

CHROM. 634I

SÉPARATION DES TERRES RARES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR ÉCHANGEURS D'IONS

III. DOSAGE SIMULTANÉ DE L'ERBIUM, DU THULIUM, DE L'YTTERBIUM ET DU LUTECIUM*

G. BRUNISHOLZ ET R. ROULET

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université, Lausanne (Suisse)

(Reçu le 1 septembre 1972)

SUMMARY

Separation of rare earths by ion-exchange chromatography. III. Analysis of erbium, thulium, ytterbium, and lutetium

A displacement chromatography technique is described for the simultaneous analysis of the heavy rare earths Er, Tm, Yb and Lu. Its sensibility is given, together with the influence of other cations. The method is applicable to trace analysis and to the analysis of rare earths ores if thorium is previously eliminated.

INTRODUCTION

La méthode de dosage des terres rares par chromatographie de déplacement, décrite antérieurement²⁻⁴, utilise une solution d'éthylènediaminetétraacétate comme éluant et une résine sulfonique chargée de H⁺ et Cu²⁺. Il s'est avéré entretemps que ce dosage chromatographique direct (sans analyse de l'effluent) n'est pas applicable lorsque le mélange à analyser contient de l'ytterbium ou du lutécium en proportion notable. La limite entre la zone des terres rares et celle de H⁺/Cu²⁺ est alors diffuse, car les complexes de Yb et Lu pénètrent en partie dans la zone du cuivre.

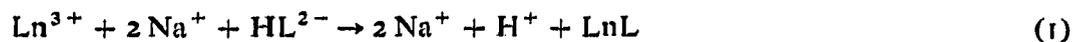
L'emploi d'une solution de N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediaminetriacétate (HEDTA ou L) comme éluant permet de surmonter les difficultés de l'analyse des terres lourdes. Le complexant HEDTA permet de séparer d'une part les terres légères et d'autre part les terres lourdes. Les éléments du samarium à l'holmium ne sont pas séparés, les constantes de stabilité de leurs complexes étant trop voisines⁵. À température ordinaire, l'yttrium accompagne le néodyme; à 50°, il se sépare du néodyme et du samarium, tandis qu'il accompagne ce dernier aux températures plus élevées⁶. L'acide H₃(HEDTA) étant soluble dans l'eau, on peut effectuer la chromatographie sur une résine échangeuse d'ions sous forme acide⁷. Pour obtenir une bonne séparation, il est nécessaire d'effectuer la chromatographie à un pH

* Pour la communication précédente, voir BRUNISHOLZ ET ROULET¹.

relativement bas; par conséquent, on utilise une solution de $\text{Na}_{3-x}\text{H}_x$ (HEDTA) comme éluant (x valant par exemple 0,8). Lors de la désorption des terres rares fixées sur la résine, il y aura libération de H^+ et acidification de la colonne.

En admettant qu'on utilise une solution de Na_2H (HEDTA) (symbole Na_2HL), les réactions d'échange qui ont lieu au cours de la chromatographie peuvent être décrites par les équations suivantes (symboles soulignés: ions fixés sur la résine):

(a) Désorption des terres rares (= Ln) par l'éluant à la limite supérieure de la zone occupée par ces éléments:



(b) Séparation des terres rares:

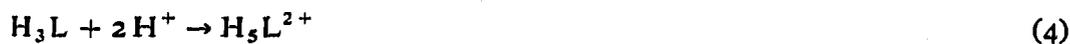


A, B, etc. = terres rares dans l'ordre croissant de stabilité de leurs complexes; l'équilibre (2) est donc plus ou moins déplacé vers la droite.

(c) Décomposition des complexes des terres rares par la résine acide:



et fixation de H_3L sur la résine acide:



La répétition incessante de ces réactions conduit à la séparation des terres rares en bandes adjacentes. Le parcours nécessaire à la séparation complète de deux éléments voisins dépend du rapport des constantes de stabilité de leurs complexes⁸. Dans la pratique, la séparation n'est cependant satisfaisante que si elle peut être obtenue par un déplacement ne dépassant pas quatre fois la longueur de la zone initiale des terres rares. En poursuivant la chromatographie, l'acide H_3 (HEDTA) passe finalement dans l'effluent à une concentration environ double de celle de l'éluant⁹.

Lors de chromatographies préparatives avec un éluant 0,1 M en $(\text{NH}_4)_2\text{H}$ (HEDTA), nous avons constaté que la longueur des bandes occupées par les différentes terres rares s'allongeaient au cours de l'élution⁴. Ceci est imputable à l'acidification progressive de la colonne (et de l'éluant dans la colonne) à la suite des réactions (1). Nous avons obtenu la constance nécessaire de la longueur de bande en ajoutant de l'acétate à la solution d'élution.

TECHNIQUE DE TRAVAIL

L'appareillage, considérablement modifié depuis la première publication², sera décrit en détail ailleurs⁹. La colonne de chromatographie consiste en un tube capillaire (1 mm de diamètre intérieur; 35 cm de long) soudé à un tube de 8 mm de diamètre. On détermine le diamètre du capillaire de 5 en 5 cm par pesée d'eau distillée. Comme échangeur d'ions, nous utilisons une résine sulfonique peu réticulée à grains très fins (p. ex. Dowex 50W-X4 ou X5, +400 mesh); elle doit être traitée au préalable par une solution 0,5 M de citrate d'ammonium, puis par HCl 3 M et finalement chargée de morine².

Le complexant $H_3(\text{HEDTA})$ du commerce (qualité technique) est dissous dans de l'eau désionisée à 60° jusqu'à saturation; on traite la solution à chaud par du charbon actif (ne pas utiliser le noir animal), filtre et cristallise par refroidissement à 0° . Le produit est recristallisé deux fois en ajoutant un même volume d'alcool à une solution aqueuse saturée à température ambiante. L'éluant est une solution simultanément $0.04 M$ en $\text{Na}_2\text{H}(\text{HEDTA})$ et $0.04 M$ en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. On le prépare à partir de solutions stocks titrées de $H_3(\text{HEDTA})$, $0.1 M$, $\text{NaOH } 2 M$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na } 1 M$.

Dans une prise de la solution à analyser, on détermine d'abord la concentration totale en terres rares par un titrage complexométrique en présence de xylène-orange comme indicateur et d'urotropine comme tampon¹⁰. Ensuite on fait passer une prise de la solution contenant 0.10 à 0.13 mat.-g de terres rares sur une petite colonne auxiliaire contenant environ 1 à 2 cm^3 de résine sous forme Na^+ . Après lavage à l'eau, on transfère la résine quantitativement sur la colonne de chromatographie remplie de résine sous forme H^+ . La tête de celle-ci doit contenir une quantité de résine permettant dans cette partie un déplacement d'environ quatre fois de la zone initiale des terres rares, ce qui assure leur séparation. On connecte la colonne au réservoir d'éluant et établit une pression de 280 torr. Le débit doit être considérablement réduit lorsque le front inférieur de la bande des terres rares pénètre dans le capillaire; on continue alors l'élution sous une différence de niveau

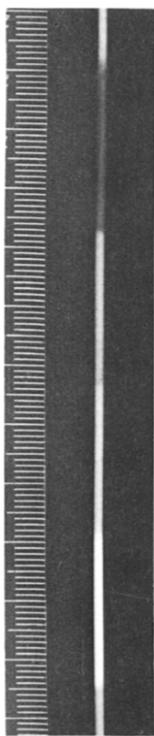


Fig. 1. Chromatographie de déplacement d'un mélange de Er, Tm, Yb et Lu (0.06 méquiv.-g de chaque terre rare). Er: bande foncée supérieure (brun rouge); Tm: gris; Yb: beige; Lu: blanc fluorescent (les limites des bandes sont floues car la photo prise sous éclairage UV a nécessité une exposition de 2 h pendant laquelle l'élution a été arrêtée).

hydrostatique de 20 cm. La vitesse d'élution ($\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) doit en effet être maintenue pratiquement constante durant toute la chromatographie. Lorsqu'un régime d'élution stationnaire est établi, on mesure la longueur des différentes bandes sous éclairage UV filtré par un écran de Wood (5-6 mesures espacées de 2-3 h chacune) (Fig. 1). Les premières mesures peuvent être effectuées après 20 h.

Analyse à chaud

La durée de l'analyse peut être réduite à 8 h en élevant la température d'élution à 60° . Il est alors essentiel de dégazer la résine ainsi que l'éluant à $60-62^\circ$. La séquence d'élution est la même qu'à 25° sauf que l'yttrium est séparé du néodyme: Lu, Yb, Tm, Er, Ho + Dy + Tb + Eu + Gd + Sm, Y, Nd, Pr, Ce, La. Comme à froid, la solution à analyser doit être exempte de Th et Al.

CHROMATOGRAPHIES D'ÉTALONNAGE

Le volume occupé dans la colonne de chromatographie par une quantité donnée d'une terre rare dépend en particulier des facteurs suivants: concentration de l'éluant, nature et tassement de la résine, pH de la solution interstitielle et température. Tous ces facteurs présumés constants, le volume peut encore varier d'une terre rare à l'autre. Par contre, il ne dépend pas de l'avancement de la bande de terre rare dans la colonne, à condition que la vitesse d'élution soit constante et suffisamment faible pour atteindre un régime stationnaire. Si la colonne capillaire a un diamètre uniforme, la longueur l_t de la bande occupée par une terre rare donnée sera donc indépendante de son avance dans la colonne (Fig. 2).

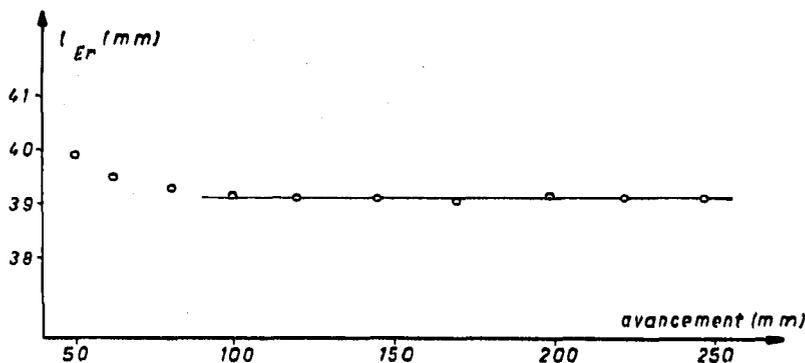


Fig. 2. Longueur d'une bande de 0.06 méquiv.-g Er en fonction de son avancement dans la colonne.

Pour vérifier la validité de la méthode proposée, nous avons effectué des chromatographies d'étalonnage sur des colonnes calibrées, avec des solutions de nitrates d'erbium, de thulium, d'ytterbium et de lutécium de compositions connues. Le Tableau I et la Fig. 3 montrent les résultats.

On voit que pour une terre rare donnée, le volume de bande est bien proportionnel à la quantité introduite de l'élément. Par contre, la densité de charge sur la résine diminue de l'erbium au lutécium; elle est pratiquement identique pour le thulium et l'ytterbium. On déduit des pentes des droites d'étalonnage les densités de charge suivantes:

Erbium: $(1.95 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ méquiv.-g/mm³

Thulium: $(1.92 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ méquiv.-g/mm³

Ytterbium: $(1.92 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ méquiv.-g/mm³

Lutécium: $(1.88 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$ méquiv.-g/mm³

(Les écarts indiqués correspondent aux déviations standards calculées pour cinq séries de mesures analogues à celles reportées dans le Tableau I.)

TABLEAU I

CHROMATOGRAPHIES D'ÉTALONNAGE

Éluant: solution 0,04 M en Na₂H(HEDTA) et en CH₃CO₂Na; résine: Dowex 50W-X₄, +400 mesh, sous forme H⁺.

Méquiv.-g introduits de chaque Ln ³⁺	Volume en mm ³ de la bande de			
	Er	Tm	Yb	Lu
0.015 ^a	—	—	7.3	7.7
0.030	15.6	15.6	15.8	16.2
0.060	30.9	31.4	31.7	32.0
0.090	46.3	46.8	47.2	47.5
0.120 ^a	—	—	61.4	64.2

^a Mélange binaire des nitrates de Yb et Lu.

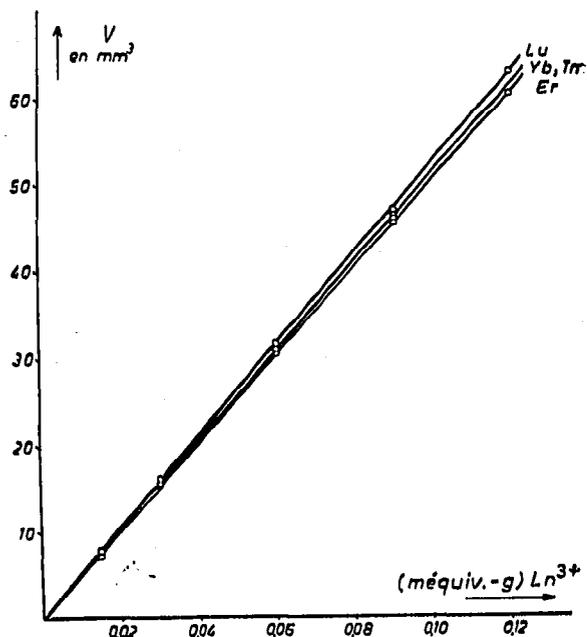


Fig. 3. Droites d'étalonnage. Éluant: solution 0,04 M en Na₂H(HEDTA) et en CH₃CO₂Na; résine: Dowex 50W-X₄, +400 mesh, sous forme H⁺.

RÉSULTATS

On fait toujours deux analyses du mélange inconnu en parallèle sur des colonnes calibrées (diamètre d connu). Ces colonnes sont étalonnées pour chaque

nouveau lot de résine (a_i méquiv. -g terre rare i par mm^3) et on assigne pour les différentes terres rares un facteur d'étalonnage:

$$f_i = a_i \cdot d^2/4 \text{ (méquiv.-g/mm)}$$

Après lecture des longueurs de bande l_i , on calcule le nombre de méquiv.-g des différentes terres rares selon:

$$f_i \cdot l_i = x_i \text{ méquiv.-g terre rare } i \text{ dans le mélange,}$$

d'où on trouve le pourcentage de chaque terre rare.

Remarque. Lorsqu'on peut se contenter d'analyses moins exactes, il n'est alors pas nécessaire de calibrer les colonnes et d'effectuer des chromatographies d'étalonnage. On se contente de mesurer la longueur totale l_t de la bande des terres rares et les longueurs l_i des bandes individuelles. Le rapport $100 \cdot l_i/l_t$ donne le nombre d'at.-g% de l'élément i . Les résultats obtenus ainsi sont entachés d'erreurs systématiques non constantes suivant les teneurs relatives des différentes terres rares.

Analyse de contrôle

Le Tableau II montre la précision qu'on peut atteindre avec cette méthode.

TABLEAU II
ANALYSE D'UN MÉLANGE SYNTHÉTIQUE

	<i>Lu donné</i> (at.-g%)	<i>Lu trouvé</i> (at.-g%)
Er	25.0	24.8 (-0.8%)
Tm	25.0	24.9 (-0.4%)
Yb	25.0	25.3 (+1.2%)
Lu	25.0	25.0 (0%)

Présence d'autres terres rares

La présence d'autres terres rares ne gêne pas le dosage des quatre terres lourdes. On peut d'ailleurs étendre la méthode au dosage simultané de mélanges Ho-Er-Tm-Yb-Lu, mais alors l'évaluation de la teneur en holmium nécessite l'absence des terres Eu, Gd, Tb et Dy. L'éluion par HEDTA ne permet pas de doser individuellement toutes les terres rares comme le montre la séquence d'éluion indiquée plus haut. Pour doser les autres terres rares, il est nécessaire d'effectuer une chromatographie supplémentaire avec l'éluant EDTA^{2,3} ou HIDA¹¹.

Présence d'éléments étrangers

Nous avons effectué l'analyse du même mélange de Er, Tm, Yb et Lu (4×0.03 méquiv.-g) en l'absence et en présence de quelques cations métalliques en excès. Les résultats sont résumés dans le Tableau III.

Parmi les éléments examinés, seuls le thorium et l'aluminium gênent le dosage. Th^{4+} forme une zone diffuse et fluorescente qui empiète sur celles de Yb^{3+} et Tm^{3+} ; Al^{3+} pénètre dans les bandes de Tm^{3+} et Er^{3+} . Les cations Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{3+} sont élués avant les terres rares et ont été décelés dans la bande de $\text{H}_5(\text{HEDTA})^{2+}$. Cette méthode permet donc d'analyser directement les éluats de terres lourdes des chromatographies préparatives du type EDTA/barrière Zn^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} sont élués après les terres rares. Le scandium forme un complexe plus stable que ceux des lanthanides; il traverse la bande entière des terres rares, celle

TABLEAU III

CHROMATOGRAPHIES EN PRÉSENCE DE CATIONS ÉTRANGERS

Éluant: 0.04 M en $\text{Na}_3\text{H}(\text{HEDTA})$ et en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$; résine: Dowex 50W-X4, +400 mesh, sous forme H^+ .

Quantité de cation étranger (méquiv.-g)	Erreur relative (%) sur le dosage de			
	Er	Tm	Yb	Lu
0.1 Zn^{2+}	+3.1	+2.5	-1.0	-1.9
0.1 Cu^{2+}	-0.5	-2.5	-1.5	+0.5
0.1 Pb^{2+}	-2.1	+0.5	-2.5	-0.5
0.1 Ni^{2+}	+3.6	+2.5	0	+0.9
0.1 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)	-2.6	0	-1.5	-2.4
env. 0.05 Fe^{3+}	-1.8	+0.5	-0.5	+1.0

de $\text{H}_5(\text{HEDTA})^{2+}$ et n'est décomposé que par la barrière de H^+ . Cette méthode peut donc servir à séparer le scandium des terres rares.

Dosage de traces

Pour doser avec la même précision moyenne des teneurs de l'ordre de 0.1 %, on charge 0.6 mat.-g Lu^{3+} sur une colonne de 1 mm de diamètre intérieur et on examine le front inférieur de la bande après un parcours d'éluion d'environ 10 cm dans le capillaire. On peut évaluer ainsi (précision env. 2 %): 3 μ at.-g Lu dans de l'Yb (soit 0.05 %), 15 μ at.-g Yb dans du Tm (0.25 %), 9 μ at.-g Tm dans de l'Er (0.15 %) et 6 μ at.-g Er dans de l'Ho (0.1 %). Il peut arriver que le front supérieur de la bande des terres rares soit incliné. S'il s'agit par exemple de déceler l'erbium en faible proportion dans le thulium, il est alors nécessaire d'ajouter un peu de gadolinium au mélange. La bande de Gd, jaune sous éclairage UV filtré, se place au-dessus de celle de l'erbium, ce qui donne un front net et horizontal.

RÉSUMÉ

En utilisant l'éluant N-(hydroxyéthyl)éthylènediaminetriacétate, il est possible de doser les éléments Er, Tm, Yb et Lu par analyse chromatographique directe de déplacement. La méthode est suffisamment sensible pour servir à la détermination de traces. L'aluminium et le thorium gênent et doivent, le cas échéant, être éliminés au préalable.

REMERCIEMENT

Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique que nous remercions de son aide précieuse.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. BRUNISHOLZ ET R. ROULET, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 126.
- 2 G. BRUNISHOLZ ET J. P. QUINCHE, *Chimia (Aarau)*, 13 (1959) 331.
- 3 G. BRUNISHOLZ ET R. MORET, *Chimia (Aarau)*, 15 (1961) 313.
- 4 R. ROULET, *Thèse*, Université de Lausanne, 1966.
- 5 F. H. SPEDDING, J. E. POWELL ET E. J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 34.
- 6 G. BRUNISHOLZ ET R. ROULET, *Chimia (Aarau)*, 21 (1967) 188.
- 7 J. E. POWELL, F. H. SPEDDING ET D. B. JAMES, *J. Chem. Educ.*, 37 (1960) 629.
- 8 J. E. POWELL ET F. H. SPEDDING, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 55 (1959) 101.
- 9 G. BRUNISHOLZ, P. COLLET, L. KLIPFEL ET P. ROULET, *Rev. Chim. Minér.*, à paraître.
- 10 G. BRUNISHOLZ ET M. RANDIN, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 1932.
- 11 J. P. QUINCHE, S. QUINCHE-SAX ET M. THONNEY, *Chim. Anal.*, 52 (1970) 400.