

CHROM. 12,170

CONTRIBUTION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE À LA SÉPARATION DES LANTHANIDES TRIVALENTS SUR RÉSINE CATIONIQUE EN PRÉSENCE D'EDTA

II. INFLUENCE DU DIAMÈTRE DES GRAINS DE RÉSINES HOMOGÈNES ET DE L'UTILISATION DE RÉSINES PELLICULAIRES SUR LA RÉOLUTION CHROMATOGRAPHIQUE

F. SCHOEBRECHTS, E. MERCINY et G. DUYCKAERTS

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

(Reçu le 25 juin 1979)

SUMMARY

High-performance liquid chromatographic separation of trivalent lanthanides on cationic exchanger with EDTA. II. Variation of the chromatographic resolution with the particle size of homogeneous resin beads and the thickness of pellicular ion exchangers

The separation of lanthanides on a cationic exchanger with EDTA was investigated by high-performance liquid chromatography. The chromatographic resolution depends upon the particle size of the homogeneous resin beads. The resolution achieved with 13- μm beads is three times better than with 74- μm beads. However, resolution reaches a maximum for 10 μm due to the contribution to the height equivalent to a theoretical plate of the slow kinetics of the decomplexation of lanthanides-EDTA chelates. This phenomenon is found to limit as well the resolution when pellicular ion exchangers are used; moreover, pellicular ion exchangers are found to be of limited interest due to the lower value of the diffusion coefficient when the thickness of the shell is decreased.

INTRODUCTION

Après avoir exposé, dans une première partie, la synthèse et les propriétés des résines pelliculaires échangeuses d'ions à base de polystyrène-divinylbenzene sulfonate SX-8¹, nous nous proposons dans cet article d'en établir les performances en chromatographie dans le cas de la séparation des lanthanides trivalents et de comparer les résultats obtenus avec ceux sur résines du même type mais homogènes et de petit diamètre. Les expériences de chromatographie sous pression ont été effectuées par élution au moyen d'une solution aqueuse d'EDTA qui a été préférée à l'acide α -hydroxyisobutyrique; il semble, en effet, que l'isotherme de distribution des lanthanides n'est pas linéaire dans ce dernier cas² rendant ainsi l'interprétation théorique des

résultats plus difficile. L'EDTA, comme d'autres acides polyamino-polyacétiques, présente le handicap d'une cinétique de décomplexation lente; il est possible d'y remédier en travaillant au-dessus de la température ambiante³.

D'après les travaux de Rhyll⁴, Brucher et Szilagy⁵, Glentworth *et al.*⁶, Merbach et Gnagi^{7,8}, il semble cependant possible d'améliorer la cinétique chimique en travaillant en milieu acide et en présence d'un second complexant. C'est pourquoi nos expériences de chromatographie ont été réalisées dans les conditions suivantes: une solution 10^{-3} M EDTA, 10^{-1} M glycolcolle, $2.00 \leq \text{pH} \leq 2.60$ et une température comprise entre 12° et 40° .

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

L'alimentation s'effectue au moyen d'une pompe Orlita type DMP AE 10.4; une valve d'injection sous pression type Valco montée au sommet de la colonne permet l'introduction d'un échantillon 10μ . La colonne en est gainée par une bague d'acier inoxydable. Comme la valeur de la hauteur équivalente à un plateau théorique (HETP) ne devient indépendante du diamètre de la colonne qu'à partir de 0.7 cm (ref. 9), toutes les expériences ont été effectuées avec des colonnes possédant ce diamètre intérieur; la hauteur varie entre 10 et 25 cm. Un manteau thermostatique entoure la colonne et permet de la maintenir à température constante ($\pm 0.1^\circ$). Le système de détection, qui a été élaboré, mesure en continu l'activité de l'éluat contenant des traceurs radioactifs des lanthanides (émetteurs β , γ) au moyen d'un cristal scintillant à puits NaI (TI) (Fig. 1): l'effluent arrive dans le puits du détecteur par un tuyau en teflon à paroi mince; celui-ci traverse le blindage en plomb perpendiculairement au puits et il s'enroule en double spirale sur un support cylindrique en plexiglas (a). Un pas de vis permet de faire coulisser le support (a) dans le chapeau (b) du château de plomb en enroulant la double spirale. Il devient dès lors possible de modifier manuelle-

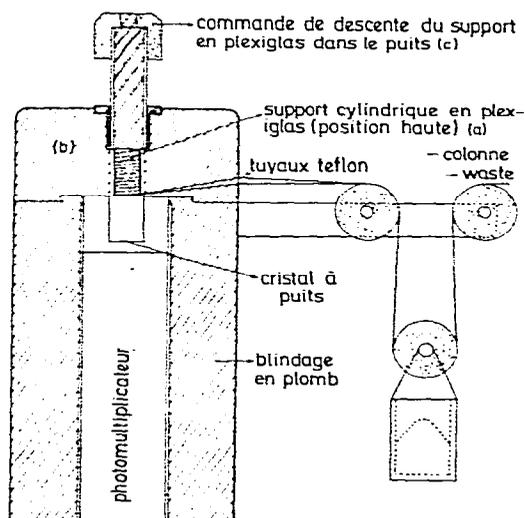


Fig. 1. Schéma du système de détection γ en continu.

ment (c), entre certaines limites (0.1 et 2.0 ml), le volume de détection et de se placer ainsi pour chaque pic d'éluion dans les conditions optimales de détection du point de vue comptage et résolution¹⁰.

Traceurs radioactifs de lanthanides

Les traceurs radioactifs utilisés sont ¹⁷⁰Tm, ¹⁶⁰Tb, ¹⁵³Gd et ^{152,154}Eu. Le mélange de lanthanides, injectés en doses traceurs dans la colonne, se trouve dans une solution de composition identique à celle de l'éluant.

Eluant et résines

L'EDTA, le glycofolle (GH) (Merck, Darmstadt, R.F.A.) et NH₄Cl (Backer) servant à la préparation de la solution éluante sont des produits purs pour analyse. Le pH est ajusté au moyen d'un pHmètre Radiometer par addition de HCl p.a. Les résines échangeuses cationiques homogènes sont des produits pour analyse (Bio-Rad Labs., Richmond, Calif., U.S.A.) et elles ont les caractéristiques suivantes: Dowex AG 50-X8 (74 μm), Bio-Beads SX-8 (59 μm), Aminex A-5 (13 μm) et Aminex A-8 (6.5 μm). Les résines pelliculaires ont été préparées par sulfonation des résines Bio-Beads SX-8 suivant la méthode décrite dans la première partie de cette publication¹; elles sont caractérisées par les symboles Pel (94), Pel (17), Pel (10) et Pel (5.4) correspondant aux capacités 8.5 · 10⁻³, 5.5 · 10⁻³, 1.5 · 10⁻³, 3.1 · 10⁻⁴ ion g/g de polymère vierge.

Détermination du nombre de plateaux théoriques

Le nombre de plateaux théoriques (*n*) est obtenu à partir du chromatogramme en utilisant la formule suivante:

$$n = 8 \times \left(\frac{V_R}{\beta} \right)^2 \quad (1)$$

dans laquelle β est la largeur du pic d'éluion à une hauteur correspondant à C_{max}/e et V_R est le volume de rétention.

RAPPEL THÉORIQUE

Avant d'aborder l'exposé des résultats expérimentaux et leur discussion, il convient de rappeler brièvement la définition du principal critère permettant d'apprécier la qualité d'une séparation chromatographique à savoir la résolution (R_S):

$$R_S = \frac{V_{R2} - V_{R1}}{\frac{\omega_1}{2} + \frac{\omega_2}{2}} \quad (2)$$

V_{R1} et V_{R2} sont les volumes de rétention des éléments voisins 1 et 2 et ω₁ et ω₂ sont les distances séparant les deux points d'intersection avec l'axe des abscisses des tangentes passant par les points d'inflexion des courbes d'éluion 1 et 2, assimilés à des gaussiennes. L'éqn. 2 peut se mettre sous la forme suivante mettant en évidence les facteurs dont dépend essentiellement la résolution:

$$R_S = 1/4 \cdot \frac{R - 1}{R} \cdot \frac{K_D}{K_D + \alpha} \cdot n^{1/2} \quad (3)$$

dans laquelle R = facteur de séparation pour les éléments 1 et 2; K_D = coefficient de distribution; $K_D/(K_D + a)$ est en général voisin de l'unité et il influence peu la valeur de R_S .

Le facteur de séparation des lanthanides en chromatographie d'éluion avec l'EDTA sur échangeur cationique est approximativement dans le rapport inverse des constantes de formation des chélates qui sont connues¹¹; la présence d'un second complexant (GH) entraîne la formation de complexes mixtes lanthanides-EDTA-GH qu'il convient de rechercher; il faut aussi déterminer les constantes de formation afin de pouvoir apprécier leur influence sur le facteur de séparation. Comme nous le verrons dans une troisième partie¹², cette influence est minime et, dès lors, la résolution R_S dépend essentiellement du nombre de plateaux théoriques.

Les théories de la chromatographie développées par Glueckauf¹³ et Giddings¹⁴, en ce qui concerne les résines homogènes, et par Hansen et Gilbert^{15,16} pour les résines pelliculaires, conduisent à la formule suivante donnant la hauteur équivalente à un plateau théorique (h):

$$h = \frac{1}{\frac{1}{2\lambda d_p} + \frac{D_m \cdot (1 + 35d_p F_c)}{(K_D^*/K_D^* + a)^2 \cdot 0.0665 d_p^2 \rho F_c}} + \frac{K_D^*}{(K_D^* + a)^2} \cdot \frac{k \cdot (2R)^2 F_c}{D_S} \quad (4)$$

dans laquelle:

- d_p = diamètre moyen des grains de la phase stationnaire (cm);
- F_c = débit d'éluion ($\text{ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$);
- K_D^* = coefficient de distribution rapporté à l'unité de volume de colonne* et de phase mobile;
- D_m = coefficient de diffusion dans la phase mobile ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$);
- D_S = coefficient de diffusion dans la phase stationnaire ($\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$);
- k = paramètre dépendant de l'épaisseur de la pellicule sulfonée, calculé par Hansen et Gilbert^{15,16};
- R = épaisseur radiale sulfonée;
- λ = facteur géométrique de remplissage;
- a = fraction du volume de la colonne occupée par la phase mobile;
- ρ = densité de la phase stationnaire.

La discussion des résultats chromatographiques sur la base des formules 3 et 4 nécessite d'une part la mesure de F_c , a , d_p et de l'épaisseur de la pellicule sulfonée¹ et d'autre part la détermination de K_D^* à partir de V_R , de λ (ref. 17), de D_m et D_S ; la détermination des coefficients de diffusion dans nos conditions expérimentales sera exposée dans la troisième partie de cette publication.

RÉSULTATS

Variation de h avec le diamètre des grains de résines homogènes

Lorsqu'on considère les valeurs expérimentales de h obtenues avec quatre ré-

* Le volume de la colonne est défini comme le volume total occupé par la phase mobile et par la phase stationnaire active (pellicule sulfonée).

sines de grosseurs différentes, soit Dowex AG 50-X8 ($74 \mu\text{m}$), Bio-Beads SX-8 sulfonée homogène ($59 \mu\text{m}$), Aminex A-5 ($13 \mu\text{m}$) et Aminex A-8 ($6.5 \mu\text{m}$) en fonction du diamètre moyen des grains, toutes les autres conditions (F_c , K_D , D_S etc.) étant maintenues sensiblement constantes, et qu'on les compare avec les valeurs calculées par la formule 4, on peut faire les constatations suivantes (Fig. 2):

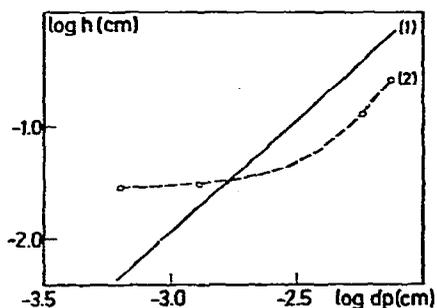


Fig. 2. Hauteur équivalente à un plateau théorique (h) en fonction du diamètre des grains de résine homogène. (1) Courbe théorique calculée à partir de la formule 4 en utilisant les valeurs suivantes: $K_D = 17$; $\alpha = 0.4$; $F_c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; $\lambda = 2.5$; $D_S = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$; $D_m = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$. (2) Courbe expérimentale.

La valeur expérimentale de h diminue pour tendre vers une valeur constante en deçà de $10 \mu\text{m}$ (courbe 2).

La diminution de h avec d_p observée est fort différente de ce que prévoit la théorie (courbe 1).

Les résines de gros diamètres (de l'ordre de $50 \mu\text{m}$) tout en étant moins performante que celles à petits grains ($= 10 \mu\text{m}$), paraissent se comporter expérimentalement de manière plus favorable que le laisse prévoir la théorie (formule 4) alors que c'est l'inverse pour les résines à petits grains.

Variation de h avec l'épaisseur des résines pelliculaires

Lorsqu'on examine la variation de h en fonction de la capacité des résines pelliculaires Bio-Beads SX-8 que nous avons préparées¹, on arrive aux mêmes conclusions (Fig. 3):

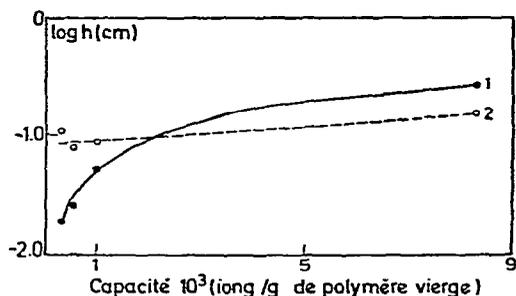


Fig. 3. Variations expérimentales et calculées sur base de l'équation 4 du $\log h$ en fonction de la capacité des résines pelliculaires. (1) Courbe calculée; (2) courbe expérimentale. Conditions: $K_D = 15$; $\alpha =$ de 0.3 à 0.9; $F_c = 4.7 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^2$; $D_S =$ de 7.5 à $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$; $D_m = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$; $\lambda = 2.0$.

La résine de capacité élevée (pellicule épaisse) est plus efficace que ne le prévoit la théorie.

Les résines de faibles capacités (pellicule fine) sont par contre moins efficaces que ne le prévoit la théorie.

En conséquence, la diminution observée pour h avec la capacité (courbe 2) est beaucoup plus faible que le laisse prévoir la théorie (courbe 1).

DISCUSSION

On peut tout d'abord constater que, dans les conditions de travail qui doivent fournir la résolution maximale, à savoir les résines homogènes fines et les résines pelliculaires minces, le nombre de plateaux calculé est plus grand que celui déterminé expérimentalement; cela ressort du Tableau I où l'on trouve le rapport $h_{exp.}/h_{calc.}$ dans l'hypothèse où la vitesse de décomplexation est rapide vis-à-vis de la diffusion des lanthanides en solution et dans la résine (colonne 2): ce rapport dépasse l'unité pour la résine à fins grains (Aminex A-5, 13 μm et Aminex A-8, 6.5 μm) et pour les résines pelliculaires minces, et ce d'autant plus que la pellicule est mince. Il faut, dans doute, attribuer ce fait, au moins partiellement, à la cinétique de décomplexation non négligeable des lanthanides trivalents dont il n'est pas tenu compte dans la formule 4. Cette interprétation s'appuie notamment sur l'évolution de h en fonction du pH et sur les valeurs de h obtenues en présence et en l'absence de complexant: d'une part, en effet, on constate, lorsqu'on diminue le pH de la phase mobile, tous les autres paramètres étant maintenus sensiblement constants, que la valeur de h diminue (Tableau II) alors que théoriquement d'après l'éqn. 4 elle devrait rester sensiblement constante; d'autre part, l'éluion de Eu^{3+} en présence ou en l'absence de complexants sur la résine Aminex A-8 montre que le nombre de plateaux est 3.2 fois supérieur à celui observé en présence d.EDTA et de GH (Tableau III).

Il est possible d'interpréter semi-quantitativement ces deux observations en admettant une contribution de la cinétique de décomplexation à la valeur de h ; cette contribution doit être plus faible en milieu acide —et l'expérience le confirme— puisque la décomplexation y est plus rapide.

TABLEAU I

INFLUENCE DU DIAMÈTRE DES GRAINS DE RÉSINE HOMOGÈNE ET DE L'ÉPAISSEUR DES RÉSINES PELLICULAIRES SUR h

Résine	$(h_{exp.}/h_{calc.})$ moyen		
	h calc. par la formule 4	h calc. tenant compte de la cinétique de décomplexation	h calc. tenant compte de la pénétration incomplète
Aminex A-8 (6.5 μm)	(7 ± 2)	(1.6 ± 0.5)	
Aminex A-5 (13 μm)	1.4 ± 0.4	1.0 ± 0.3	
Dowex (74 μm)	0.6 ± 0.2	0.4 ± 0.2	0.7 ± 0.2
Pel (94)	0.3 ± 0.2	0.3 ± 0.2	0.9 ± 0.2
Pel (17)	1.5 ± 0.6	1.2 ± 0.5	
Pel (10)	3 ± 1	2.2 ± 0.9	
Pel (5.4)	8 ± 3	4 ± 2	

TABLEAU II

INFLUENCE DU pH SUR h

Résine: Amines A-5.

pH	NH^+ (mol · l ⁻¹)	h expérimental (cm)	h calculé (cm)	
			Formule 4	Tenant compte de la cinétique de décomplexation
2.00	1.00	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$0.6 \cdot 10^{-2}$	$0.9 \cdot 10^{-2}$
2.30	0.38	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$0.23 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
2.60	0.13	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$0.29 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-2}$

TABLEAU III

INFLUENCE DU pH SUR h

	h expérimental (cm)	h calculé	
		Formule 4	Tenant compte de la cinétique de décomplexation
pH = 2.00; 10^{-3} M EDTA; 10^{-1} M glycolle; 1.0 M NH_4Cl	0.039	0.0056	0.024
pH = 2.00; 2.0 M NH_4Cl	0.012	0.0098	

Nous avons essayé d'estimer, grosso modo, la contribution de la cinétique chimique à la valeur de h ; la décomplexation des chélates formés entre les lanthanides trivalents et l'EDTA étant une réaction de premier ordre⁵, on peut valculer le temps t nécessaire pour qu'une fraction F de lanthanide en solution se décomplexe:

$$F = \frac{C}{C_0} (1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

dans laquelle:

C = concentration (mol · l⁻¹) de Ln^{3+} à l'instant t ;

C_0 = concentration (mol · l⁻¹) en LnY et $LnYH$ à l'instant $t = 0$ ($H_4Y = EDTA$);

k = constante de vitesse de décomplexation (sec⁻¹).

Nous adoptons, pour nos calculs, faute de données, la valeur de k déterminée à 25° par Brucher et Szilagy⁵ pour Tb^{3+} en présence d'EDTA bien que nos essais aient été effectués dans une solution contenant à la fois l'EDTA et le glycolle et que Brucher et Szilagy aient mis en évidence l'effet catalytique du glycolle; en effet, il faut noter que cet effet catalytique a été mis en évidence à un pH où la forme GH est prépondérante alors que dans nos expériences le pH favorise la formation de GH_2^+ ; or, la fixation d'une molécule GH sur un complexe EuY^- par son groupement carboxylique doit augmenter la labilité du groupement Y^{4-} et ainsi augmenter la vitesse de décomplexation^{7,8}; par contre, on ne doit pas s'attendre à un tel effet dans le cas de la fixation sur le complexe de GH_2^+ . L'expression de la constante de vitesse k ainsi adoptée est de la forme suivante:

$$k \text{ (sec}^{-1}\text{)} = 33 \cdot [H^+] + 10^6 [H^+]^2 \quad (6)$$

Pour apprécier l'importance de la cinétique de décomplexation vis-à-vis des termes de diffusion dans la formule 4, nous allons partir de l'hypothèse que les contributions cinétiques et diffusionnelles sont dans le même rapport que celui des temps requis pour qu'une même fraction de complexe de lanthanide, F , se décomplexe ou s'échange avec la résine. La formule 5 permet de calculer le temps t pour la cinétique chimique d'une part et la formule 7 donne le temps t' pour l'échange par diffusion avec la résine d'autre part¹⁸:

$$t' = \frac{\tau \cdot d_p^2}{4 \cdot D_s} \quad (7)$$

τ peut être calculé à partir de l'expression:

$$F = \frac{(1 + D)}{D} \cdot \left(\frac{1 - ae^{a^2\tau}(1 + \operatorname{erf} a\sqrt{\tau}) - \beta e^{\beta^2\tau}(1 + \operatorname{erf} \beta\sqrt{\tau})}{a - \beta} \right) \quad (8)$$

où D est le rapport de distribution, c'est-à-dire le rapport des quantités de lanthanides fixés sur la résine et demeurant en phase aqueuse à l'équilibre; a et β sont les racines de l'équation $X^2 + 3DX - 3D = 0$; $\operatorname{erf}(z)$ est la fonction d'erreur $2/\sqrt{\pi} \int_0^z e^{-y^2} dy$.

Connaissant le rapport t/t' , on peut estimer la contribution de la cinétique chimique à la valeur de h , en le multipliant par la contribution de la diffusion à l'intérieur de la résine à cette même valeur de h (éqn. 9); cette contribution de cinétique chimique vaut:

$$\frac{t \cdot 4D_s}{\tau d_p^2} \cdot \frac{K_D^*}{(K_D^* + a)^2} \cdot \frac{0.035d_p^2 \cdot F_c}{D_s} = \frac{0.14t \cdot F_c}{\tau} \quad (9)$$

On obtient alors selon le pH les contributions suivantes à la valeur de h pour la cinétique chimique:

pH		
2.00	2.30	2.60
0.32 F_c	1.24 F_c	4.88 F_c

Tenant compte de ce terme supplémentaire dans la formule 4, on obtient pour les systèmes réputés performants un meilleur accord entre les valeurs expérimentales et calculées (Tableau I, colonne 3). Cette contribution permet en outre d'interpréter la diminution en h en milieu plus acide (Tableau II) ainsi que la différence observée dans les conditions expérimentales avec et sans complexant (Tableau III).

D'un autre côté, les systèmes réputés moins performants (grains de résine plus gros par exemple) fournissent des résultats meilleurs que ceux prévus par la théorie. Toutefois, avant de discuter ce fait assez singulier, il faut d'abord se rappeler que la formule 4 est basée sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices d'une part et que, d'autre part, le calcul de h nécessite la connaissance de paramètres qui sont

affectés d'erreurs expérimentales. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant d'arriver à certains écarts entre la théorie et l'expérience, écarts qu'il est assez difficile d'apprécier. Néanmoins, on peut se demander si, dans le cas des lanthanides trivalents, la pénétration du cation dans la résine au cours de l'élution chromatographique est complète; en effet, on peut calculer au moyen de la formule 10 la profondeur radiale (r) parcourue par le lanthanide dans un grain d'échangeurs d'ions à partir du coefficient de diffusion (D_S)¹⁹, du temps de rétention de cet élément dans un plateau théorique de la colonne, soit t_R/n , et en postulant que dans ce plateau l'équilibre entre es deux phases est atteint à 99% ($U(t) = 0.99$):

$$U(t) = 1 - \exp\left(-\frac{D_S t_R^2}{n^2}\right)^{1/2} \quad (10)$$

où t_R est le temps nécessaire à l'élution du maximum de concentration de l'élément considéré.

Ainsi pour $D_S = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ et t_R/n compris entre 18 et 35 sec (dans nos conditions expérimentales), la pénétration à l'intérieur d'un grain d'échangeur d'ions de 29 μm de rayon oscille entre 54 et 69% en volume. Tenant compte de cette pénétration radiale incomplète dont la formule 10 permet d'estimer la valeur, il devient possible de calculer approximativement une valeur de h (Tableau I, dernière colonne) correspondante, en assimilant la résine homogène à une résine pelliculaire. Le meilleur accord ainsi obtenu entre les valeurs expérimentales et calculées de h semble indiquer que la pénétration incomplète des lanthanides pourrait être à l'origine des écarts observés.

En conclusion, la cinétique de décomplexation devenant importante dans le cas des résines à grains fins et des résines pelliculaires minces d'une part et d'autre part la pénétration incomplète des ions lanthanides dans les résines de plus grands diamètres, ont comme conséquence que le gain en hauteur équivalente à un plateau théorique est moins important que ne le laisse prévoir la théorie actuelle (formule 4) lorsqu'on diminue le diamètre des grains de résines.

Néanmoins, ces deux facteurs sont insuffisants pour expliquer quantitativement un gain en HEPT plus faible encore lorsqu'on diminue l'épaisseur des résines pelliculaires; dans ce cas, il faut probablement tenir compte en plus d'une diminution du coefficient de diffusion particulière D_S , les expériences de la première partie¹ ayant montré que les résines à fines pellicules se comportent comme plus réticulées que leurs homologues homogènes.

CONSIDÉRATIONS PRATIQUES

Les Figs. 4 et 5 donnent l'évolution de la résolution en fonction de plusieurs paramètres chromatographiques.

Débit d'élution

R_S diminue lorsque F_c augmente (Fig. 4A) conformément à la formule 4; cette diminution est plus lente pour les résines pelliculaires (Fig. 5a), résultat en accord avec la formule 4 puisque, lorsque la contribution de la diffusion particulière diminue, h devient proportionnel à F_c^2 où $0 < g < 1.0$.

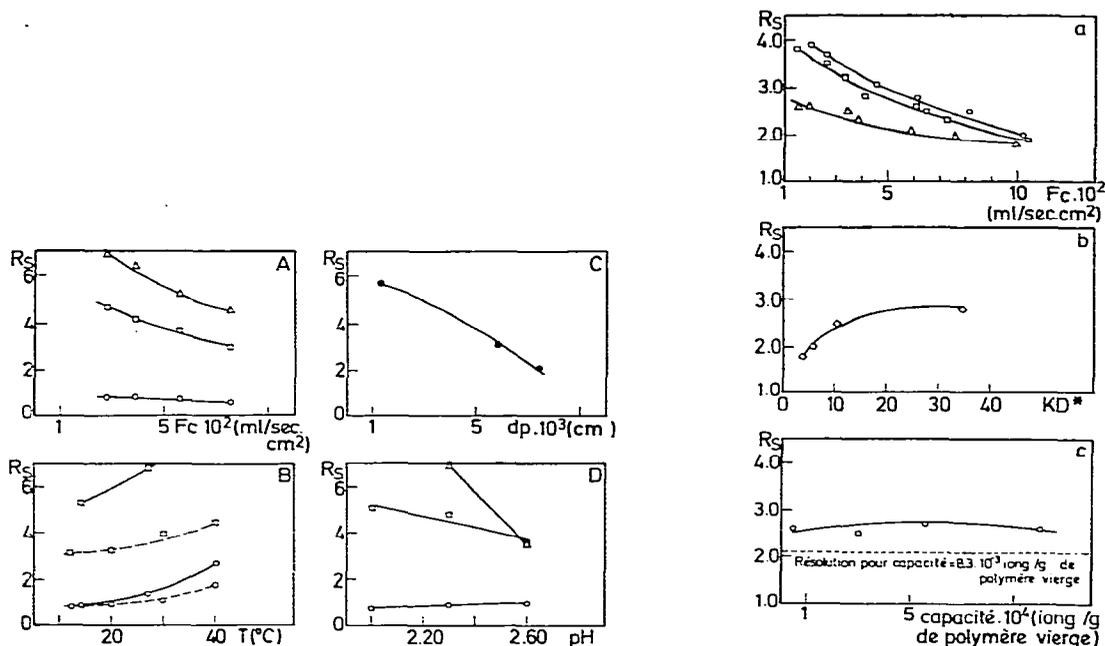


Fig. 4. Variation de R_S avec certains paramètres expérimentaux pour la séparation chromatographique des lanthanides par HPLC sur résine cationique. $[EDTA] = 10^{-3} M$; $[GH] = 10^{-1} M$. Δ , Tm-Tb; \square , Tb-Gd; \circ , Gd-Eu; \bullet , Tb-Eu. (A) Résine Aminex A-5; pH = 1.99; $[NH^+] = 1.0 M$; $T = 25^\circ$. (B) Résine Aminex A-5: - - -, pH = 2.00; $[NH^+] = 2.0 M$; $F_c = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. —, pH = 2.50; $[NH^+] = 0.4 M$; $F_c = 6.5 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. (C) Résine homogène: pH = 2.00; $[NH^+] = 1.0 M$; $F_c = 3.0 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; $K_D^* = 15$; $T = 25^\circ$. (D) Résine Aminex A-5: $F_c = 9 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$; $T = 25^\circ$.

Fig. 5. Variation de la résolution R_S avec différents paramètres chromatographiques dans la séparation des lanthanides (Eu-Tb) sur résine pelliculaire cationique ($T = 25^\circ$). pH = 2.00; $[EDTA] = 10^{-3} M$; $[GH] = 10^{-1} M$; $[NH^+] = 1.0 M$. (a) Résine pelliculaire Pel (17) (\circ); Pel (10) (\square); Pel (5) (\triangle). (b) Résine pelliculaire Pel (17): $F_c = 4 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. (c) Résine pelliculaire: $F_c = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Température

R_S augmente avec la température (Fig. 4B) puisque celle-ci a un effet bénéfique à la fois sur le facteur de séparation (à 12° , $\frac{E_d}{T_b}R = 1.13$ et $\frac{G_d}{T_b}R = 1.9$; à 40° , $\frac{E_d}{T_b}R = 1.24$ et $\frac{G_d}{T_b}R = 2.4$) et sur le nombre de plateaux théoriques par suite de l'augmentation des coefficients de diffusion et de la cinétique de décomplexation.

pH

L'évolution de R_S avec le pH de la phase éluante est un peu plus complexe dans la mesure où celui-ci influence en sens divers le facteur de séparation et le nombre de plateaux théoriques (Fig. 4D). Dans le cas des couples Tm-Tb et Gd-Tb, l'augmentation de n avec le pH par augmentation de la cinétique de décomplexation (facteur 3 à 4) l'emporte sur la diminution de R due à la formation du complexe LnYH ($\frac{G_d}{T_b}R = 2.3$ à pH = 2.00; $\frac{G_d}{T_b}R = 3.1$ à pH = 2.6). Dans le cas de la paire Eu-Gd pour lequel R est plus faible (1.1 à pH = 2.0 et 1.3 à pH = 2.6), c'est l'inverse qui se produit.

K_D^*

L'augmentation de K_D^* (Fig. 5b) provoque une diminution de la contribution de la diffusion particulaire dans la valeur de h (formule 4); celle-ci décroît jusqu' à devenir négligeable devant les autres termes. A ce moment, h est constant et R_S atteint son maximum.

 d_p

L'augmentation de R_S résultant d'une diminution de d_p (Fig. 4C) est relativement importante; cette augmentation semble toutefois tendre asymptotiquement vers une limite lorsque d_p atteint $10 \mu\text{m}$; en deçà de ce diamètre, la cinétique de décomplexation apporte la contribution la plus importante à la valeur de h .

Épaisseur de la pellicule sulfonée

L'épaisseur de la pellicule sulfonée n'exerce qu'une faible influence sur R_S (Fig. 5C); un maximum peu prononcé est observé pour une épaisseur égale à 6% du rayon des grains. Cette faible variation est, comme nous l'avons vu, la résultante de l'influence de trois facteurs au moins, à savoir la contribution de la cinétique de décomplexation, la plus faible valeur du coefficient de diffusion dans les résines à fines pellicules¹ et peut-être la pénétration radiale limitée des lanthanides dans les résines à grosses pellicules.

CONCLUSIONS

Si l'utilisation de résines cationiques homogènes à grains fins permet d'améliorer de façon significative la séparation chromatographique des lanthanides trivalents par élution à l'EDTA, le gain s'atténue toutefois assez rapidement à cause de l'intervention croissante de la cinétique de décomplexation des chélates; ce facteur de cinétique chimique prend, en effet, une importance croissante vis-à-vis de la cinétique diffusionnelle au fur et à mesure que le diamètre des grains de résine diminue. Dans ces conditions, pour la chromatographie sur résine homogène avec l'EDTA, on ne peut espérer améliorer encore la séparation qu'on augmentant la cinétique de décomplexation. Pour un diamètre de résine et des caractéristiques données, les résines pelliculaires permettent d'obtenir des performances meilleures qu'avec les résines homogènes; toutefois cette supériorité s'atténue rapidement lorsqu'on réduit la granulométrie de la résine car la résolution est progressivement régie en grande partie par la cinétique de décomplexation.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier le Fonds National de la Recherche Scientifique et l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires pour les subsides apportés au laboratoire et qui ont facilité la réalisation de ce travail.

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient en chromatographie en phase liquide à haute performance l'influence du diamètre des grains de résine cationique homogène et l'emploi de résines

pelliculaires pour la séparation des lanthanides trivalents par élution à l'EDTA. Le gain en résolution observé en diminuant le diamètre des grains est appréciable (un facteur trois en passant de 74 à 13 μm); en dessous de 10 μm , l'amélioration est négligeable par suite de l'importance prise par la cinétique chimique de décomplexation des chélates formés entre les lanthanides et l'EDTA. Les résines pelliculaires favorisent le transfert de masse entre les deux phases; néanmoins elles ne fournissent qu'une amélioration assez limitée de la résolution. La raison est due d'une part à la contribution de la cinétique de décomplexation qui devient prépondérante et d'autre part à l'accroissement du coefficient de diffusion du lanthanide dans la résine, comparé à celui d'une résine homogène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Schoebrechts, E. Merciny et G. Duyckaerts, *J. Chromatogr.*, 174 (1979) 351.
- 2 D. L. Massart et J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963) 379.
- 3 J. Fuger, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18 (1961) 263.
- 4 T. Rhyll, *Acta Chem. Scand.*, 26 (1972) 3955; 26 (1972) 4001; 27 (1973) 303.
- 5 E. Brucher et M. Szilagy, *Proc. 3rd Symp. Coordination Chemistry*, Vol. 1, Mihalyt-Beck, Budapest, 1970, p. 323.
- 6 P. Glentworth, B. Wiseall, C. L. Wright et A. J. Mamood, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 967.
- 7 A. Merbach et F. Gnagi, *Chimica*, 23 (1969) 271.
- 8 A. Merbach et F. Gnagi, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 691.
- 9 H. C. Beachell et J. J. Destefano, *J. Chromatogr. Sci.*, 10 (1972) 481.
- 10 G. B. Sieswerda, H. Poppe et J. F. K. Huber, *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975) 343.
- 11 G. Andereg, *Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes*, Rapport IUPAC.
- 12 F. Schoebrechts, E. Merciny et G. Duyckaerts, *J. Chromatogr.*, en préparation.
- 13 E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 34; 51 (1955) 1540.
- 14 C. Giddings, *Dynamics of Chromatography*, Part I, Marcel Dekker, New York, 1965.
- 15 L. C. Hansen et T. W. Gilbert, *J. Chromatogr. Sci.*, 12 (1964) 458.
- 16 L. C. Hansen et T. W. Gilbert, *J. Chromatogr. Sci.*, 12 (1964) 464.
- 17 F. Schoebrechts, *Thèse de doctorat*, Université de Liège, 1978.
- 18 G. E. Boyd et B. A. Soldano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6091.
- 19 F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 261.