

CHROM. 7716

ÉCHANGE D'ANIONS DES ÉLÉMENTS SUR UNE RÉSINE ÉCHANGEUSE ANIONIQUE DE FAIBLE BASICITÉ EN MILIEU DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE

LUDMIŁA WÓDKIEWICZ et RAJMUND DYBCZYŃSKI

Département de Chimie Analytique, Institut de Recherches Nucléaires, Varsovie (Pologne)

SUMMARY

Anion-exchange behaviour of some elements on a weakly basic anion exchanger in hydrobromic acid medium

The adsorbability of several elements has been studied in the system weakly basic anion exchange resin Amberlite IRA-68 (Br^-)-HBr + Br_2 . Distribution coefficients of more than 30 elements were determined by batch equilibration in the HBr concentration range 0.01–12 M. In most instances the distribution coefficients increase with increase in acid concentration. Some elements, such as Cu, Co, Fe, Mn, In, Ga and U, are adsorbed only at acid concentrations greater than 4 M. Pt, Hg, Ag and, to a somewhat smaller extent, Au, Tl and Re, show high distribution coefficients in dilute HBr solution. In general, the adsorbabilities of elements on Amberlite IRA-68 in the bromide system are lower than the adsorbabilities in an analogous system with strongly basic Dowex 1 resin. The observed differences in distribution coefficients are high enough for some interesting separations to be obtained. The possibility of column separations of several mixtures, such as Eu-U, Zn-Cd-Hg and Cu-Ag-Au, was demonstrated. The influence of temperature on the separation of the latter mixture was studied and the most important chromatographic parameters (distribution coefficients, separation factors, resolutions and plate heights) were calculated.

INTRODUCTION

Contrairement aux résines échangeuses d'anions fortement basiques, les échangeurs d'anions faiblement basiques ont été généralement peu utilisés à la séparation des éléments minéraux en chimie analytique et en radiochimie. Des résultats intéressants ont été obtenus par des chercheurs japonais^{1,2} qui ont étudié l'adsorption en milieu HCl et H_2SO_4 de certains éléments sur une résine anionique à structure de condensation (Amberlite CG-4B). La séparation de certains éléments a été également effectuée sur un échangeur de cellulose faiblement basique^{3,4}. Dans le présent travail, on étudie les échanges d'anions d'une série d'éléments dans un système de la résine échangeuse anionique de polymérisation de faible basicité Amberlite IRA-68-solution aqueuse de HBr.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Résine

Une résine d'anions faiblement basique était utilisée: Amberlite IRA-68 (fabriquée par Rohm & Haas, Philadelphia, Pa., États-Unis) à structure polyacrylique réticulée, hautement poreuse et possédant les groupements fonctionnels $-N(R_2)$, avec granulométrie $2 \text{ mm} > \varnothing > 0.33 \text{ mm}$ (sur le produit commercial) et $0.08 \text{ mm} > \varnothing > 0.06 \text{ mm}$ (sur le produit broyé).

Le conditionnement préalable et l'obtention de la fraction granulométrique voulue ont été décrits précédemment⁵. La capacité d'échange, Z_c , déterminée par la méthode décrite⁶, est de 5.06 méquiv./g de la résine sèche (Br^-). Il a été constaté que plusieurs cycles d'utilisation et de régénération de la résine diminuent faiblement la capacité d'échange. La densité du lit est 0.27 g de la résine sèche par 1 cm^3 de lit.

Indicateurs radioactifs

Les radioisotopes ont été obtenus par irradiation par neutrons thermiques, dans un réacteur des nitrates ou des oxydes des métaux étudiés.

Solution étalon

Pour les éléments ne possédant pas de radioisotopes utilisables (U, Pb, V), on emploie les solutions de bromures.

Appareillage

Il comprend une colonne en verre de diamètre 0.2 cm, hauteur 15 cm, entourée d'une double enveloppe de verre, thermostatée. L'élément étudié est distribué par une burette sous pression. L'autre appareillage était un collecteur des fractions (Unipan 206B), un compteur de Geiger-Müller, un compteur de scintillation de puits 1 \times 1 in. NaI (Tl), un analyseur d'amplitude à 4000 canaux DIDAC muni d'un détecteur Ge/Li, et un spectrophotomètre Specol.

Méthodes analytiques

On mesure l'activité des échantillons marqués. Quant aux échantillons inactifs ils sont analysés de la manière suivante:

l'U(VI): par la méthode spectrophotométrique (peroxydique)⁷;

le V(V): par spectrophotométrie à l'aide de BFHA (N-benzoylphenylhydroxylamine)⁸;

le Pb: par volumétrie à l'EDTA⁹.

Détermination des coefficients de partage

Le coefficient de partage de masse, λ (mole par gram de la résine sèche (Br^-)/mole de la solution) est déterminé par la méthode d'équilibre comme on a publié précédemment^{5,10,11}. Le coefficient de partage plus bas est déterminé par la méthode de colonne^{12,13}.

TABLEAU I

COEFFICIENTS DE PARTAGE DES ÉLÉMENTS DANS LE SYSTÈME RÉSINE ANIONIQUE FAIBLEMENT BASIQUE AMBERLITE IRA-68 (Br⁻)-HBr(aq.)

Elément	<i>c_{HBr}</i> (M)								
	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	4.0	6.8	10	12
Pt(IV)	10 000	4100	3800	1600		147	130		150
Hg(II)	5 500	4100	3800	1600	570	110	27	23	24
Ag(I)	5 000	3680		640	200	16	7	3.8	3
Au(III)		450	200	138	131	67	46	49	47
Tl(III)			1002	474	287	118	87	69	
Re(VII)	464		142	32		9	6.5		
Ir(IV)	287		128		128		22	13	17
W(VI)	300*	340*	280*		150	115	90		25
Mo(VI)	107*	80*	42*	19	4	11	32		77
Nb(V)	71*	105*	37*	7*		13	35	56	82
Sn(IV)	26*	44*	60*	70		91	96	99	117
Hf(IV)	28*		28*		15*	0.5	1	1.5	18
Zr(IV)	35*	12*	2*	5*	5	12	13		77
Pb(II)	24	23	39	59	37	14	18	23	
Ga(III)	0	0	0	2.6	0.9	4	35	46	118
Cd(II)	27		33	40	25	20	16	22	17
Zn(II)	0	0	0	0	1.1	42	35	35	32
U(VI)	0	0	0	0	1	14	32	48	67
Sb(V)	2.4*	0.8*		1	6	10	8.6		10.2
In(III)	0	0	0	0	5	18	27	46	
Tm(III)	0	0	1	1	1	5	7	11	24
V(IV)	0	0	0	0	1.8	1.9	1.8	1.9	2.4
Mn(II)	0	0	0	0	0	0	1.8	2.8	17
Fe(III)	0	0	0	0	0	0	3.1	22	17
Co(II)	0	0	0	0	0	0	0	20	25
Cr(III)	0	0	0.9	1.4	1.2	1	1.7	2	1.6
Cu(II)	0	0	0	1.3	1.5	1.5	2.5	6	8
Cs(I)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca(II)	0	0	0	0	0	0	0	0	0

* Les résultats ne sont pas reproductibles à cause de l'hydrolyse.

RÉSULTATS

Le Tableau I rassemble les résultats des déterminations pondérales des coefficients de partage entre une résine anionique faiblement basique et une solution aqueuse de HBr dans un domaine de concentration de 0.01–12 M. Pour les éléments ne s'adsorbant pas sur la résine dans ce domaine de concentration de HBr, on indique $\lambda = 0$. En se basant sur les résultats obtenus, on procède à une série de séparations radiochimiques. Des exemples pratiques d'utilisation de l'Amberlite IRA-68 pour la séparation sont montrés sur les Figs. 1, 2 et 3. La Fig. 4 montre l'influence de la température sur le processus de séparation d'une solution de Cu, Ag et Au à 25, 50 et 75°.

Le facteur de séparation d'une solution $\alpha_1^2 = \lambda_2/\lambda_1$, est calculé à partir des courbes d'éluion. De même: l'hauteur du plateau théorique

$$H = \frac{L}{N} = \frac{L \sigma}{(V_{\max.} - V_0)}$$

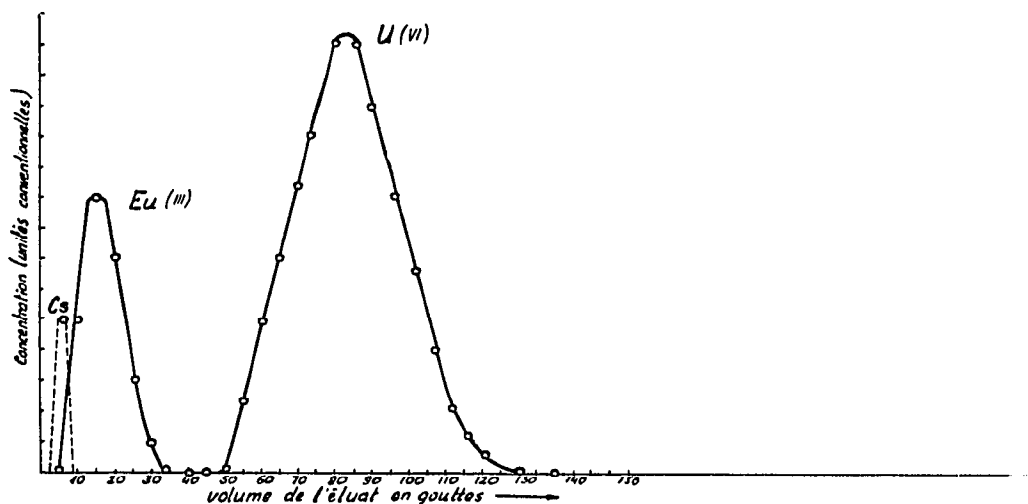


Fig. 1. Séparation de l'europlum(III) avec l'uranium(VI). Amberlite IRA-68 (Br^-), $20 \mu\text{m} \leq \varnothing \leq 80 \mu\text{m}$; colonne, $6 \text{ cm} \times 0.031 \text{ cm}^2$. Éluant: $6.8 \text{ M HBr} + 0.004 \text{ M Br}_2$. Vitesse d'élution: 0.6 cm/min .

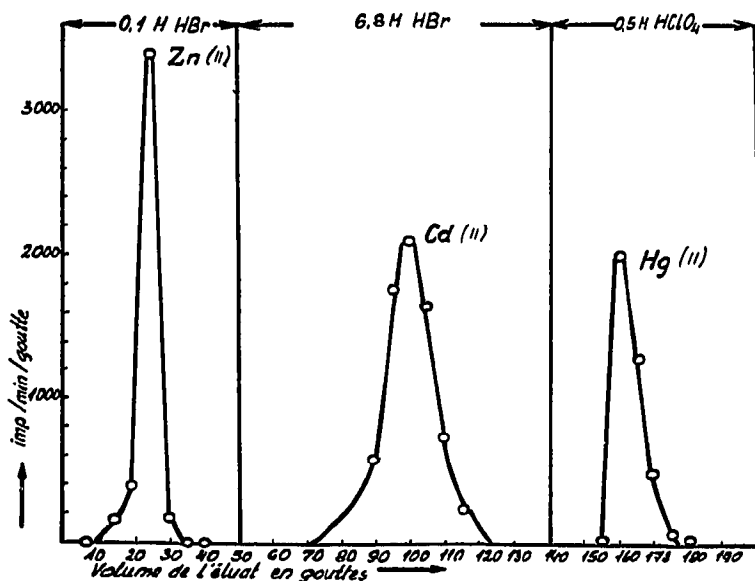


Fig. 2. Courbe d'élution du Cd(II) , Zn(II) et Hg(II) . Amberlite IRA-68 (Br^-), $20 \mu\text{m} \leq \varnothing \leq 80 \mu\text{m}$; colonne, $6 \text{ cm} \times 0.031 \text{ cm}^2$. Éluant: 0.1 M HBr , 6.8 M HBr et 0.5 M HClO_4 . Vitesse d'élution: 0.65 cm/min .

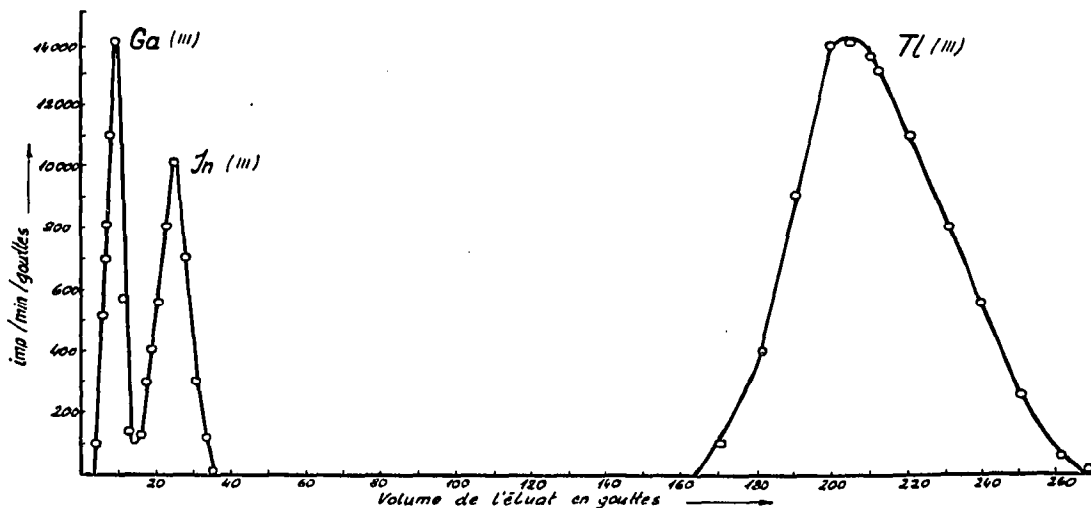


Fig. 3. Courbe d'élution du Ga(III), In(III) et Tl(III). Amberlite IRA-68 (Br⁻), 20 $\mu\text{m} \leq \varnothing \leq 80 \mu\text{m}$; colonne, 6 cm \times 0.031 cm². Éluant: 4 M HBr. Vitesse d'élution: 0.6 cm/min.

où

- L = hauteur de la colonne de résine;
- N = nombre des plateaux théoriques;
- $V_{\text{max.}}$ = volume de la rétention;
- V_0 = volume mort de la colonne;
- σ = écart type d'un pic donné.

La résolution des pics, R_3 , est

$$R_3 = \frac{U_{\text{max.}(1)} - U_{\text{max.}(2)}}{3(\sigma_1 - \sigma_2)}$$

Les valeurs numériques de ces paramètres sont indiquées sur la Fig. 4. La Fig. 5 montre les variations du facteur de séparation et de la résolution en fonction de la température. Cette figure montre également la hauteur du plateau théorique normalisé pour une valeur donnée du coefficient de partage volumique λ' .

DISCUSSION

D'après les résultats rassemblés dans le Tableau I on peut classer les éléments étudiés en quatre groupes quant à leur propriété d'échange d'anions dans le système étudié:

- (1) Les éléments non absorbés par la résine dans tout le domaine de concentration en HBr. Ces éléments appartiennent aux IA et IIA de la classification périodique.
- (2) Les éléments dont les coefficients de partage augmentent avec la concentration en HBr. Cependant λ reste zéro pour les concentrations inférieures à 1 M.

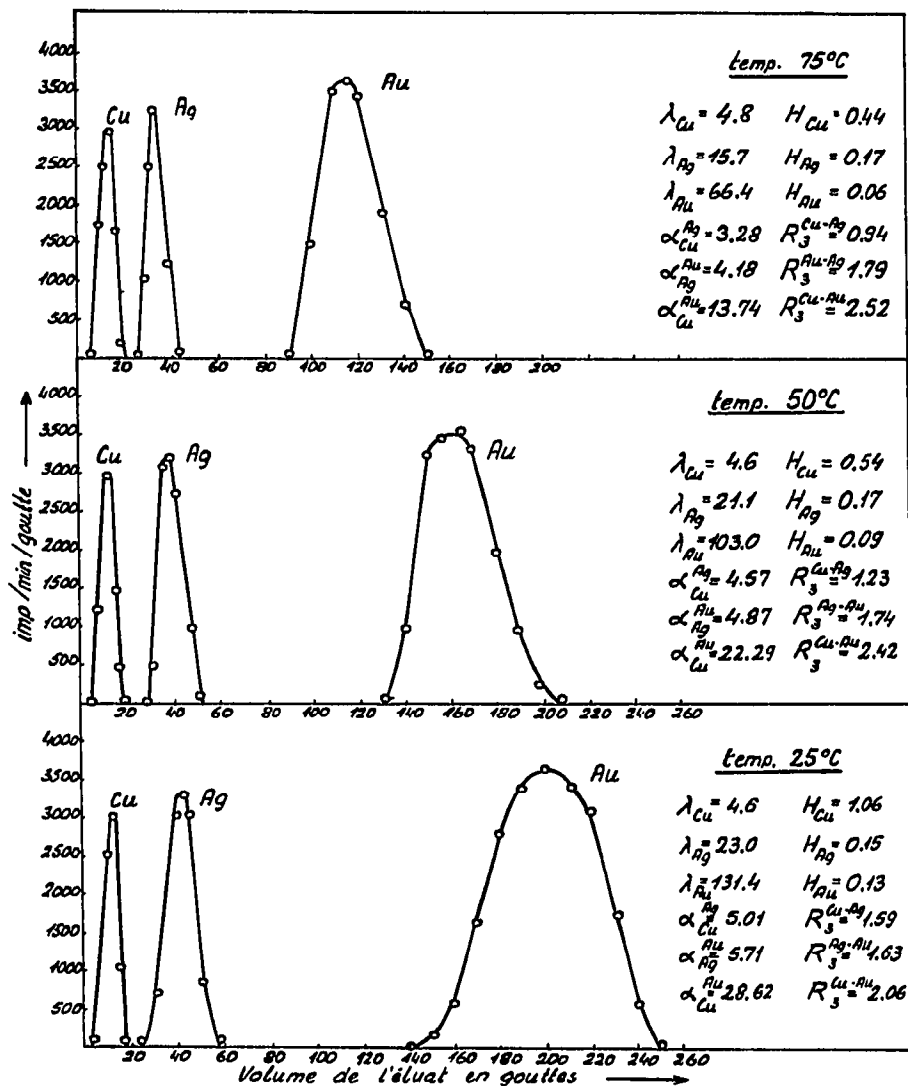


Fig. 4. Influence de la température sur la séparation du cuivre(II), de l'argent(I) et de l'or(III). Amberlite IRA-68 (Br⁻), $20 \mu\text{m} \leq \varnothing < 80 \mu\text{m}$; colonne, $6 \text{ cm} \times 0.031 \text{ cm}^2$. Éluant: $3.204 \text{ M HBr} + 0.004 \text{ M Br}_2$. Vitesse d'élution: 0.65 cm/min .

Ce sont les éléments de terres rares, Zr, V, Nb, Cr(III), Mo, U(VI), Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, In, Sb et Sn.

(3) Les éléments dont le coefficient de partage diminue dans le domaine indiqué de concentration de HBr, quand la concentration de ce dernier augmente. Il faut mentionner ici Ag, Au, Hg, Pt, Ir, Re et Tl(III).

(4) Les éléments présentant un maximum du coefficient de partage pour certains concentrations de HBr. Ce sont Cd, Zn et Pb.

En comparant les résultats obtenus avec les données d'Andersen *et al.*¹⁴ concernant l'adsorption des éléments sur une résine fortement basique en milieu

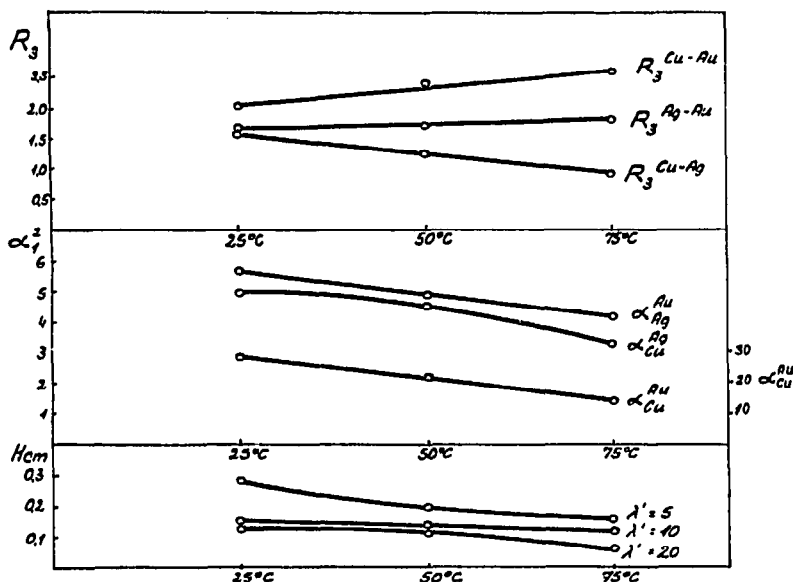


Fig. 5. Les coefficients de partage, facteurs de séparation, résolutions des pics et l'hauteur du plateau théorique pour la séparation du Cu, Ag et Au au système Amberlite IRA-68 (Br^-)-3,204 M HBr + 0,004 M Br_2 en fonction de la température.

HBr, on peut constater qu'une résine faiblement basique montre généralement une affinité plus faible pour la plupart des éléments.

Grâce à cette propriété, certains éléments à coefficient de partage élevé vis à vis d'une résine fortement basique dans la totalité du domaine de concentration de HBr, peuvent être éliminés de l'échangeur faiblement basique à l'aide d'un volume raisonnable d'éluant.

L'allure des courbes dans le système des coordonnées $\log \lambda/c_{HBr}$ est dans les deux cas similaire. Cependant, exceptionnellement la courbe de Ga, contrairement à l'adsorption sur une résine anionique fortement basique, ne montre pas ici de maximum. Il en est de même en milieu HCl avec une autre résine faiblement basique, Amberlite CG-4B¹¹. L'adsorption de cet élément croît rapidement pour les concentrations de HBr supérieures à 4 M.

Les éléments suivants démontrent les coefficients de partage exceptionnellement élevés dans un domaine de faibles concentrations de HBr: Pt, Hg, Ag; et dans plus faible mesure: Ir, Au, Re et Tl(III). Ils appartiennent au troisième groupe de la classification indiquée.

Le Pb, le Zn et le Cd montrent un maximum d'adsorption pour la concentration de HBr de 0,5-4 M. Il en est de même sur Amberlite CG-4B en milieu chlorhydrique et aussi sur une résine de forte basicité Dowex 1 en solution de HBr et HCl.

Des possibilités de séparation de certains éléments sur la résine étudiée résultent des différences relativement élevées sur du coefficient de partage. L'Eu (et les autres terres rares) est séparé à partir de l'U à l'aide de HBr de 6,8 M.

Le Zn, Cd et Hg peuvent être séparés sur l'Amberlite IRA-68 à l'aide des solutions de HBr de 0,1 et 6,8 M et $HClO_4$ de 0,5 M. Un autre exemple est celui de la

séparation de Ga, In et Tl. L'acide bromhydrique retire ces éléments de la colonne avec un rendement satisfaisant.

L'étude de l'influence de la température sur la séparation d'une solution de Cu, Ag et Au permet de déduire des conclusions intéressantes. Ils sont illustrés sur les Figs. 4 et 5. Le facteur de séparation, α , des éléments examinés diminue lorsque la température augmente. Les hauteurs des plateaux théoriques diminuent aussi mais à un degré différent pour des diverses valeurs de λ' . La résolution R_3 , qui est une fonction du coefficient de séparation et du nombre des plateaux de colonne, diminue et parfois augmente légèrement suivant l'un de deux facteurs qui domine dans la détermination de la valeur de R_3 ^{5,12} (cf., Fig. 5). Le coefficient de partage de l'élément élué en dernier (Au) décroît lorsque la température augmente; cela signifie qu'à une température supérieure il est parfois possible d'effectuer la séparation plus rapide, sans perte et même en augmentant la résolution.

Globalement, il faut constater que l'emploi des résines anioniques de faible basicité crée parfois des nouvelles possibilités de séparation. Les travaux dans cette direction seront poursuivis.

La différence relativement élevée de la possibilité d'échange d'anions d'éléments appartenant au même groupe de la classification périodique fait, que le système Amberlite IRA-68-HBr peut être utilisé pour une série des séparations d'une grande importance dans l'analyse chimique et radiochimique. La possibilité d'élué dans un temps raisonnable, presque tous les éléments étudiés au moyen des concentrations courantes de HBr constitue un avantage réel.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Mme. M. Marecka pour sa collaboration technique dans l'élaboration du présent travail.

RÉSUMÉ

Une étude est effectuée sur le comportement des certains éléments dans le système: la résine échangeuse d'anions de faible basicité Amberlite IRA 68 (Br^-)-HBr + Br_2 . Les coefficients de partage de 30 éléments en fonction de la concentration en HBr (0.01-12 M) ont été déterminés. Pour la plupart des éléments les coefficients de partage croissent avec l'augmentation de la concentration en acide. Pt, Hg, Ir, Au, Ag, Tl(III) et Re démontrent les coefficients de partage exceptionnellement élevés surtout dans le domaine de faible concentration en HBr. Leur adsorption sur la résine diminue avec l'augmentation de la concentration en acide. Généralement la résine étudiée montre l'affinité plus faible pour la plupart des éléments vis à vis de la résine fortement basique comme Dowex 1. Les différences entre les coefficients de partage des certains éléments sont suffisamment élevées pour effectuer des séparations intéressantes. On a présenté plusieurs exemples des séparations de colonne des métaux (Eu-U, Zn-Cd-Hg, Cu-Ag-Au). L'influence de la température sur la séparation du mélange de Cu-Ag-Au a été étudiée et les plus importantes valeurs (coefficients de partage, facteurs de séparation, résolution et l'hauteur du plateau théorique) ont été calculées.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Kuroda, K. Ishida et T. Kiriya, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1502.
- 2 R. Kuroda, K. Oguma, N. Kono et Y. Takahashi, *Anal. Chim. Acta*, 62 (1972) 341.
- 3 R. Kuroda et K. Ishida, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 212.
- 4 R. Kuroda et N. Yoshikuni, *Talanta*, 18 (1971) 1123.
- 5 R. Dybczyński, *Inst. Bad. Jad.*, *Rapport*, 1115/C/VIII/1969.
- 6 Z. Błaszowska et R. Dybczyński, *Przem. Chem.*, 38 (1959) 168.
- 7 C. J. Rodden, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, McGraw Hill, New York, 1960, p. 91.
- 8 D. E. Ryan, *Analyst (London)*, 85 (1960) 569.
- 9 H. Flaschka, *Mikrochim. Acta*, 39 (1952) 315.
- 10 R. Dybczyński, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 79.
- 11 R. Dybczyński, *Rocz. Chem.*, 41 (1967) 1689.
- 12 R. Dybczyński, *J. Chromatogr.*, 31 (1967) 155.
- 13 L. Wódkiewicz et R. Dybczyński, *J. Chromatogr.*, 68 (1972) 131.
- 14 T. Andersen et A. B. Knutsen, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 849.