

SÉPARATION RADIOCHIMIQUE DES LANTHANIDES DANS LES PRODUITS DE FISSION

FRANK CLANET

*Commissariat à l'Énergie Atomique, D.A.M. Essais,
Laboratoire de Radiochimie, Bruyères-le-Châtel, S. et O. (France)*

(Reçu le 6 septembre 1960)

Notre but étant d'isoler les produits de fission du groupe des lanthanides ou terres rares, afin de les doser par analyse et mesure physiques de leurs rayonnements, il nous était nécessaire de connaître le rendement chimique de la séparation, avec précision. Nous avons donc utilisé la chromatographie par échange d'ions qui permet de travailler avec des éléments entraîneurs en quantité pondérable.

Nos séparations ont porté, jusqu'à présent, sur le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium et l'yttrium, afin de pouvoir mesurer leurs isotopes radioactifs, ^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{143}Pr , ^{147}Nd , ^{154}Sm , ^{156}Eu , ^{91}Y , ^{93}Y ; cependant, la méthode que nous proposons, peut être utilisée pour la séparation de tous les éléments des terres rares dans les produits de fission.

MODE OPÉRATOIRE

Il se divise en trois parties:

- I. Séparation et purifications préliminaires du groupe des lanthanides.
- II. Séparation chromatographique par échange d'ions.
- III. Précipitation des éléments et montage des sources.

I. Séparation et purifications préliminaires

La séparation chromatographique doit être précédée de l'isolement du groupe des terres rares de la solution nitrique des produits de fission, puis d'une purification, pour éliminer le plutonium, l'uranium et les autres produits de fission.

1. Principe

On précipite les fluorures de terres rares en milieu oxydant (bromate), en présence d'entraîneur zirconium pour éliminer l'uranium, le plutonium et la plupart des autres produits de fission¹. Après redissolution du précipité par NO_3H en présence d'ions borate, une précipitation des hydroxydes de lanthanides en présence d'entraîneur baryum permet d'éliminer les activités baryum et strontium¹.

Les hydroxydes redissous par HCl concentré sont passés sur des colonnes de

résine échangeuse d'anions (Dowex II) qui retiennent les autres impuretés radioactives²; les terres rares passent dans l'éluat.

2. Technique

Dans un tube à centrifuger de 100 ml, on met successivement:

(a) Les entraîneurs des activités dues aux produits de fission du groupe des terres rares que l'on veut séparer. On utilise des solutions étalons à 10 mg/ml pour chaque élément envisagé. Nous avons utilisé des quantités voisines de 10 mg par élément, exactement connues. On ajoute 50 mg d'entraîneur zirconium.

(b) La prise d'essai de la solution nitrique de produits de fission.

(c) 5 ml d'une solution de BrO_3K 0.15 M.

On porte au bain-marie bouillant pendant 30 minutes (oxydations de Pu à la valence VI pour qu'il ne soit pas entraîné par le précipité de fluorures de lanthanides).

(d) 5 ml environ d'HF concentré.

On porte au bain-marie bouillant pendant 5 minutes.

On centrifuge. On lave deux fois le précipité par 10 ml d'HF 0.1 M.

Le précipité est alors dissous dans la quantité minimum de NO_3H et de BO_3H_3 en solution saturée. Après dissolution on dilue à 20 ou 30 ml environ, on ajoute 5 mg d'entraîneur baryum. On précipite à chaud les hydroxydes de lanthanides par l'ammoniaque à pH 9, après addition de NH_4Cl .

Après centrifugation et lavages, le précipité est redissous dans le minimum d'HCl concentré. La solution chlorhydrique est passée sur une colonne (diamètre = 6 mm; longueur = 30 cm) de résine anionique Dowex II (100-200 mesh) préalablement lavée par HCl concentré.

On passe au moins un volume de colonne de HCl concentré de façon à sortir toutes les terres rares. L'éluat est évaporé partiellement puis traité par un courant de gaz ammoniac après nouvelle addition de 5 mg d'entraîneur.

Après centrifugation et lavage, le précipité d'hydroxydes est dissous par HCl 6 N; la solution est passée sur une colonne anionique Dowex II (100-200 mesh) en milieu HCl 6 N ayant les mêmes dimensions que la première.

L'éluat est partiellement évaporé, les hydroxydes sont précipités par le gaz ammoniac. Le précipité centrifugé et lavé est dissous dans le minimum de HCl 0.1 N. Cette solution de terres rares est prête à subir la séparation chromatographique.

II. Séparation chromatographique par échange d'ions

Nous n'en rappellerons pas le principe. Nous utilisons une résine Dowex 50 de 200 à 400 meshes. La qualité de la séparation dépendant des conditions opératoires de l'élution, nous avons été amenés à mettre au point un appareillage permettant de faire varier les différents paramètres dont dépend l'élution, température, pression, débit, concentration de l'agent éluant en cours d'élution. L'agent éluant utilisé est le lactate d'ammonium en solution à pH 5; il permet d'obtenir d'excellentes séparations par simple variation de la concentration des solutions éluantes^{1,3,4}.

1. Description de l'appareillage

Il comprend deux parties (Fig. 1):

la colonne de résine entourée d'un manchon chauffant,
un dispositif d'alimentation sous pression en éluant, permettant de faire varier la concentration en agent complexant.

Il faut ajouter aussi un collecteur de fractions de type commercial.

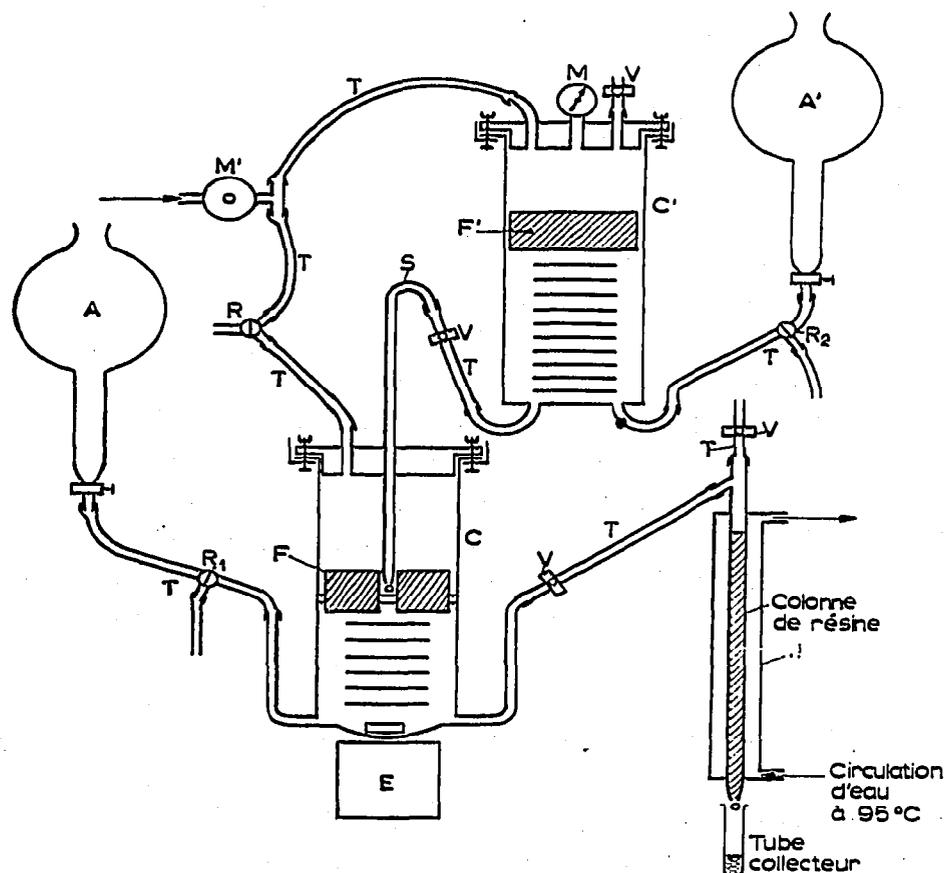


Fig. 1. Schéma de l'appareil à élution. A et A': Réservoirs de remplissage. C et C': Réservoirs des solutions éluantes. E: Agitateur électromagnétique. F et F': Flotteurs. J: Manchon chauffant. M: Manomètre de contrôle. M': Manodétendeur. R, R₁ et R₂: Robinets à 3 voies. S: Siphon. T: Tube de caoutchouc. V: Pince à vis.

A. La colonne de résine mesure 60 cm de long et 7 mm de diamètre intérieur. Elle est entourée d'un manchon chauffant où circule de l'eau provenant d'un bain thermostaté. Toutes nos expériences ont été effectuées à 95°.

La résine utilisée est une Dowex 50 de 200 à 400 meshes dont nous avons sélectionné la fraction qui sédimente dans 15 cm d'eau en 2 à 15 minutes. Cette fraction est débarrassée du fer par lavage avec une solution 6 M de thiocyanate d'ammonium jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de coloration rouge (thiocyanate de fer). On lave ensuite à l'eau distillée puis par HCl 6 N et encore par l'eau distillée. La résine est enfin mise sous forme ammonium en la traitant à chaud par du lactate d'ammonium moléculaire. On la fait bouillir ensuite pendant une heure dans l'eau distillée.

Le remplissage de la colonne s'effectue en versant la suspension de résine bouillante dans la colonne préalablement portée à 95°. Ce remplissage doit se faire en une seule fois et on doit veiller à ce que la résine soit toujours surmontée d'une couche liquide.

La connaissance de la densité de la résine sèche, de son gonflement dans la solution éluante utilisée et du volume de résine humide utilisée pour remplir la colonne permet de déterminer le volume libre de la colonne selon la méthode de TOMPKINS⁵. Ce volume libre est de 16.28 ml pour les colonnes que nous utilisons; il a été retranché sur les abscisses des courbes expérimentales que nous reproduisons.

B. Le dispositif d'alimentation en éluant comprend: deux réservoirs cylindriques en verre C et C' qui communiquent par un siphon S permettant au liquide de C' de s'écouler goutte à goutte dans C. Dans chaque réservoir se trouve un flotteur en verre pour diminuer la surface de contact entre le liquide et l'air comprimé utilisé pour avoir un débit suffisamment rapide à la sortie de la colonne de résine. Les extrémités inférieures du siphon S et de la colonne de résine ont le même diamètre intérieur de façon à donner des gouttes de même grosseur ce qui facilite le réglage de leurs débits relatifs.

A l'intérieur de C se trouve le barreau aimanté d'un agitateur électromagnétique qui assure le mélange des solutions. Les récipients auxiliaires A et A' servent au remplissage de C et C' en solution éluante.

Si nous désignons par S_1 et S_2 les solutions contenues respectivement dans C et C'; C_1 et C_2 étant leurs concentrations moléculaires en agent éluant, la concentration molaire de l'éluant arrivant sur la colonne de résine sera fonction:

- (a) de C_1 ; du volume V_1 initial et du volume v_1 écoulé de S_1 ;
- (b) de C_2 et du volume v_2 écoulé de S_2 dans S_1 .

Dans nos expériences d'éluion à gradient de concentration, nous avons fait $v_1 = v_2 = v$. Dans ces conditions, on a, si $C_x =$ concentration en lactate dans V_1 à un instant donné:

$$V_1 C_x - C_x dv + C_2 dv = V_1 (C_x + dC_x)$$

$$(C_2 - C_x) dv = V_1 dC_x$$

d'où

$$\frac{dC_x}{dv} - \frac{C_2 - C_x}{V_1} = 0$$

équation différentielle linéaire du 1^{er} ordre dont la solution est:

$$C_x = C_2 - (C_2 - C_1) e^{-v/V_1}$$

(C_1 étant la concentration en lactate dans V_1 au commencement de l'éluion), relation qui permet de calculer la concentration de l'éluant arrivant sur la colonne de résine.

L'éluion avec gradient de concentration permet d'effectuer des séparations chromatographiques avec le minimum d'éluant et d'avoir des courbes d'éluion symétriques⁶.

2. Technique

(a) *Fixation des terres rares sur la colonne de résine.* La colonne de résine est d'abord mise en équilibre avec la solution de lactate qui va être utilisée au début de l'éluion, en faisant passer un volume égal à cinq fois le volume libre de la colonne. On introduit alors à la partie supérieure de la colonne 5 ml environ d'eau distillée bouillante que l'on fait passer sur la résine, puis la solution chlorhydrique 0.1 *N* des terres rares obtenue dans la séparation préliminaire. On passe ensuite 5 ml d'eau distillée bouillante et on commence l'éluion.

(b) *Éluion d'un mélange Y, Eu, Nd, Pr, Ce (Fig. 2).* On utilise une solution de lactate d' NH_4 0.2 *M* et une solution de lactate d' NH_4 0.6 *M* préparées toutes les deux par dilution d'une solution moléculaire de lactate d' NH_4 ajustée à pH 5 par addition d'ammoniaque. On fait $V_1 = 500$ ml avec $C_1 = 0.2$ *M*; $V_2 = 600$ ml avec $C_2 = 0.6$ *M*.

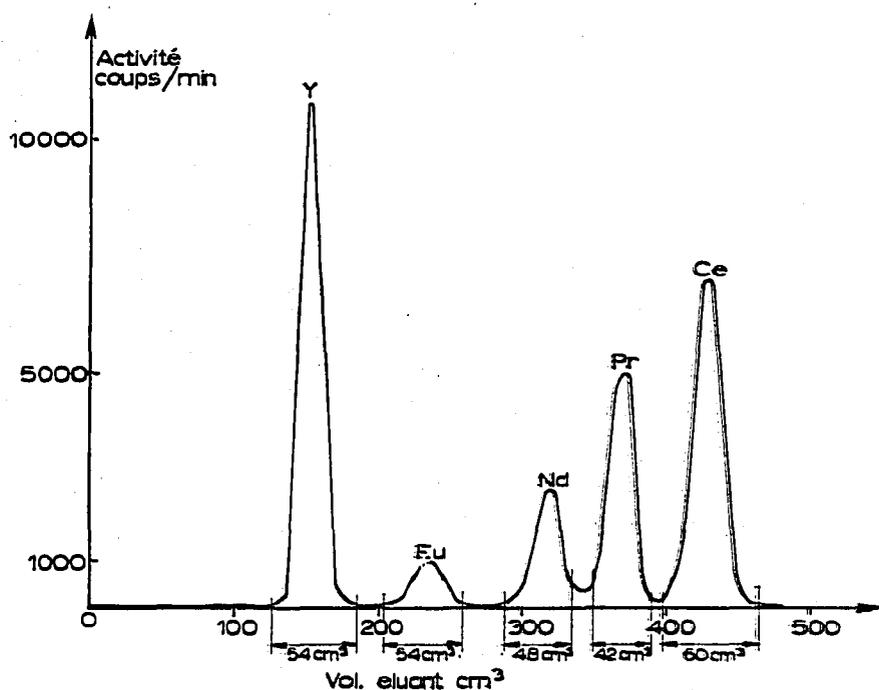


Fig. 2. Courbe d'éluion d'un mélange Y, Eu, Nd, Pr et Ce, par le lactate d'ammonium à concentration variable suivant la relation: $C_x = C_2 - (C_2 - C_1) e^{-v/V_1}$; $C_1 = 0.2$ *M*; $C_2 = 0.6$ *M*; $V_1 = 500$ ml.

La température de la colonne est réglée à 95°. On amorce S et on règle le débit du liquide s'écoulant dans C à la même valeur que celui de l'éluat sortant de la colonne de résine. On obtient une bonne séparation avec un débit de 0.5 ml à 1 ml/min pour un diamètre de colonne de 7 mm. On recueille des fractions de 3 ml.

(s) *Éluion d'un mélange Y, Eu, Sm (Fig. 3).* Cette séparation est délicate car l'euprotium et le samarium ont des propriétés très voisines. Pour avoir une bonne séparation, nous avons été obligés d'éluier à une concentration constante par du lactate 0.24 *M* à pH 5; la température de la colonne étant de 95°. On recueille des fractions de 3 ml.

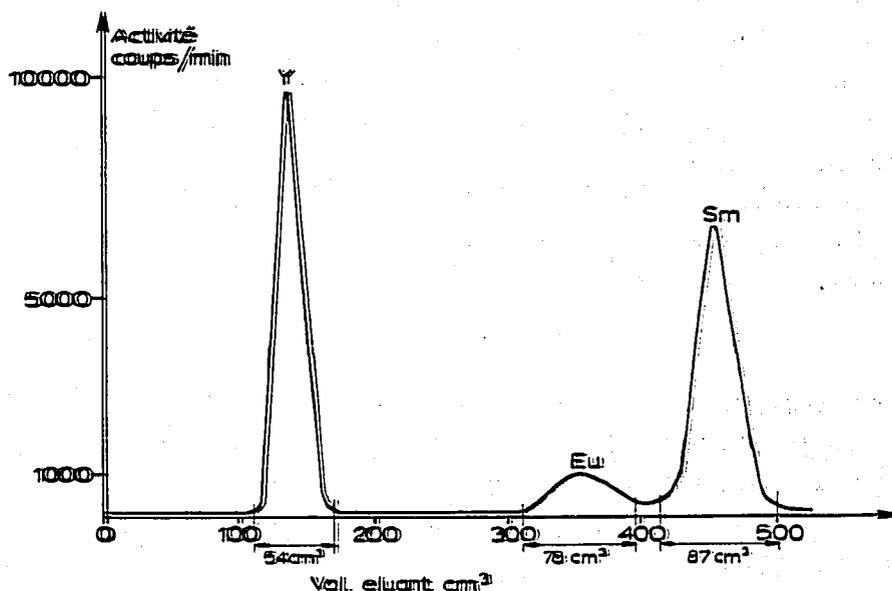


Fig. 3. Courbe d'éluition d'un mélange Y, Eu et Sm, par le lactate d'ammonium 0.24 M.

III. Précipitation et confection des sources

Les lanthanides sont précipitées sous forme d'oxalate en milieu acide. La précipitation s'effectue dans les tubes collecteurs par 2 ml d'acide oxalique en solution saturée. En s'effectuant pendant l'éluition, la précipitation a l'avantage de matérialiser aussitôt la sortie d'un élément. Les tubes correspondant à un même élément sont ensuite portés 5 minutes au bain-marie bouillant. Le précipité est recueilli sur filtre millipore à l'aide d'un Buchner démontable, puis calciné à 850° en creuset de silice. A cette température, les oxalates de terres rares donnent des oxydes de composition bien définie^{2,3}: Y_2O_3 ; Eu_2O_3 ; Sm_2O_3 ; Nd_2O_3 ; Pr_6O_{11} ; CeO_2 .

Après calcination, les oxydes sont repris par quelques ml d'eau distillée, broyés délicatement à l'aide d'une baguette de silice, puis déposés sur filtre millipore préalablement séché à 100° et taré. Les filtres millipores sont des membranes filtrantes à base d'esters de cellulose ou de cellulose régénérée de porosité bien définie. Ils absorbent difficilement l'humidité atmosphérique; un séchage d'une demi-heure à 100° permet de les amener à poids constant. Leur surface rigoureusement lisse permet d'avoir des dépôts de précipité bien plans. L'oxyde est pesé sur son filtre après séchage à 100°. On en déduit le poids de l'oxyde qui permet de déterminer le rendement de la séparation chimique et dont la valeur doit être connue afin de faire la correction d'auto-absorption pour les éléments dont on mesure le rayonnement β .

Nous avons choisi un diamètre de 10 mm pour les dépôts d'oxyde pour avoir une bonne géométrie. Les quantités d'entraîneur utilisées sont telles qu'on ait une bonne précision à la pesée et un dépôt suffisamment mince pour que l'auto-absorption soit faible.

Les sources sont montées suivant la technique classique qui consiste à inclure le disque millipore supportant le précipité entre deux feuilles minces de Mylar.

RÉSUMÉ

La méthode que nous venons d'exposer permet de réaliser avec de très bons rendements (80 à 85 %) des séparations chromatographiques des produits de fission du groupe des lanthanides en vue de leur dosage par mesure physique. Pour arriver à ce résultat nous avons utilisé un appareil qui permet de faire varier à volonté les conditions de l'élution. Nous donnons deux exemples de séparation pour illustrer son fonctionnement.

SUMMARY

A method is described that permits the chromatographic separation in good yields (80-85 %) of fission products of the lanthanide group, for purposes of determination by physical methods. An apparatus was used with which the conditions of elution can be altered at will. Two examples of such a separation are given to illustrate the operation of the apparatus.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ E. C. FREILING ET L. R. BUNNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1021.
- ² K. A. KRAUS ET F. NELSON, *Actes de la Conférence Internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, 7 (1955) 130.
- ³ B. K. PREOBRJENSKII, *Zhur. Neorg. Khim. S.S.S.R.*, 3 (1958) 119.
- ⁴ L. R. BUNNEY, E. C. FREILING, L. D. McISAAC ET E. M. SCADDEN, *Nucleonics*, 15 (1957) 81.
- ⁵ E. R. TOMPKINS, *J. Chem. Educ.*, 26 (1949) 32.
- ⁶ R. M. BOCK ET NAN-SING LING, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1543.
- ⁷ W. W. WENDLANDT, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 58.
- ⁸ W. W. WENDLANDT, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 408.

J. Chromatog., 5 (1961) 356-362