

CHROM. 6571

EXTRACTION DES COMPLEXES DES LANTHANIDES TRIVALENTS AVEC DIFFÉRENTS ACIDES AMINOPOLYACÉTIQUES SUR ÉCHANGEUR D'IONS PRÉCONDITIONNÉ

F. SCHOEBRECHTS, E. MERCINY ET G. DUYCKAERTS

Laboratoire de Chimie Analytique et Nucléaire, Université de Liège au Sart-Tilman, B-4000 Liège (Belgique)

(Reçu le 24 décembre 1972)

SUMMARY

Extraction of complexes of trivalent lanthanides with different aminopolyacetic acids on a preconditioned ion exchanger

The anion-exchange resin Dowex 1 X4 (100-200 mesh, Cl⁻ form) was converted into the HEDTA or NTA form and the fixation of different protonated forms was studied over a wide pH range.

The distribution of trivalent lanthanides between these resins and a solution of HEDTA or EDTA was then investigated. The experimental results indicate that the extraction mechanism is a chelating reaction between HEDTA or NTA sorbed on the resin and the 1:1 complex Me(HEDTA) or Me(EDTA) in solution. The kinetics of extraction and the values of HETP obtained are in good agreement with a chelating reaction.

INTRODUCTION

Les acides aminopolyacétiques ont été fréquemment utilisés pour la séparation des lanthanides ou des actinides trivalents par chromatographie sur échangeurs cationiques et anioniques, et ils jouent également un rôle important dans la séparation industrielle des lanthanides.

Si l'on se place uniquement du point de vue facteurs de séparation, on constate qu'il y a intérêt avec les échangeurs cationiques à choisir un agent chélatant formant des complexes très stables tels que l'EDTA ou le DTPA car on peut observer que le rapport des constantes de stabilité de deux lanthanides voisins, c'est-à-dire le facteur de séparation, augmente lorsque la stabilité des complexes augmente. Toutefois, au fur et à mesure que la stabilité augmente, la largeur des pics s'accroît à cause de la cinétique de décomplexation de plus en plus lente en solution aqueuse, si bien qu'en pratique les résultats les meilleurs sont obtenus avec les acides comme le HEDTA.

Il est bien établi à l'heure actuelle que le nombre de coordination des lanthanides est élevé et atteint fréquemment des valeurs égales ou même supérieures à 9; ceci explique qu'ils peuvent former des complexes de stoechiométrie 1:2 et même 1:3

avec certains acides aminopolyacétiques ou encore des complexes mixtes contenant d'une part 1 EDTA et d'autre part 1 IMDA ou 1 NTA ou encore 1 HEDTA d'une part et 1 NTA de l'autre^{1-7,9}. Il nous a semblé que cette dernière propriété pourrait être mise à profit pour réaliser une chromatographie particulière que nous pourrions appeler chromatographie de chélation.

En fixant le premier chélatant, tel que le NTA, sur une résine anionique et en éluant avec une solution contenant le second chélatant, tel que l'EDTA, nous pouvons nous attendre à un équilibre de distribution basé non plus sur un échange ionique mais plutôt sur une réaction de formation de complexes mixtes entre Ln-(EDTA)⁻ et le chélatant fixé sur la résine qui garde un ou plusieurs groupes disponibles. Une telle méthode pourrait présenter de nombreuses possibilités car on a le choix entre différentes paires de chélatants et on peut faire varier le pH et la concentration en chélatant en solution. De plus, l'efficacité n'est plus réglée par la vitesse de décomplexation et on peut s'attendre à une amélioration de la résolution.

DYBCZYŃSKI et collègues¹⁰⁻¹² ont publié plusieurs travaux sur la séparation des lanthanides par chromatographie sur résine anionique saturée avec Na₂EDTA ou Na₂DCTA et élution par une solution du même acide polyaminopolyacétique.

Signalons pour terminer que nous avons déjà antérieurement tenté d'utiliser ce principe en extraction liquide-liquide en utilisant une phase organique d'ammonium quaternaire de HEDTA pour extraire les lanthanides ou les actinides d'une solution aqueuse contenant HEDTA. Néanmoins, si les facteurs de séparation étaient excellents, l'extraction par la phase organique était trop faible pour conduire à des résultats intéressants⁸.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Conditionnement des résines

La résine Dowex 1 X₄, 100-200 mesh sous forme Cl⁻, de pureté pour analyse que nous avons utilisée pour tous les essais, a été recalibrée par tamisage et sédimentation. Elle est ensuite purifiée par lavages successifs avec 10 volumes libres des solutions suivantes: eau désionisée décarbonatée, HCl 6 M, HCl 0.1 M, et eau désionisée.

Elle est ensuite conditionnée sous la forme active désirée par passage de solutions de HEDTA ou de NTA 0.1 M, à différents pH compris entre 3 et 11, jusqu'à disparition complète des ions Cl⁻ dans l'éluat et constance du pH. Après lavage très rapide à l'eau désionisée décarbonatée, les résines sont séchées sous vide, à 25° et conservées à l'abri de l'air.

Identification des espèces ioniques fixées sur la résine

Pour connaître la nature chimique de la résine après conditionnement par l'acide aminopolyacétique à un pH déterminé, nous procédons aux essais suivants.

Résine/HEDTA (RH_nY). On met 1 g de résine sèche en suspension dans 30-40 ml d'une solution saturée en KCl; l'acide chélatant passe en solution et on le titre de façon à toujours observer deux sauts de pH. L'analyse de ces courbes de titrage permet la détermination du pourcentage des différentes formes déprotonées de HEDTA fixées sur la résine à un pH déterminé.

Résine/NTA (RH_nZ). Il est malaisé, sinon impossible, de déterminer par titrage

acido-basique la quantité de la forme HZ^{2-} fixée sur l'échangeur; les pK du NTA (3.03, 3.07 et 10.7) rendent difficile l'appréciation du terme du titrage. De plus, l'expérience montre que la fixation de la forme Z^{3-} sur la résine est tellement solide que même une solution saturée en KCl est incapable de l'en éliminer complètement. Étant donné qu'en pratique, entre pH 5 et 11, les seules espèces présentes sur la résine ne peuvent être que HZ^{2-} et Z^{3-} , nous avons procédé de la manière suivante: 1 g de résine sèche est mis en suspension dans une solution saturée de KCl; on ajoute alors une quantité connue et en excès d'acide acétique titré, l'excès est déterminé par titrage à la soude. Étant donné le pK de HAc, il ne peut réagir qu'avec la forme Z^{3-} : cette première série de titrages nous fournit donc la quantité de Z^{3-} fixée sur la résine.

On détermine ensuite la capacité totale de l'échangeur en transvasant un poids connu de résine conditionnée dans une petite colonne de chromatographie; on élue par HCl titré. Après lavage à l'eau, on détermine la teneur en ions Cl^- de l'éluat par titrage potentiométrique au nitrate d'argent. Connaissant le volume d'HCl utilisé, la teneur en ions Cl^- de l'éluant et celle de l'éluat, on calcule la capacité totale de l'échangeur. La comparaison des deux séries de titrages permet la détermination des pourcentages respectifs des formes HZ^{2-} et Z^{3-} fixées sur la résine.

En milieu acide (entre pH 3 et 5), un titrage direct à la soude d'une suspension de résine dans une solution de KCl saturé, permet la détermination de la teneur en H_2Z^- de l'échangeur.

Mesures statiques de distribution des lanthanides

Dans des flacons de 50 ml, on dépose quelques gouttes de solution chlorhydrique d'isotopes radioactifs (Tableau I); on évapore à sec, en présence d'ammoniaque concentrée, en portant finalement à 250°. Après refroidissement, on ajoute 20 ml de solution de l'acide complexant étudié, à un pH déterminé. On abandonne pendant 12 h pour permettre la redissolution complète de l'oxyde de lanthanide.

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS ISOTOPES UTILISÉS

Élément	Isotope	Période (jours)	Énergie des γ (MeV)	Réaction
Gadolinium	Gd ¹⁵³	236	0.069; 0.097; 0.103	Gd ¹⁵³ (n, γ)Gd ¹⁵³
Thulium	Tm ¹⁷⁰	129	0.084	Tm ¹⁷⁰ (n, γ)Tm ¹⁷⁰
Terbium	Tb ¹⁶⁰	72.1	0.88; 0.30; 0.97	Tb ¹⁶⁰ (n, γ)Tb ¹⁶⁰

On prélève de cette solution deux fois 2 ml pour la mesure de l'activité initiale et 10 ml qui sont introduits dans des tubes à extraction à fermeture hermétique contenant 0.1 g environ de résine conditionnée au même pH que celui de la solution ci-dessus. On laisse s'établir l'équilibre, à 25°, sous agitation constante, pendant 12 h. Après centrifugation, on mesure le pH à l'équilibre et on prélève deux fois 2 ml qui serviront à la mesure de l'activité finale. Le coefficient de partage K_d est déterminé par la formule:

$$K_d = \frac{\text{Activité sur résine} \cdot \text{Volume de solution (ml)}}{\text{Activité en solution} \cdot \text{Poids de résine (g)}}$$

Séparations sur colonne

Les expériences chromatographiques sont effectuées sur une colonne de 14 cm de hauteur et 0.9 cm de diamètre. La vitesse d'élution peut varier entre 1.5 et 0.5 ml/min/cm² suivant les cas, la température est de 25°.

La résine est d'abord conditionnée par le complexant choisi (HEDTA ou NTA), à un pH déterminé. Elle est ensuite traitée par passage de 3-4 volumes libres de la solution éluante choisie (HEDTA ou EDTA) au même pH que celui du liquide de conditionnement.

Le mélange de traceurs radioactifs est déposé au sommet de la colonne, en solution dans le liquide éluant; le fractionnement est réalisé grâce à un appareil LKB de type Ultrac.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Conditionnement des résines

Résine/HEDTA. Les Tableaux II et III résument les résultats obtenus par titrage des résines suivant le procédé décrit ci-dessus. Ces résultats suggèrent plusieurs remarques.

TABLEAU II

CONDITIONNEMENT D'UNE RÉSINE DOWEX 1 X4, 100-200 mesh PAR HEDTA À DIFFÉRENTS pH

pH	% H_2Y^- Résine	% H_2Y^- H_2O	% HY^{2-} Résine	% HY^{2-} H_2O	% Y^{3-} Résine	% Y^{3-} H_2O	Capacité app ^a
2.28	69.0	30.4	31.0	0.03	0.0	0.0	2.28
2.50	71.5	41.7	28.5	0.06	0.0	0.0	2.20
3.00	65.9	69.2	34.1	0.32	0.0	0.0	2.30
3.50	62.7	87.1	37.3	1.29	0.0	0.0	2.35
4.00	54.0	91.2	46.0	4.27	0.0	0.0	2.40
4.50	32.5	87.1	67.5	12.9	0.0	0.0	2.60
5.00	18.2	67.6	81.8	31.6	0.0	0.0	2.65
5.50	5.8	40.7	94.2	58.9	0.0	0.0	2.70
6.00	0.0	17.0	100.0	83.0	0.0	0.0	2.80
6.50	0.0	6.6	100.0	93.4	0.0	0.0	2.80
7.00	0.0	2.3	98.6	97.7	1.4	0.0	2.80
7.50	0.0	0.0	96.2	100.0	3.8	0.0	2.80
8.00	0.0	0.0	95.0	97.7	5.0	2.3	2.84
8.50	0.0	0.0	77.8	95.5	22.2	4.5	2.93
9.00	0.0	0.0	54.7	85.0	45.3	15.0	3.10
9.50	0.0	0.0	32.6	63.0	67.4	37.0	3.15
10.00	0.0	0.0	21.3	34.7	78.7	65.3	3.16
10.50	0.0	0.0	10.7	14.4	89.3	85.6	3.20
11.00	0.0	0.0	10.5	5.15	89.5	94.85	3.21

^a Capacité appar. = capacité exprimée en méquiv. de HEDTA par gramme de résine conditionnée.

Tout d'abord, la fixation de HEDTA sur la résine conduit à une augmentation sensible de son caractère acide, puisque les pK_2 et pK_3 de HEDTA sur la résine valent respectivement 4.14 et 9.04 par comparaison avec 5.33 et 9.74 en solution.

Ensuite, en milieu acide, la distribution entre espèces HY^{2-} et H_2Y^- ne correspond plus à celle que l'on peut calculer à partir du pK_2 ; même au pH 2.25 il reste

TABLEAU III

INFLUENCE D'UN LAVAGE INTENSIF À L'EAU DES RÉSINES CONDITIONNÉES PAR HEDTA

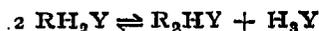
pH	Résine non lavée			Résine lavée, 3 × H ₂ O			Résine lavée intens.		
	% H ₂ Y ⁻	% HY ²⁻	% Y ³⁻	% H ₂ Y ⁻	% HY ²⁻	% Y ³⁻	% H ₂ Y ⁻	% HY ²⁻	% Y ³⁻
2.28	80.5	19.5	0.0	69.0	31.0	0.0	0.0	100.0	0.0
2.50	80.3	19.7	0.0	71.5	28.5	0.0	0.0	100.0	0.0
3.00	79.1	20.9	0.0	65.9	34.1	0.0	0.0	100.0	0.0
3.50	76.8	23.2	0.0	62.7	37.3	0.0	0.0	100.0	0.0
4.00	58.3	41.7	0.0	54.0	46.0	0.0	0.0	100.0	0.0
10.50	0.0	12.8	87.2	0.0	10.7	89.3	0.0	10.5	89.5
11.00	0.0	4.7	95.3	0.0	10.5	89.5	0.0	9.10	90.9
12.00	0.0	0.0	100.0	0.0	5.96	94.04	0.0	8.10	91.9

31% de forme HY²⁻ sur la résine et ce pourcentage reste constant jusqu'au pH 3.20. Il faut noter qu'en phase aqueuse la proportion de HY²⁻ est extrêmement faible à ce pH (0.03% au pH 2.25) et que pour conditionner 10 g de résine, il faut faire passer plus de 4 l d'éluant. Ce fait peut s'expliquer en considérant que HY²⁻ est stériquement plus favorable pour saturer une résine, que ne l'est H₂Y⁻, étant donné la dimension de ces ions et l'écartement des sites actifs de la résine.

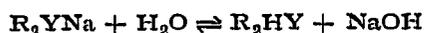
L'expérience suivante semble d'ailleurs confirmer cette hypothèse: une résine conditionnée par HEDTA à pH 3.5 jusqu'à disparition complète des ions Cl⁻ dans l'éluat et remise en suspension dans une solution saturée en KNO₃, libère une quantité d'ions Cl⁻ correspondant à 10% environ de sa capacité; il semble donc que tous les sites actifs de la résine ne peuvent pas être neutralisés par les ions H₂Y⁻ et HY²⁻ par suite, vraisemblablement, d'empêchements stériques.

Enfin, le même phénomène semble régir la distribution des formes Y³⁻ et HY²⁻ en milieu basique, puisque même au pH 11.0 il reste 10.5% de forme HY²⁻, alors que le pK₃ en laisse prévoir beaucoup moins. Nous verrons pourtant dans la suite que la situation est ici légèrement différente.

Le lavage intensif, à l'eau désionisée, des résines conditionnées au HEDTA réserve également quelques surprises: lorsqu'elles ont été conditionnées en milieu acide, on assiste progressivement à une disparition complète de l'espèce H₂Y⁻ sur la résine; étant donné le pK de H₂Y⁻ sur la résine (4.14), on peut considérer que le lavage à l'eau dissocie cet acide et donne lieu à l'une des réactions globales suivantes:



Au contraire, lorsque la résine a été conditionnée en milieu basique, on assiste au cours du lavage à une diminution sensible du pourcentage de la forme Y³⁻ accompagnée d'une augmentation parallèle du pourcentage de forme HY²⁻. On peut interpréter ce fait comme étant dû simplement à une réaction:



signifiant que toutes les formes Y³⁻ se trouvant dans la résine ne sont pas fixées par 3 pôles.

TABLEAU IV

CONDITIONNEMENT D'UNE RÉSINE DOWEX I X₄, 100-200 mesh PAR NTA À DIFFÉRENTS pH

pH	% Z ³⁻ - Résine	% Z ³⁻ - H ₂ O	% HZ ²⁻ - Résine	% HZ ²⁻ - H ₂ O	% H ₂ Z ⁻ - Résine	% H ₂ Z ⁻ - H ₂ O
11.00	100	94.90	0.0	5.10	0.0	0.00
10.50	95.38	85.48	4.62	14.52	0.0	0.00
10.00	93.36	65.06	6.64	34.94	0.0	0.00
9.50	80.39	37.06	19.61	62.94	0.0	0.00
9.00	55.84	15.70	44.16	84.30	0.0	0.00
8.50	24.18	5.56	75.82	94.44	0.0	0.00
8.00	8.47	1.83	91.53	98.17	0.0	0.00
7.00	1.00	0.19	99.00	99.81	0.0	0.00
6.00	0.00	0.02	100.00	99.95	0.0	0.03
4.00	0.00	0.00	97.01	96.98	2.99	29.97
3.00	0.00	0.00	89.18	75.02	10.82	23.18

Résine/NTA. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau IV: la situation est nettement plus simple dans ce cas. Comme précédemment, l'affinité de la résine pour le NTA (solvation du NTA par la résine) se traduit par une diminution du pK du couple HZ²⁻-Z³⁻ qui vaut 9.00 sur la résine et 10.7 en solution aqueuse.

Il est intéressant de noter que la résine est capable de différencier les deux pK du NTA pourtant fort proches en phase aqueuse: en effet, aux égaux à pH 3.0 et à 4.0, on trouve respectivement 10.82 et 2.99% de forme H₂Z⁻ sur la résine, ce qui correspond à un pK approximatif de 2.45.

Le lavage intensif de la résine à l'eau désionisée est sans effet marquant si l'on excepte l'ionisation de la forme H₂Z⁻ au pH 3.2 et 4.0.

Notons enfin, pour terminer, que tous les sites actifs de la résine peuvent être occupés par les formes ionisées du NTA: après conditionnement, quel que soit le pH, il n'est plus possible de détecter la présence d'ions Cl⁻ sur l'échangeur.

Mesures statiques de distribution des lanthanides

Résine conditionnée par HEDTA, HEDTA en phase aqueuse (système RHEDTA-HEDTA). Les courbes de distribution des lanthanides en fonction du pH sont représentées sur les Figs. 1 et 2.

Il est d'abord important de souligner que l'équilibre de distribution du lanthanide entre les deux phases s'établit rapidement: des expériences de cinétique effectuées au pH 5.95 avec HEDTA 10⁻² M à 25° avec le gadolinium, montrent que l'équilibre est atteint au bout de 4 min.

On peut ensuite constater que les courbes de distribution dépendent non seulement de la concentration en complexant en solution mais aussi du pH de travail.

Au stade actuel de cette étude, on ne peut que se livrer à quelques hypothèses très générales concernant les réactions d'équilibres de distribution entre les deux phases et notamment en ce qui concerne la formule du complexe métallique fixé sur la résine.

DYBCZYŃSKI et collègues¹⁰⁻¹² ont effectués des expériences analogues de chromatographie de lanthanides en dose traceur, sur résines Dowex 1, saturées par une

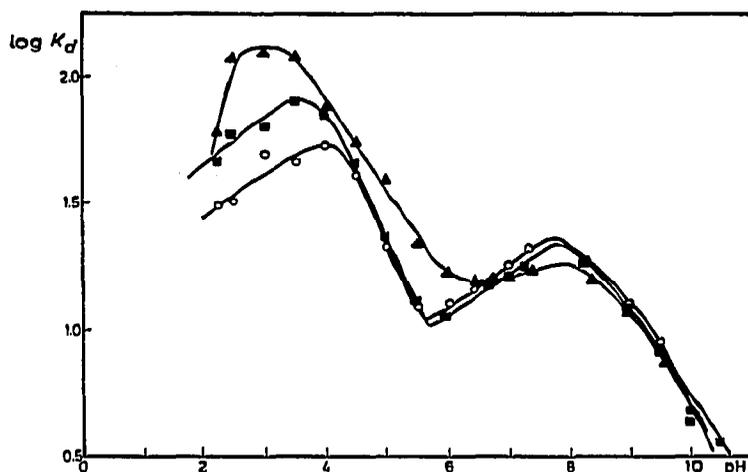


Fig. 1. Évolution du $\log K_d$ en fonction du pH. Mesures de distribution statiques entre une résine conditionnée par HEDTA et une solution aqueuse $10^{-1} M$ en HEDTA amenée aux différentes valeurs de pH par NaOH. O, Gd; ■, Tb; ▲, Tm ($t = 25^\circ$).

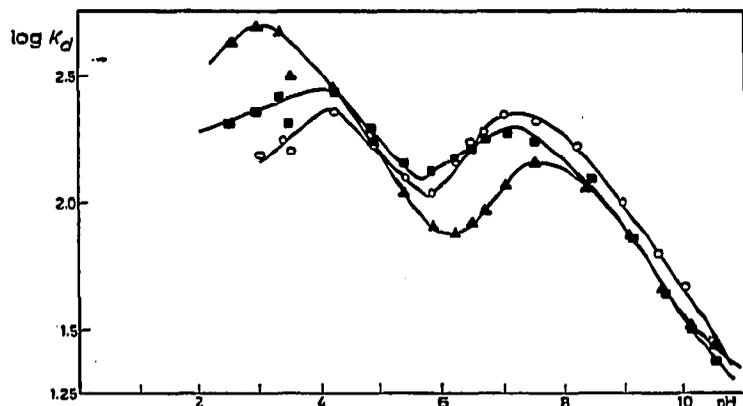


Fig. 2. Évolution du $\log K_d$ en fonction du pH. Mesures de distribution statiques entre une résine conditionnée par HEDTA et une solution aqueuse $10^{-3} M$ en HEDTA amenée aux différentes valeurs de pH par NaOH. O, Gd; ■, Tb; ▲, Tm ($t = 25^\circ$).

solution de sel disodique d'EDTA ou de DCTA et éluées avec une solution du même sel disodique, et ils interprètent leurs résultats en postulant une réaction d'échange ionique entre H_2Z^{2-} fixé sur la résine anionique et le complexe LnZ^- existant en solution; leur affirmation est basée essentiellement sur l'allure de l'influence de la concentration en complexant sur le coefficient de distribution. Il nous paraît que ce mécanisme ne peut à lui seul interpréter nos résultats expérimentaux puisque d'abord LnY est un complexe neutre et qu'il ne peut donc être engagé dans un échange ionique. Nous avons plutôt le sentiment que nos résultats indiquent la formation dans la phase résine d'un complexe de stoechiométrie 1:2 chargé négativement qui occupe un ou plusieurs sites actifs de la résine; cela pourrait signifier que la fixation du lanthanide sur la résine saturée en complexant constitue en fait une réaction de chélation

entre le complexe LnY de la solution et le complexant fixé dans la résine, complexant qui possède un certain nombre de sites libres. En d'autres termes, le mécanisme fondamental responsable de la distribution du lanthanide serait une réaction de complexation entre LnY et la résine chélatante.

Nous allons montrer rapidement comment cette hypothèse générale semble pouvoir interpréter qualitativement nos différents résultats expérimentaux et avant tout l'influence du pH.

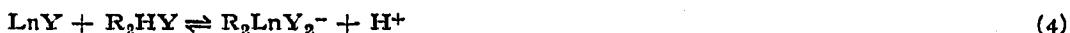
À des valeurs de pH comprises entre 2.25 et 3.50, la composition de la résine est sensiblement constante et on peut imaginer les équilibres suivants:



la réaction 2 permettant d'interpréter l'augmentation de K_d dans ce domaine de pH.

Entre le premier maximum et le minimum, la résine passe progressivement à la forme R_2HY et la réaction 3 prend de plus en plus d'importance, mais il est vraisemblable que l'apparition de complexes de stoechiométrie 1:2 en solution ($\text{LnY}_2\text{H}_n^{(3-n)-}$) est surtout responsable de la diminution observée.

Le nouvel accroissement du K_d à des pH compris entre 6 et 8, résulte sans doute de la réaction:



La libération de protons (réaction 4) l'emporterait donc sur la diminution de la concentration en MeY , due à la formation des complexes de stoechiométrie 1:2 en phase aqueuse.

Enfin, au-delà de pH 8.0, on assiste à nouveau à une diminution du K_d à cause sans doute du passage progressif de la résine à la forme R_3Y et à l'apparition de l'équilibre:



Cette réaction ne permet plus d'envisager une influence du pH sur la réaction d'extraction en phase organique. En phase aqueuse, par contre, la proportion de métal se trouvant sous forme de complexe 1:2 augmente avec le pH⁷ ce qui provoque une diminution de la concentration en MeY^- et dès lors du K_d .

La formation de complexes 1:2 en phase aqueuse permet aussi de comprendre l'influence de la concentration sur le coefficient de distribution (voir Figs. 1 et 2). Il semble d'ailleurs ressortir de nos travaux que la pente des droites que l'on obtient en portant $\log K_d$ en fonction du logarithme de la concentration en HEDTA, passe de -0.5 à -1 lorsque le pH passe de 2.25 à 6.00. Ceci semble difficilement interprétable dans l'hypothèse de DYBCZYŃSKI et collègues¹⁰⁻¹² pour le système qu'il étudie. En effet, dans cette hypothèse la pente doit rester de 0.5-quelle que soit la valeur du pH. Dans la nôtre par contre, la formation progressive des complexes 1:2 en phase aqueuse permettrait d'interpréter ces résultats.

Résine conditionnée par NTA, EDTA en phase aqueuse (système RNTA-EDTA). Les résultats expérimentaux sont représentés sur les Figs. 3 et 4. Il faut d'abord sou-

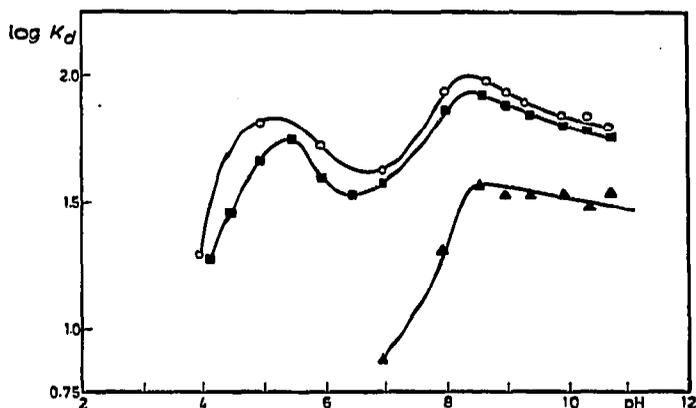


Fig. 3. Évolution du $\log K_d$ en fonction du pH. Mesures de distribution statiques entre une résine conditionnée par NTA et une solution aqueuse $10^{-1} M$ EDTA amenée aux différentes valeurs de pH par NaOH. \circ , Gd; \blacksquare , Tb; \blacktriangle , Tm ($t = 25^\circ$).

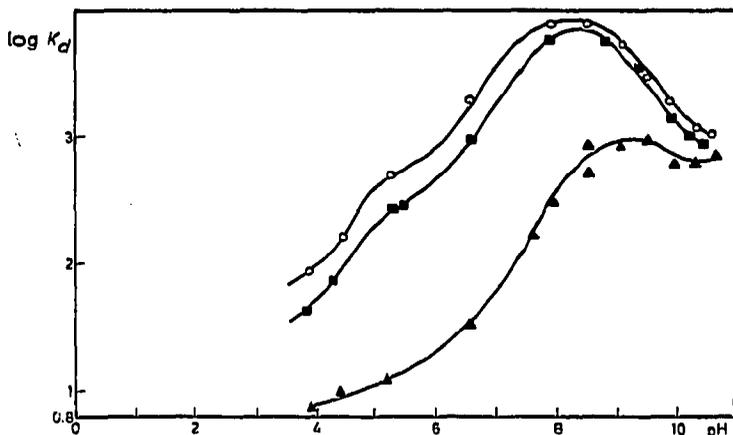


Fig. 4. Évolution du $\log K_d$ en fonction du pH. Mesures de distribution statiques entre une résine conditionnée par NTA et une solution aqueuse $10^{-2} M$ en EDTA amenée aux différentes valeurs de pH par NaOH. \circ , Gd; \blacksquare , Tb; \blacktriangle , Tm ($t = 25^\circ$).

ligner la grande similitude de propriétés qui existe entre les deux systèmes étudiés; l'allure des courbes est sensiblement la même; l'influence de la concentration en complexant en phase aqueuse est identique; la cinétique est tout aussi rapide; seul diffère l'ordre des K_d pour les lanthanides étudiés.

On peut aussi considérer dans ce cas que la composition de la résine est pratiquement constante jusqu'aux environs de pH 8,00, ce qui signifie que les équilibres fondamentaux qui interviennent sont essentiellement:



La réaction 7 semble prépondérante, étant donné l'influence du pH que l'on trouve expérimentalement. On peut cependant observer aux environs de pH 5,00 un maximum très peu marqué dans le cas de la Fig. 4 et très important dans la Fig. 3.

qui peut aussi éventuellement correspondre à la formation en solution de complexes 1:2 avec l'EDTA, dont l'existence a déjà été suggérée par DELLE SITTE ET BAYBARZ¹³ et KOSTROMINA ET SLOVACHEVSKAYA¹⁴.

La courbe au-delà de pH 8.00 peut s'interpréter de la même façon que dans le système précédent.

Il est clair que les différents équilibres que nous venons d'invoquer demandent des confirmations expérimentales complémentaires, mais il nous paraît dès à présent que le mécanisme fondamental qui préside à la distribution entre les deux phases est la formation de complexes 1:2 ou mixtes entre la résine chélatante et le complexe 1:1 en solution: nous n'en voulons pour preuve que le fait que la cinétique est très rapide, ce qui ne serait pas le cas s'il s'agissait d'un mécanisme d'échange ionique faisant intervenir des entités fixées sur la résine par plusieurs sites ou encore d'un mécanisme exigeant la décomplexation du cation. De plus, dans le cas du système RNTA-EDTA nous trouvons que le K_d augmente dans l'ordre Tm, Tb, Gd; or, si nous examinons les constantes de stabilités correspondant à la formation des complexes mixtes entre Ln(EDTA) et IMDA ou NTA, nous observons que celles-ci augmentent dans le même ordre (Gd³⁺, 10^{4.3}; Tb³⁺, 10^{3.98}; Tm³⁺, 10^{3.86}) pour Ln(EDTA, IMDA). Il faut ici souligner que si l'on reprend les valeurs de K_d obtenues par WÓDKIEWICZ ET DYBCYŃSKI¹⁰ dans le cas du système REDTA-EDTA et si l'on admet que la molécule d'EDTA fixée par deux pôles à la résine présente en tant qu'agent de chélation une structure tout à fait comparable à l'IMDA, nous devrions observer une variation du log K_d avec Z d'allure comparable à celle des complexes mixtes EDTA-IMDA. La Fig. 5 semble confirmer nos prévisions et corroborer par le fait même notre hypothèse.

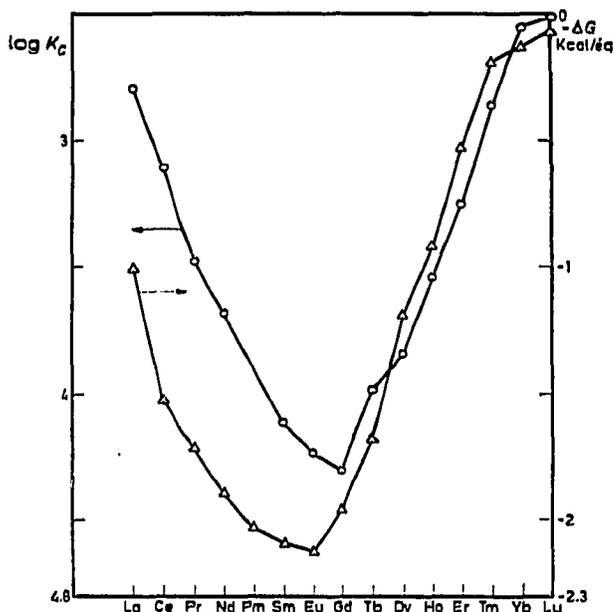


Fig. 5. Comparaison entre la variation de $-\Delta G$ (variation d'énergie libre correspondant à la réaction $R_3H_2EDTA + 2MeEDTA^- \rightleftharpoons 2RMeEDTA + H_2EDTA^{2-}$) (EDTA 0.2 M; pH = 4.55-4.70; $t = 25^\circ$) (ref. 16) et du log K_c (constante de stabilité) des complexes mixtes Ln(EDTA, IMDA) ($\mu = 0.1 M KNO_3$; $t = 20^\circ$) (ref. 4) en fonction de Z . ○, log K_c ; Δ, $-\Delta G$.

Séparations sur colonnes

Ainsi que l'ont démontré précédemment DYBCZYŃSKI et collègues¹⁰⁻¹² avec le système $R_2H_2Y(EDTA)-LnEDTA$ et $R_2H_2Y(DCTA)-LnDCTA$, cette méthode offre des possibilités considérables du point de vue séparation chromatographique.

Les performances obtenues (Figs. 6 et 7) sont assez remarquables tant du point de vue facteur de séparation qu'au point de vue cinétique d'échange: ces expériences menées à la température ordinaire, avec une résine à grains relativement gros (100-200 mesh), à des vitesses d'élution parfois élevées (1.5 ml/min/cm²) permettent d'obtenir des hauteurs de plateau théorique inférieures au millimètre et des pics dont

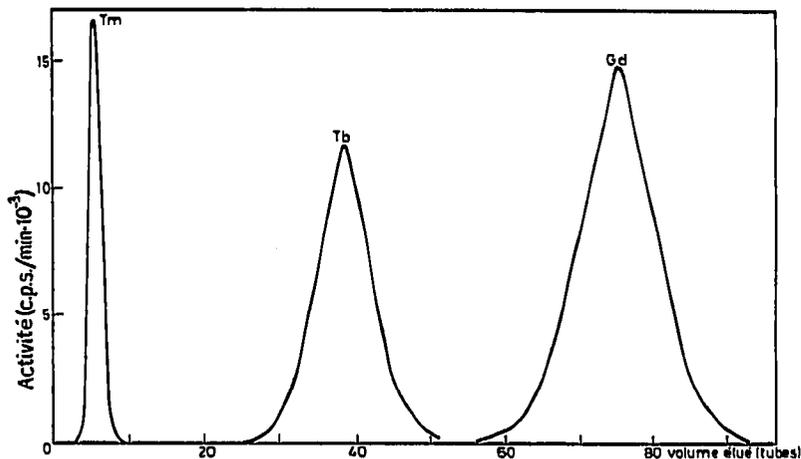


Fig. 6. Séparation de trois terres rares sur colonne. Colonne: 14 cm de hauteur de résine Dowex 1 X4, 100-200 mesh, conditionnée par NTA à pH 4.8. Section = 0.64 cm². Vitesse d'élution = 0.51 ml/min/cm². Volume d'un tube = 5.5 ml. Éluant: EDTA, 10⁻¹ M, pH 4.8, *t* = 25°. Hauteur de plateau: Tb = 1.27 mm; Gd = 0.68 mm; $\alpha_{Tb}^{Gd} = 1.95$; $\alpha_{Tm}^{Tb} = 7.00$ (facteurs de séparation entre Gd et Tb d'une part, Tb et Tm de l'autre).

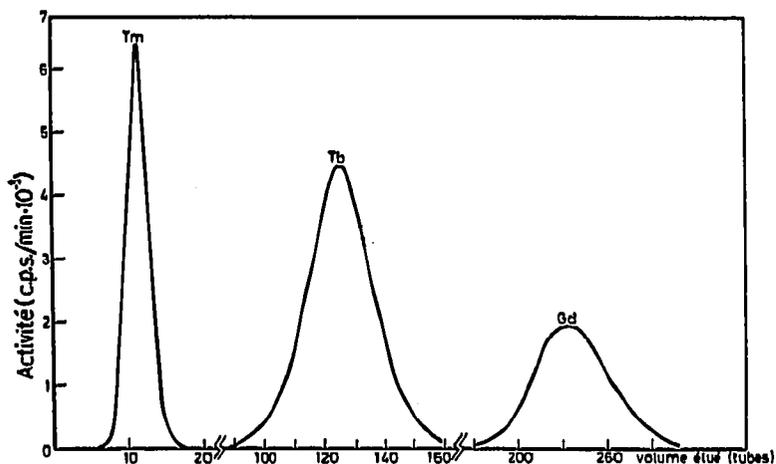


Fig. 7. Séparation de trois terres rares sur colonne. Colonne: 14 cm de hauteur de résine Dowex 1 X4, 100-200 mesh, conditionnée par NTA à pH 4.8. Section = 0.64 cm². Vitesse d'élution = 1.41 ml/min/cm². Volume d'un tube = 5.5 ml. Éluant: EDTA, 10⁻³ M, pH 4.95, *t* = 25°. Hauteur de plateau: Tm = 2.5 mm; Tb = 1 mm; Gd = 1.4 mm; $\alpha_{Tm}^{Tb} = 11.4$; $\alpha_{Tb}^{Gd} = 1.80$.

l'allure dans tous les cas reste parfaitement gaussienne sans trainée frontale ou terminale. Ces performances ne sont pas atteintes en chromatographie d'élution complexante sur résine cationique ordinaire même avec des résines de 200-400 mesh et en travaillant avec des vitesses d'élution inférieures à 0.5 ml/min/cm².

Il faut aussi relever les nombreuses possibilités de cette méthode, ainsi dans le cas du système RHEDTA-HEDTA, le thulium est élué en dernier lieu, alors que dans l'autre système il est élué en premier lieu; suivant les cas et les nécessités on peut, dans un assez grand domaine, choisir le facteur de séparation que l'on désire obtenir par simple choix du pH d'élution; on peut enfin imaginer d'utiliser d'autres couples de complexants, différents de ceux utilisés par DYBCZYŃSKI¹⁰⁻¹² (REDTA-EDTA et RDCTA-DCTA) et par nous-mêmes (RHEDTA-HEDTA et RNTA-EDTA).

Nous venons de prendre connaissance d'un article de BRUCHER ET TÓTH¹⁶ qui ont fait une étude comparable à la nôtre avec le système RHEDTA-HEDTA et qui proposent aussi l'existence de complexes doubles dans la résine.

REMERCIEMENT

Il nous est agréable de remercier l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires pour les subsides accordés au laboratoire.

RÉSUMÉ

Les auteurs réalisent le conditionnement d'une résine anionique Dowex 1 X4, 100-200 mesh, par un agent complexant du type acide aminopolyacétique (HEDTA et NTA) à différents pH entre 3 et 12. Ils étudient ensuite la distribution de trois lanthanides entre ces résines et une solution aqueuse contenant respectivement de l'HEDTA et de l'NTA à différentes valeurs de pH et de concentration.

De nombreuses constatations expérimentales semblent en bon accord avec l'hypothèse d'une réaction de chélation entre l'agent complexant fixé sur la résine et le complexe de stoechiométrie 1:1 en phase aqueuse.

Les chromatogrammes d'élution soulignent la diversité et l'efficacité de ce système tant au point de vue résolution qu'au point de vue séparation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. C. THOMPSON, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 490.
- 2 G. SCHWARZENBACH ET R. GUT, *Helv. Chim. Acta*, 39 (1956) 1589.
- 3 F. H. SPEDDING, J. E. POWELL ET E. J. WHEELWRIGHT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 34.
- 4 G. GEIER ET U. KARLEN, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 135.
- 5 L. C. THOMPSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 499.
- 6 G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 825.
- 7 P. ZUR NEDDEN, E. MERCINY ET G. DUYSKAERTS, *Anal. Chim. Acta*, 64 (1973) 197.
- 8 N. ZAMAN, E. MERCINY ET G. DUYSKAERTS, *Anal. Chim. Acta* 56 (1971) 261.
- 9 L. C. THOMPSON ET J. A. LORAAS, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 89.
- 10 L. WÓDKIEWICZ ET R. DYBCZYŃSKI, *J. Chromatogr.*, 32 (1968) 394.
- 11 L. WÓDKIEWICZ ET R. DYBCZYŃSKI, *J. Chromatogr.*, 68 (1972) 131.
- 12 R. DYBCZYŃSKI, *J. Chromatogr.*, 50 (1970) 487.
- 13 A. DELLE SITTE ET R. D. BAYBARZ, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 2201.
- 14 N. A. KOSTROMINA ET E. M. SLOVACHEVSKAYA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 13 (1968) 577.
- 15 R. DYBCZYŃSKI, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 79.
- 16 E. BRUCHER ET I. TÓTH, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 12 (1972) 53.