GRATOT I.

Rapport CEA n° 913

Contribution à l'étude de la séparation des terres rares par échanges d'ions à l'aide de lactate d'ammonium.

Sommaire. - Par chromatographie sur colonne de résine Dowex 50, chauffée à 87 °C, nous avons examiné la séparation des terres rares (de l'holmium au praséodyme) susceptibles d'être produites au cyclotron par ions lourds, α ou protons.

A partir d'une solution de lactate d'ammonium M à pH 5, nous effectuons les séparations en agissant sur la dilution en fonction de la quantité de terre rare cible et de sa position au cours de l'élution.

Lorsque la terre rare en quantité pondérale (supérieure à 5 mg) passe en fin d'élution, la séparation est peu affectée ; nous sommes ramenés au cas d'un mélange de terres rares traceur ; par contre, si la terre rare en quantité pondérale s'élue en tête du chromatogramme, nous devons agir sur la dilution pour obtenir une bonne séparation.

1958 17 pages

GRATOT I.

Report CEA n° 913

Contribution to the study of rare earth separation by ion exchange, using ammonium lactate.

Summary. - Using the technique of chromatography on a column of Dowex 50 resin, heated to 87 °C, we have studied the separation of rare earths (from holmium to praseodymium) which may be produced with the cyclotron by heavy ions, α or protons.

From an ammonium lactate solution M at pH5, separations are carried out by varying the dilution as a function of the quantity of the target rare earth and of its position during elution.

When weighable quantities of the rare earth (more than 5 mg) appear towards the end of the elution, the separation is little affected - this case approaches that of a tracer mixture of rare earths ; if on the other hand weighable quantities of the rare earth are washed through at the beginning of the chromatogram

PRÉSIDENCE DU CONSEIL

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Contribution à l'étude de la séparation des terres rares par échange d'ions à l'aide de lactate d'ammonium

par

I. GRATOT

Rapport CEA n° **913**

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boite postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

- Rapport C.E.A. N° 913 -

Section des Réactions Nucléaires à Moyenne Energie

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SEPARATION DES TERRES RARES PAR ECHANGE D'IONS A L'AIDE DE LACTATE D'AMMONIUM

par

I. GRATOT

- 1958 -

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SEPARATION DES TERRES RARES PAR ECHANGE D'IONS A L'AIDE DE LACTATE D'AMMONIUM

RESUME.

Par chromatographie sur colonne de résine Dowex 50 chauffée à 87 °C, nous avons examiné la séparation des terres rares (de l'holmium au praséodyme) susceptibles d'être produites au cyclotron par ions lourds, α ou protons.

A partir d'une solution de lactate d'ammonium M à pH 5, nous effectuons les séparations en agissant sur la dilution en fonction de la quantité de terre rare cible et de sa position au cours de l'élution.

Lorsque la terre rare en quantité pondérale (supérieure à 5 mg) passe en fin d'élution, la séparation est peu affectée ; nous sommes ramenés au cas d'un mélange de terres rares traceur ; par contre, si la terre rare en quantité pondérale s'élue en tête du chromatogramme, nous devons agir sur la dilution pour obtenir une bonne séparation.

Nous avons examiné la séparation par échange d'ions des terres rares de l'holmium au praséodyme, en vue d'une étude des réactions de transmutation de ces éléments, soit par ions lourds (C, N, O, Ne), soit par protons ou alpha.

L'étude peut être répartie en trois groupes :

a) séparation d'un mélange de terres rares à l'état traceur,
b) séparation d'un mélange de terres rares à l'état traceur contenant une terre rare en quantité pondérale devant s'éluer au début du chromatogramme (cas des irradiations par protons ou alpha de grande énergie),

c) séparation d'un mélange de terres rares à l'état traceur contenant une terre rare en quantité pondérale devant s'éluer en fin de chromatogramme (cas des irradiations par ions lourds et alpha d'énergie faible).

Ces séparations doivent être suffisamment rapides pour permettre l'étude d'isotopes de période relativement courte.

Colonne. Les essais ont été effectués à 87 °C sur colonne de 20 cm de hauteur et de 3,5 mm de diamètre (Thompson [1]).

Résine. La Dowex 50 X 8 a été mise sous forme H^+ par trois traitements successifs avec NH_4OH 2N, puis ClH N. Après sédimentation dans l'eau, seule la fraction de résine ayant environ 30 μ de diamètre a été utilisée pour les essais.

Terres rares. Les séparations ont été suivies à l'aide d'isotopes radioactifs émetteurs gamma obtenus à la pile par réaction (n, γ) sur les terres rares (produits Johnson-Matthey).

Chromatogrammes. Les chromatogrammes ont été tracés en recueillant chaque goutte d'éluant dans un tube à essai, et en mesurant son activité gamma à l'aide d'un cristal puits de INa(Tl).

MODE OPERATOIRE.

Après avoir laissé séjourner le résine sous forme H^+ dans de l'eau distillée bouillie à 85 - 90 °C, on l'introduit sur la colonne préalablement chauffée.

La résine est ensuite traitée sur la colonne par le lactate que l'on se propose d'employer, puis lavée à l'eau. Les terres rares à séparer sont fixées en ClH 0,6 N sur une petite quantité de résine prélevée sur la colonne (5 mm) ; il est important de bien agiter la résine dans la solution chlorhydrique pendant environ une minute pour que la fixation des terres rares soit supérieure à 97 pour cent. La résine ayant fixé les terres rares après deux lavages à l'eau, est réintroduite sur la colonne.

Des comptages à tous les stades permettent de connaître les pertes d'activité consécutives à ces opérations (pertes qui sont généralement très faibles).

Le début de l'élution peut être contrôlé à l'aide de papier indicateur de pH, les lactates utilisés dans nos essais étant plus acides que l'eau distillée.

La séparation des terres rares en faibles quantités a été souvent étudiée en utilisant de nombreux éluants. Nous avons choisi, étant données nos conditions de travail, l'acide lactique. Différents auteurs, entre autres [1] [2] [3], ont déjà employé cet éluant, certains en faisant varier le pH [4] ou en graduant la concentration de lactate d'ammonium au cours de l'élution [5] [6].

SEPARATION DES TERRES RARES A L'ETAT TRACEUR.

Les premières séparations ont été effectuées en utilisant un lactate d'ammonium 0,4 M à pH 4, éluant indiqué par Thompson [1]. L'élution étant trop longue, nous avons employé ensuite un lactate M à pH 4 (fig. 1), mais les éléments se séparaient mal, en particulier le groupe Gd-Eu-Sm.

Un lactate plus dilué (0,7 M à pH 4) nous donnait une meilleure séparation mais ne convenait toujours pas pour le groupe Gd-Eu-Sm.

Il semblait donc qu'un lactate à pH 4 plus dilué permettrait de séparer ces éléments, mais la durée de l'élution devenait alors trop longue (fig. 3).

Nous avons alors essayé diverses élutions en utilisant un lactate 0,7 M et en faisant varier le pH. Le lactate 0,7 M à pH 4,95 nous a donné une séparation des éléments comparable à celle obtenue avec un lactate 0,7 M à pH 4, mais plus rapide (fig. 4).

Par dilution de ce lactate 0,51 M (fig. 5) et 0,46 M (fig. 6), les séparations étaient améliorées.

En conclusion, il nous a paru intéressant de préparer un lactate M à pH 5 et de le diluer suivant les séparations que l'on désire obtenir.

Préparation de lactate M à pH 5.

Nous avons utilisé l'acide lactique chimiquement pur de Touzart et Matignon. La neutralisation était effectuée par addition d'ammoniaque ; le pH était ajusté à 5 à l'aide du pH-mètre. Les solutions étaient préparées avec de l'eau distillée bouillie, elles n'étaient jamais portées à l'ébullition après leur préparation.

SEPARATION D'UN MELANGE DE TERRES RARES TRACEUR CONTENANT UNE TERRE RARE EN QUANTITE PONDERALE (4 mg) DEVANT S'ELUER EN TETE DU CHROMATOGRAMME.

Les essais ont été effectués en prenant le terbium comme élément entraîneur.

La figure 7 correspond à la séparation du mélange (Ho-Tb 4 mg-Gd-Eu-Sm) à l'aide d'un lactate 0,45 M à pH 5 préparé à partir de la solution mère.

Dans le chromatogramme de la figure 8, le dysprosium traceur a été introduit dans le mélange de terres rares, l'élution étant faite avec un lactate 0,41 M à pH 5.

La figure 9 représente le chromatogramme obtenu sur la séparation du mélange de terres rares (Dy-Tb 4 mg-Gd-Eu) avec un lactate plus dilué, soit 0,33 M à pH 5.

La quantité de terre rare entraîneur influe considérablement sur la séparation des autres terres rares quand celle-là est en tête de l'élution.

SEPARATION D'UN MELANGE DE TERRES RARES TRACEUR CONTENANT UNE TERRE RARE EN QUANTITE PONDERALE DEVANT S'ELUER EN DERNIER.

Les essais ont été effectués en présence de 5 mg de praséodyme. Il semble que l'élution soit très peu affectée par la présence d'une terre rare entraîneur quand celle-ci s'élue en dernier; seule la préparation de l'élément

voisin semble plus délicate (fig. 10 et 11) ; une élution avec un lactate plus dilué permettrait évidemment une meilleure séparation.

CONCLUSION.

La séparation des terres rares obtenues au cyclotron par différents processus peut être effectuée par échange d'ions en employant comme éluant un lactate d'ammonium de pH 5 et de concentration déterminée en fonction de la quantité de terre rare cible et de sa position au cours de l'élution.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mlle BEYDON dont les conseils m'ont été précieux au cours de la réalisation de ce travail.

Manuscrit reçu le 14 Octobre 1958

BIBLIOGRAPHIE

[1] THOMPSON, HARVEY, CHOPPIN et SEABORG - J. Am. chem. Soc., 1954, 76, 6229.

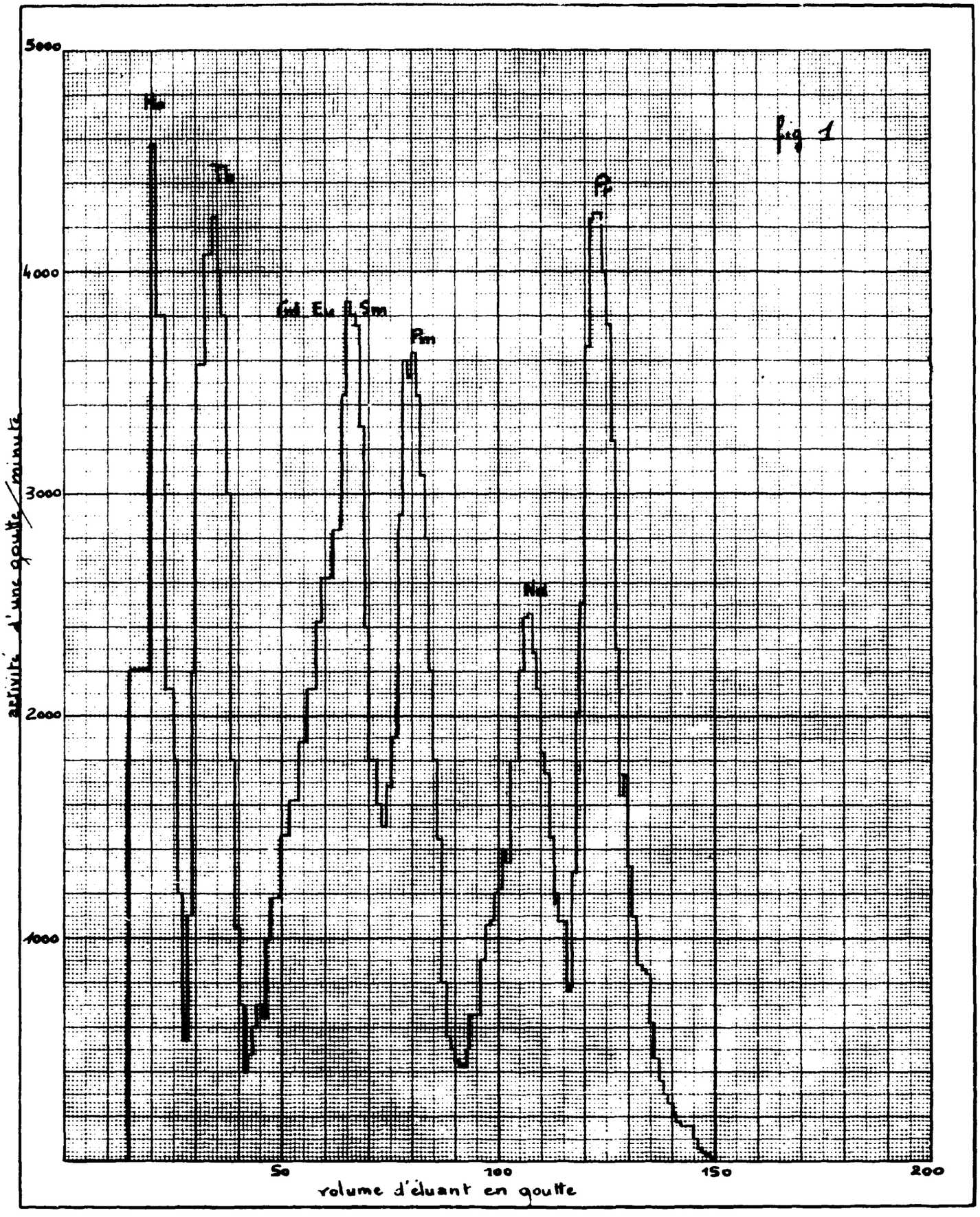
[2] WISH, FREILING et BUNNEY - J. Am. chem. Soc. 1954, 76, 3444.

[3] CUNNINGHAM - J. inorg. nucl. Chem. 1955, 1, 163.

[4] POZDINAKOV - J. anal. Chem. URSS. 1956, 11, 566.

[5] PREOBRAJENSKI - J. Chim. min. URSS. 1956, 1, 2295.

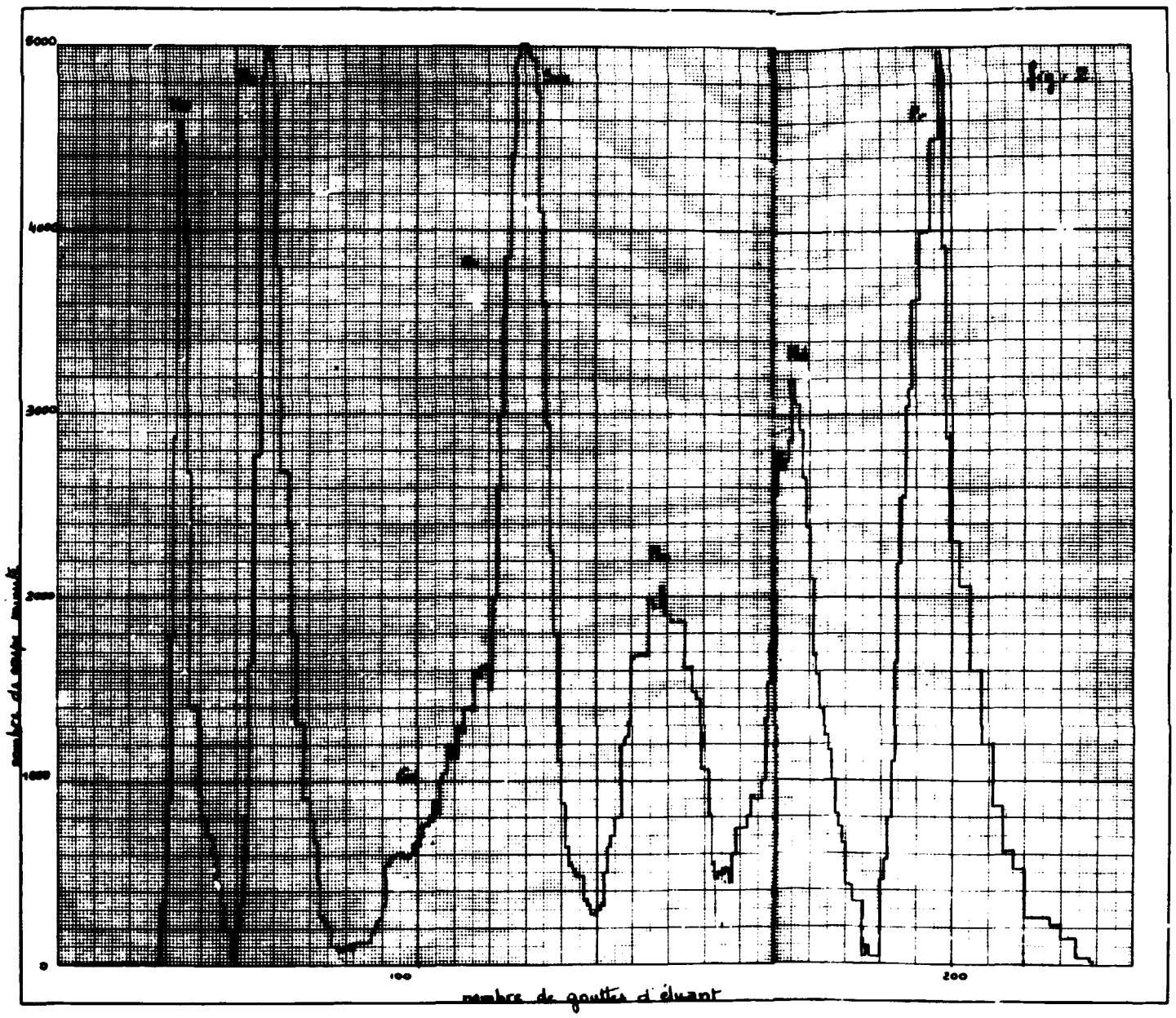
[6] FREILING - J. Am. chem. Soc. 1954, 76, 1021.



- Fig. 1 -

Séparation : Ho-Tb-Gd-Eu-Sm-Pm-Nd-Pr - Eluant : lactate d'ammonium M,pH4

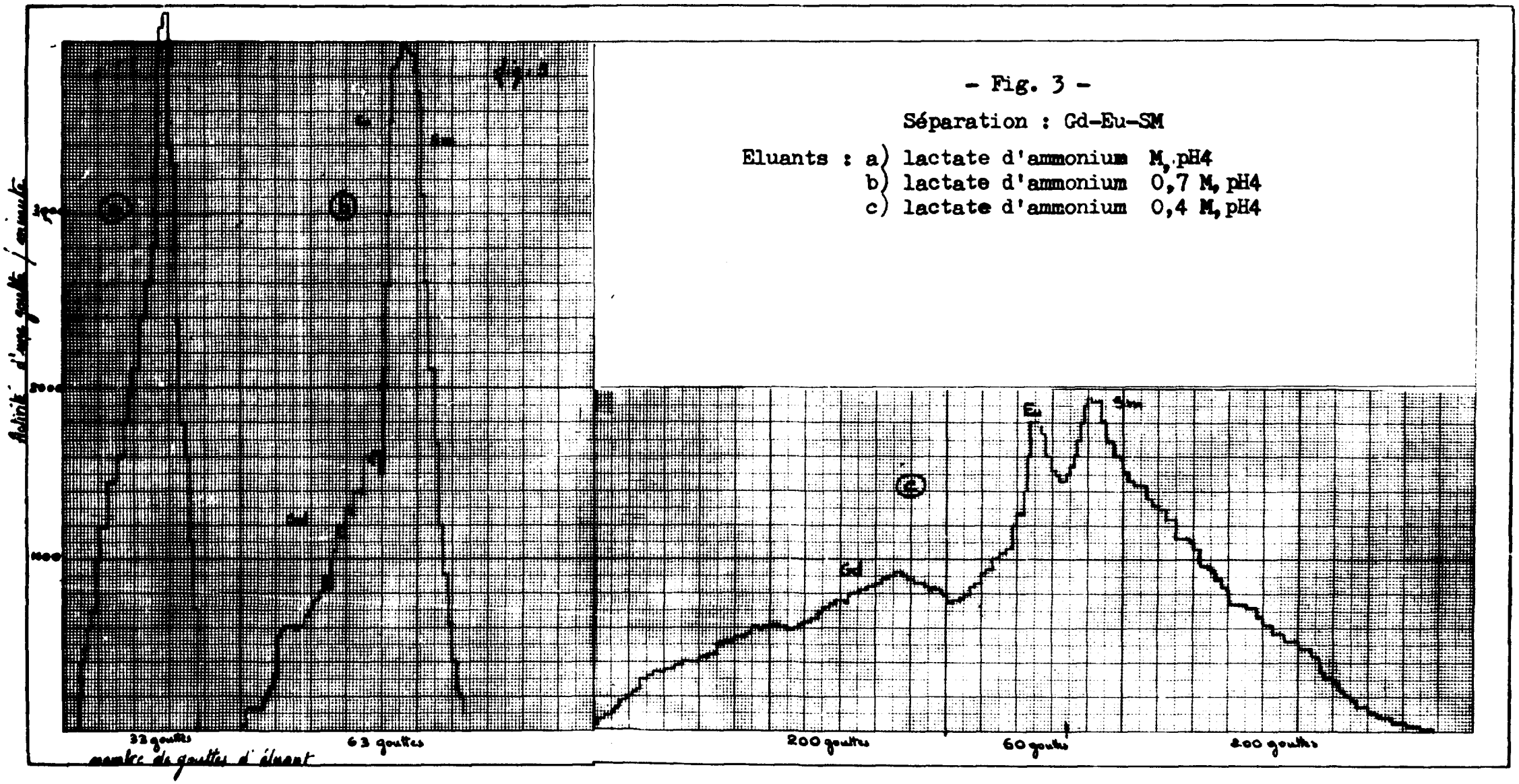
Vitesse d'écoulement : 1 goutte/42 s - Temps d'élution : $1^{h}25$ mn

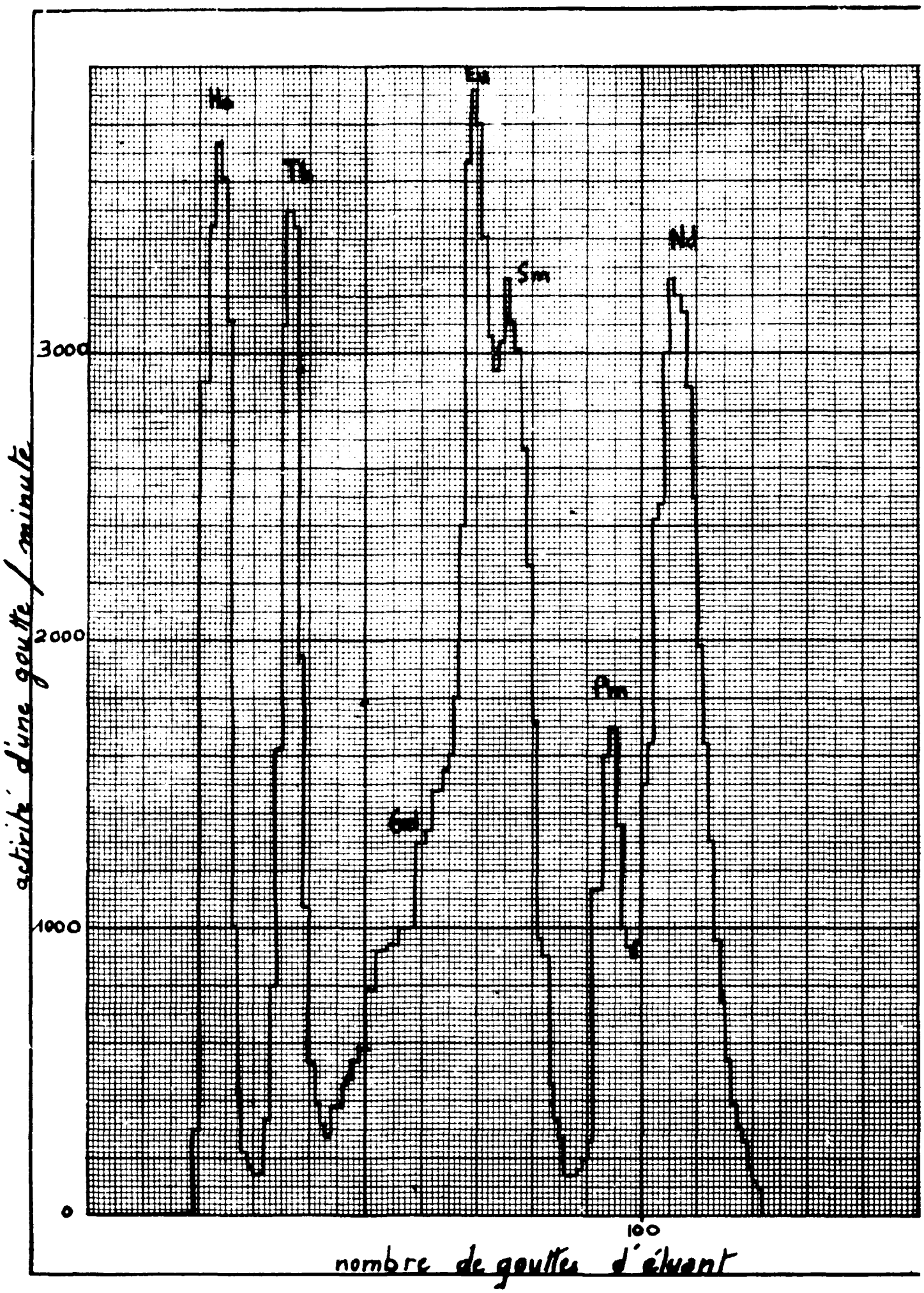


- Fig. 2 -

Séparation : Ho-Tb-Gd-Eu-Sm-Pm-Nd-Pr - Eluant : lactate d'ammonium 0,7 M-pH4

Vitesse élution : 1 goutte/ 41 s - Temps d'élution : $2^h 10$ mn

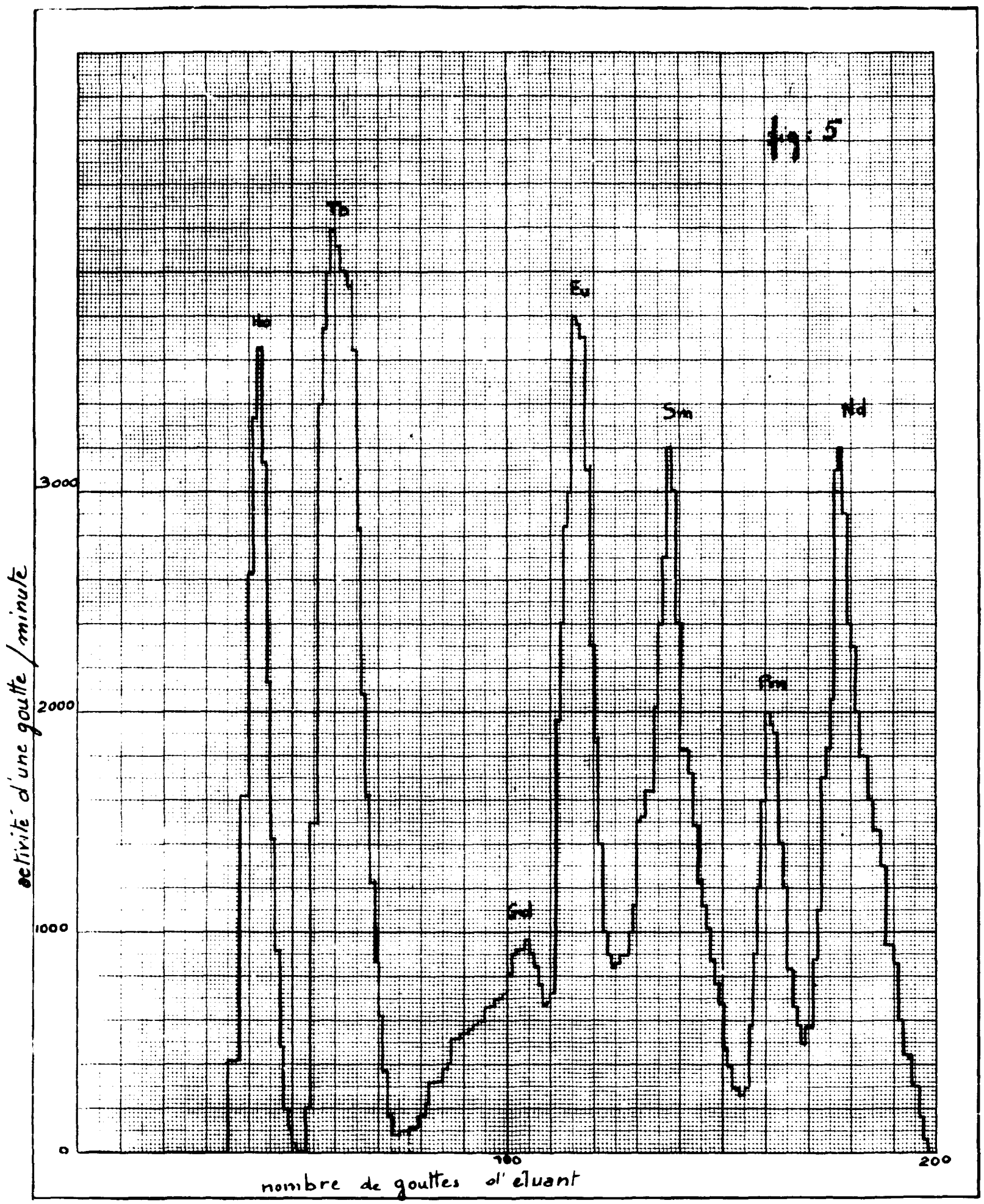

- Fig. 3 -
Séparation : Gd-Eu-SM
Eluants : a) lactate d'ammonium M, pH4
b) lactate d'ammonium 0,7 M, pH4
c) lactate d'ammonium 0,4 M, pH4
Gd
Eu
Sm
a
b
c
2000
1000
33 gouttes
63 gouttes
200 gouttes
60 gouttes
200 gouttes
nombre de gouttes d'éluant



- Fig. 4 -

Séparation : Ho-Tb-Gd-Eu-Sm-Pm-Nd - Eluant : lactate d'ammonium 0,7 M, pH 4,95

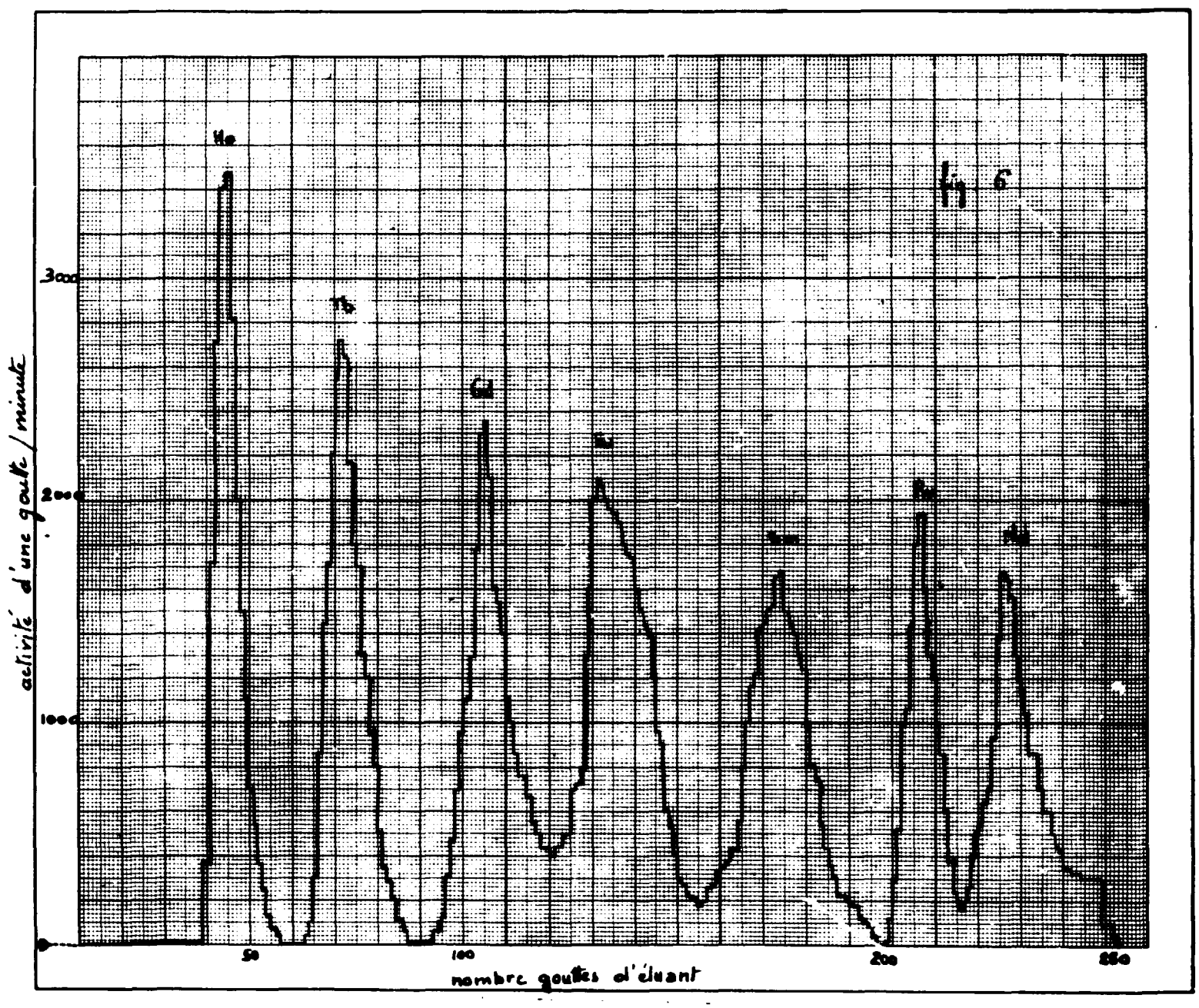
Vitesse élution : 1 goutte/43 s - Temps élution : 1^h40 mn



- Fig. 5 -

Séparation : Ho-Tb-Gd-Eu-Sm-Pm-Nd - Eluant : lactate d'ammonium 0,51 M, pH 4,95

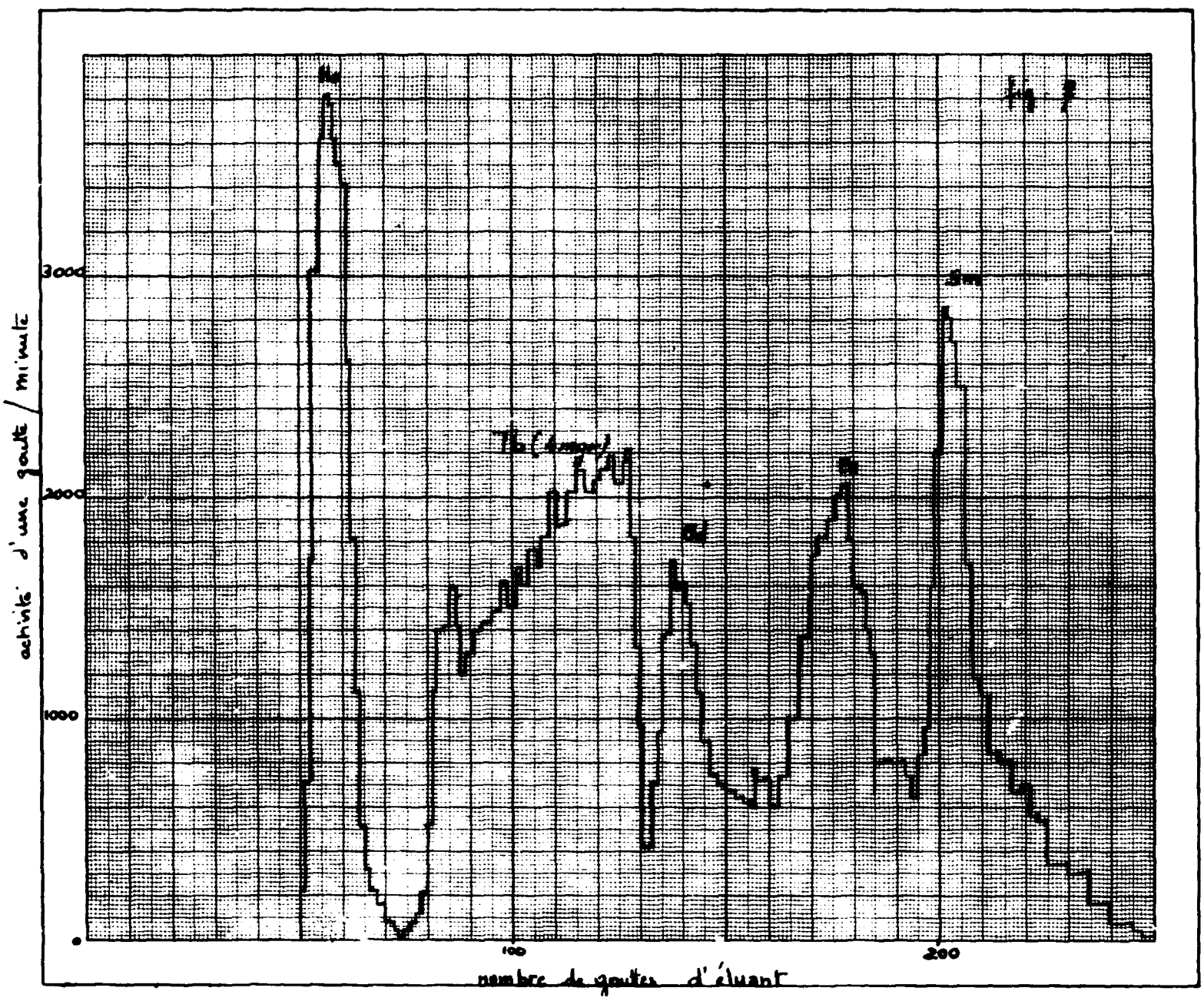
Vitesse d'élution : 1 goutte/42 s - Temps d'élution : $2^h 20$ mn



– Fig. 6 –

Séparation : Ho–Tb–Gd–Eu–Sm–Pm–Nd – Eluant : lactate d'ammonium 0,46 M, pH 4,95

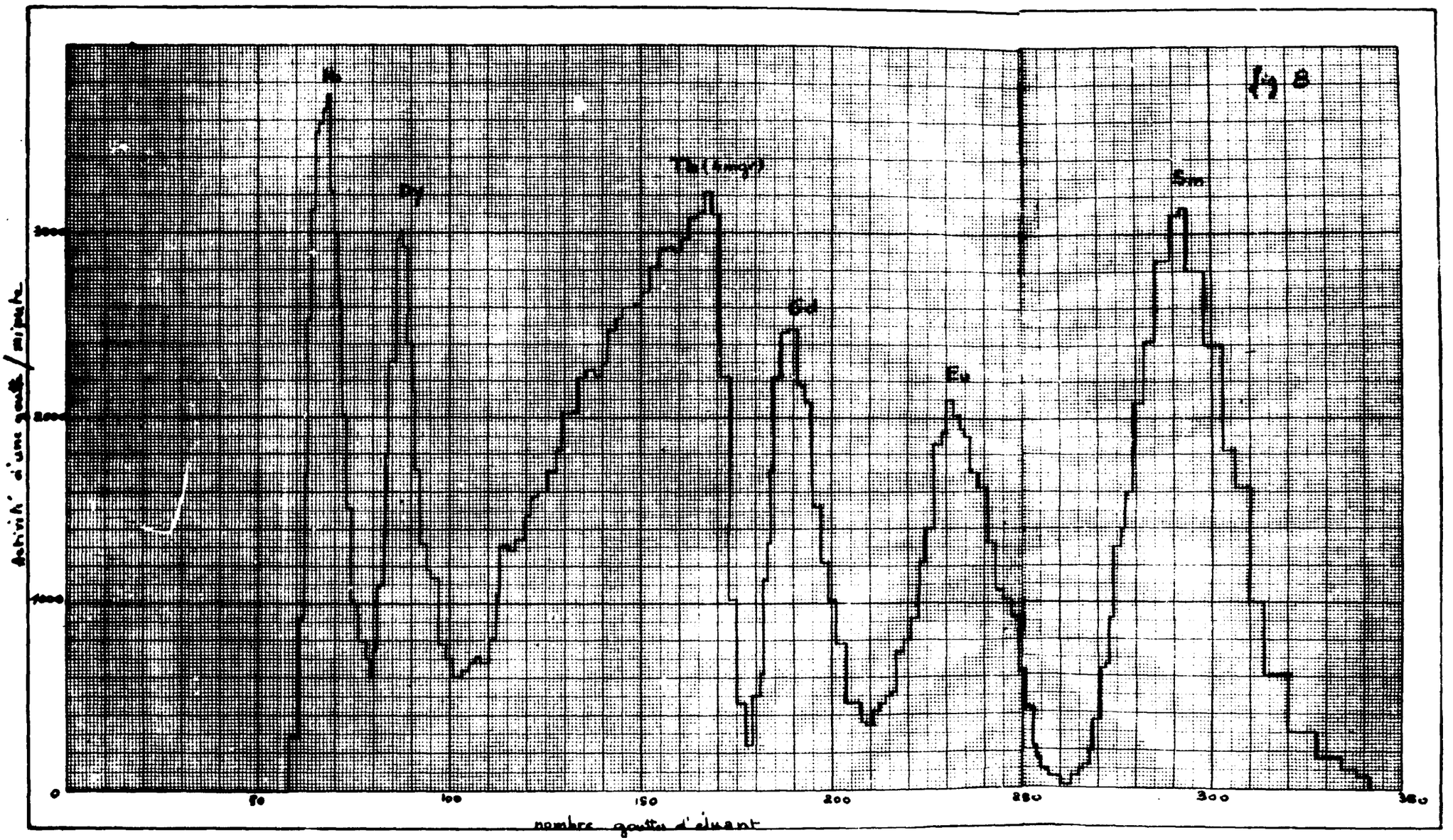
Vitesse d'élution : 1 goutte/43 s – Temps d'élution : $2^{h}50$ mn



- Fig. 7 -

Séparation : Ho-Tb + 4 mg -Gd-Eu-Sm - Eluant : lactate d'ammonium 0,45 M,pH 5

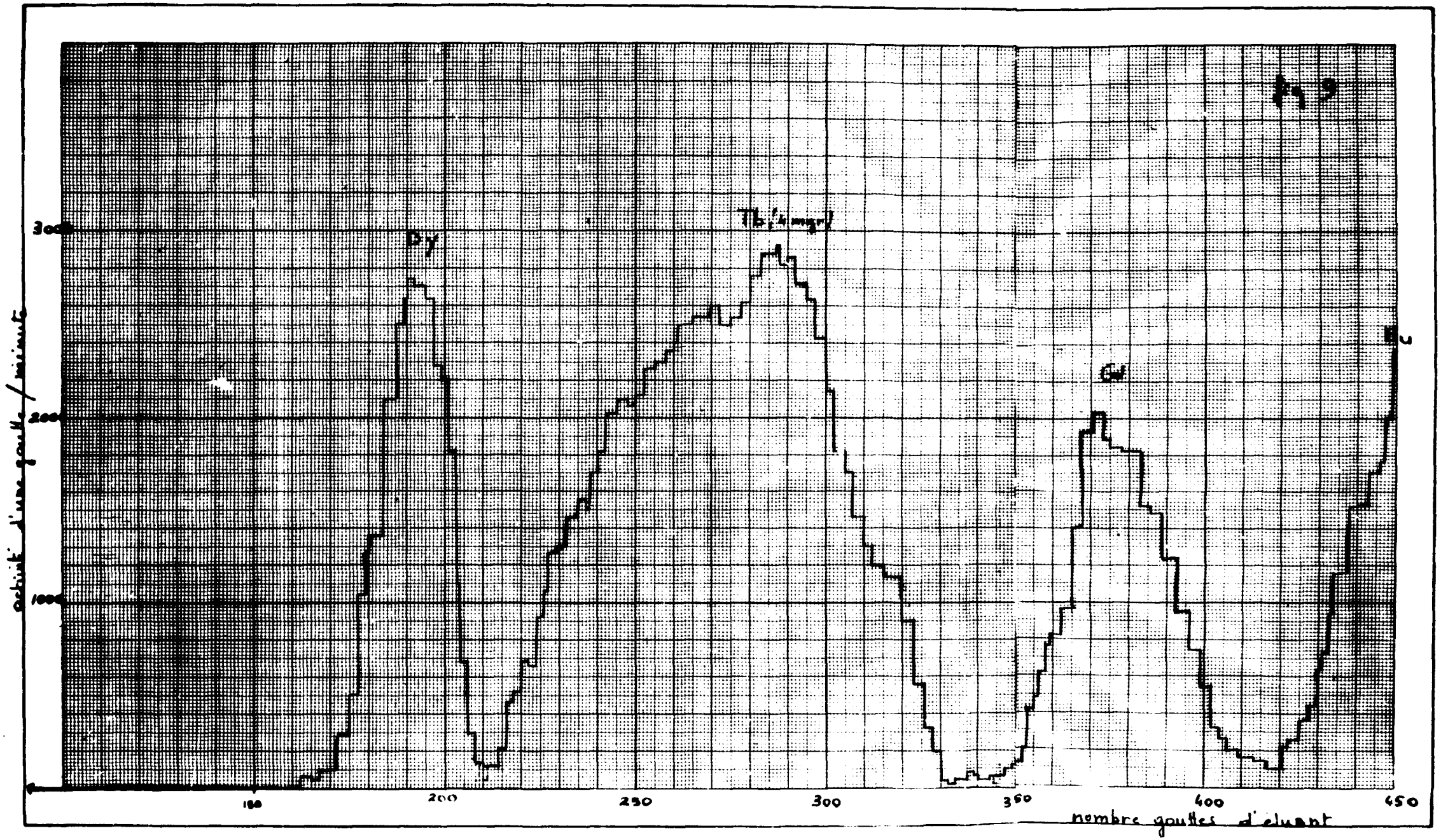
Vitesse d'élution : 1 goutte/33 s - Temps d'élution : 2 h



- Fig. 8 -

Séparation : Ho-Dy-(Tb + 4 mg)-Gd-Eu-Sm - Eluant : lactate d'ammonium 0,41 M,pH 5

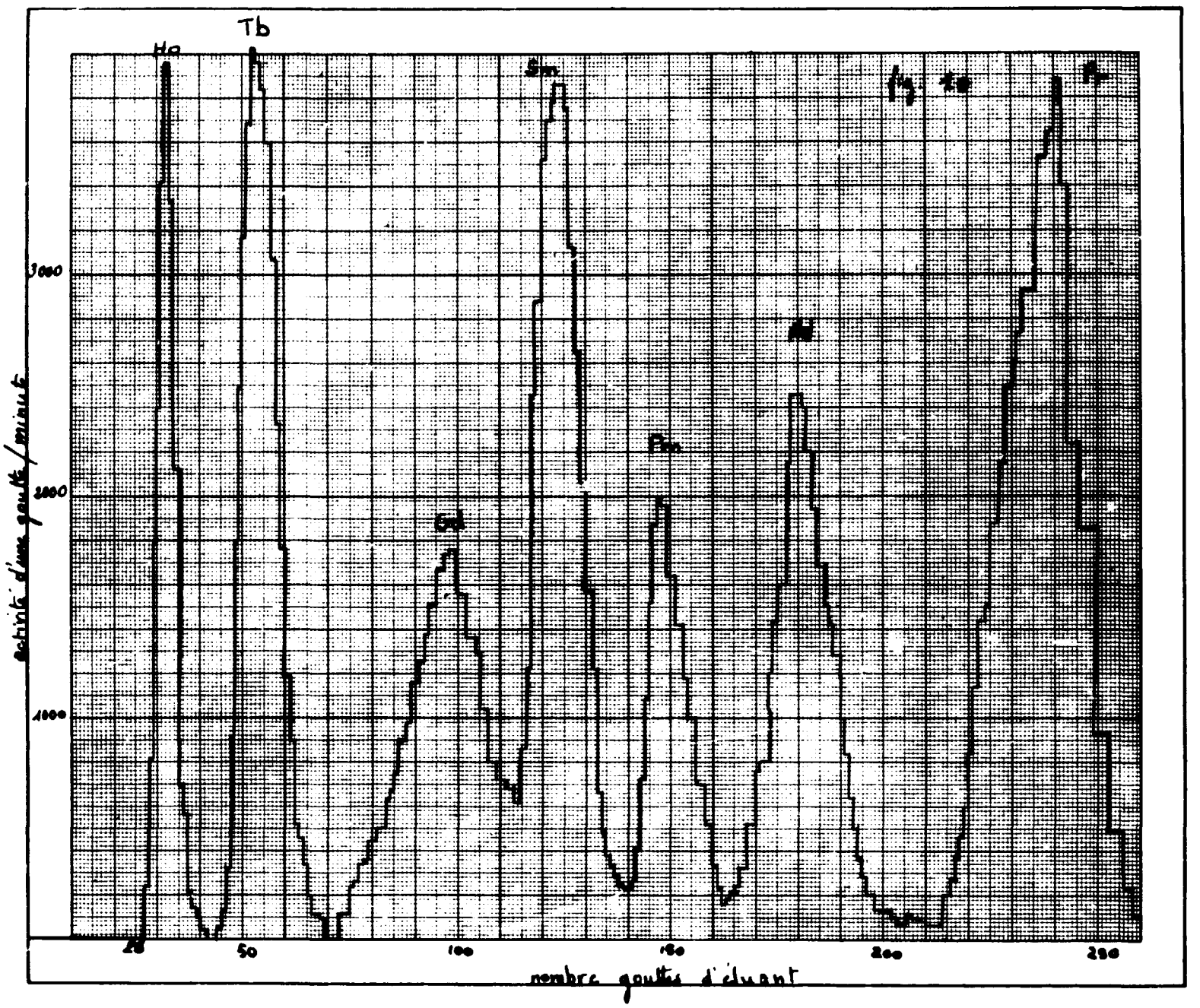
Vitesse d'élution : 1 goutte/33 s - Temps d'élution : 3 h



- Fig. 9 -

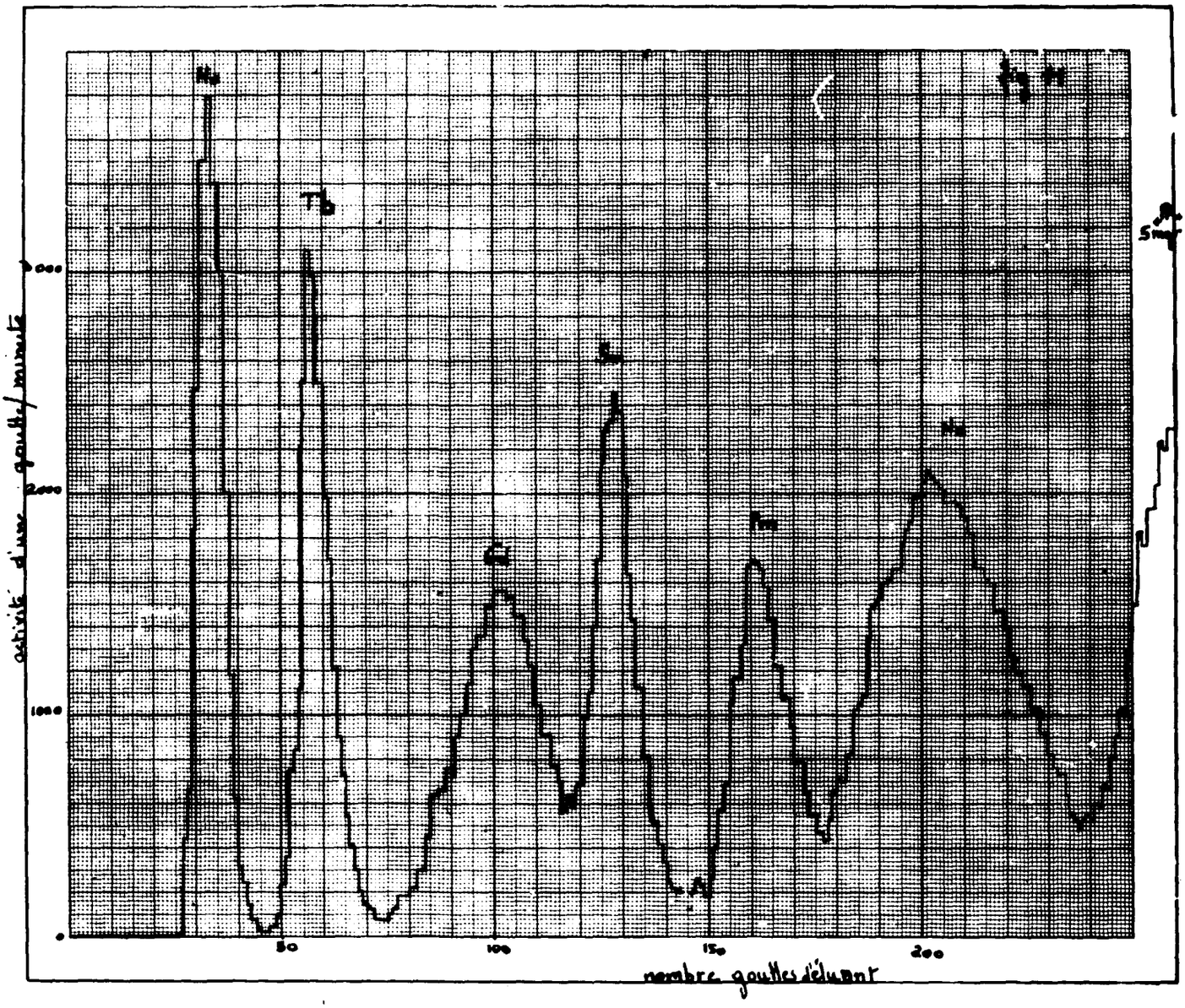
Séparation . Dy-(Tb + 4 mg)-Gd-Eu - Lactate d'ammonium 0,33 M ,pH 5

Vitesse d'élution : 1 goutte/35 s



- Fig. 10 -

Séparation : Ho-Tb-Gd-Sm-Pm-Nd-Pr - Eluant : lactate d'ammonium 0,63 M, pH 5



- Fig. 11 -

Séparation : Ho-Tb-Gd-Sm-Pm-Nd-(Pr + 5 mg) - Eluant : lactate d'ammonium 0,63 M, pH 5

FIN