d , calculées d'après la relation (2), sont trop faibles et, par comparaison avec les valeurs expérimentales, entachées d'une erreur relative par défaut pouvant atteindre 35 %.

Le nombre de plateaux théoriques, dans la zone anormale, monte rapidement à des valeurs environ sept fois plus élevées qu'en zone normale et le facteur de séparation subit des écarts nets de part et d'autre de la valeur obtenue à pH 2.5.

Quelques différences apparaissent cependant entre les résultats obtenus avec les éluants $10^{-2} M$ ou $5 \cdot 10^{-2} M$ en HEDTA. La zone d'anomalie est déplacée, dans le second cas, d'un dixième d'unité environ vers des pH plus acides et cet écart, constaté pour K_d , N et α , semble significatif vu la précision de la lecture du pH lors de la préparation des éluants.

Des différences apparaissent également dans les valeurs de N et α : dans le cas de HEDTA $5 \cdot 10^{-2} M$, N atteint des valeurs plus élevées et α des valeurs plus basses.

D'autre part, à pH fixé, la valeur de K_d diminue avec l'augmentation de $[HEDTA]_t$: cette diminution a lieu en zones normale et anormale (Fig. 1) et le Tableau VII ainsi que la Fig. 4 montrent, à pH 2.8, cette décroissance particulièrement nette pour $[HEDTA]_t = 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ et $10^{-1} M$.

Lié au rapport des K_d , comme le rappelle la formule (5), α passe par un maximum situé aux environs de $[HEDTA]_t = 5 \cdot 10^{-2} M$; la Fig. 4 esquisse également l'allure de la variation de N pour chaque cation, la diminution pour Am^{3+} étant très marquée alors que, dans le cas de Cm^{3+} , il n'y a qu'une faible augmentation avec la croissance de $[HEDTA]_t$ à pH 2.8.

Pour cette valeur particulière du pH, il ne semble donc pas possible d'obtenir des valeurs de α et de N simultanément élevées en modifiant la concentration en complexant de l'éluant, du moins dans la zone de concentrations explorée ici.

Comme déjà signalé dans les travaux antérieurs¹, il n'est pas possible, par ces seules expériences d'éluion sur résine cationique, de préciser la nature des phénomènes se produisant dans la zone anormale: ce travail confirme l'existence de la zone d'anomalie mise précédemment en évidence et obtenue dans des conditions différentes en ce qui concerne la concentration en agent complexant.

Au sujet de la séparation Am^{3+}/Cm^{3+} d'un point de vue pratique, l'examen des résultats montre qu'elle est bonne aux environs de pH 2.55: α et N sont de l'ordre de 1.30 et 600 respectivement et varient peu pour de légères fluctuations du pH. Travailler à un pH plus acide entraîne une augmentation du K_d mais nécessite un temps plus long, alors que N et α n'augmentent pratiquement pas.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier très vivement l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires en la personne de Monsieur M. FRESON, Secrétaire Général, pour les subides accordés aux laboratoires et qui ont permis de mener à bien cette recherche.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié l'influence du pH et de la concentration en acide hydroxyéthylènediaminotriacétique (HEDTA) dans l'éluant lors de la séparation Am^{3+}/Cm^{3+} sur un échangeur cationique.

A concentration en HEDTA constante, dans le domaine de pH allant de 2.6 à 2.9 environ, des anomalies, comparables à celles mises en évidence dans une recherche antérieure, sont observées pour chaque cation en ce qui concerne l'équilibre d'échange et la cinétique d'éluion: le coefficient de partage atteint des valeurs plus élevées que celles prévues par la loi théorique liant K_d au pH, le facteur de séparation subit une fluctuation prononcée et le nombre de plateaux théoriques équivalents passe par un maximum aigu.

L'augmentation de la concentration en HEDTA déplace le pH d'apparition de ces phénomènes vers une valeur légèrement plus basse, accentue la fluctuation du facteur de séparation, accroît le maximum caractérisant le nombre de plateaux.

SUMMARY

The effect of pH and hydroxyethylenediaminetriacetic acid (HEDTA) concentration in the eluant on the $\text{Am}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ separation with a cationic exchanger was studied.

At constant HEDTA concentration, in the pH region 2.6–2.9, anomalies of the same type as those found in a previous work were observed for each cation as far as exchange equilibrium and elution kinetics are concerned: partition coefficients reach higher values than those expected from the theoretical relationship between K_d and pH; the separation factor fluctuates and the number of equivalent theoretical plates passes through a sharp maximum.

Increase in HEDTA concentration displaces the pH where these phenomena occur towards a slightly lower value and increases the fluctuation of the separation factor as well as the maximum which characterizes the number of plates.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. MERCINY ET G. DUYCKAERTS, *J. Chromatog.*, 26 (1967) 471.
- 2 C. SCHOUMACHER, *Mémoire de Licence en Sciences Nucléaires*, Université de Liège, 1966.
- 3 J. FUGER, *Thèse de Doctorat*, Université de Liège, 1959.
- 4 B. TREMILLON, *Les séparations par les résines échangeuses d'ion*, Gauthiers-Villars, Paris, 1966.
- 5 PH. DREZE, *Contrat EURATOM oir-64-6, TPUB*, Université de Liège, 1965.