

FR 9003490

I.P.N. BP n°1 - 91406 ORSAY

institut de physique nucléaire
CNRS - IN2P3 - UNIVERSITÉ PARIS - SUD



IPNO-DRE-90-01

ENRICHISSEMENT DU CALCIUM NATUREL EN ISOTOPE
⁴⁸Ca PAR ELECTROMIGRATION EN SEL FONDU

G. LAGARDE, R. BIMBOT, Y. LEGOUX

ENRICHISSEMENT DU CALCIUM NATUREL
EN ISOTOPE ^{48}Ca PAR ELECTROMIGRATION EN SEL FONDU

G. LAGARDE, R. BIMBOT, Y. LEGOUX
Institut de Physique Nucléaire, 91406 - Orsay Cedex

I N T R O D U C T I O N

1) GENERALITES

Le projet d'utilisation de ^{48}Ca dans une source d'ions, afin d'obtenir un faisceau de calcium à l'aide d'un accélérateur, nous a conduit à envisager d'enrichir en ^{48}Ca le calcium naturel où cet isotope est très peu abondant (0,19 %).

Des expériences réalisées avec cet isotope, dont le noyau est caractérisé par un rapport neutrons/protons particulièrement élevé, devraient permettre d'étudier la structure des noyaux (production de noyaux exotiques, états de hauts spins) et les mécanismes de réaction.

Un certain nombre de méthodes sont susceptibles d'être appliquées à la séparation des isotopes du calcium [1]. Il faut d'abord mentionner la séparation isotopique à l'aide d'un calutron (dont le principe est identique au spectromètre de masse) qui permet d'obtenir un fort enrichissement (facteur d'enrichissement supérieur à 100). Cette méthode permet la séparation des isotopes de n'importe quel élément, elle a été utilisée dès 1911. On a pu ainsi préparer du calcium enrichi en ^{48}Ca à plus de 95 % [2].

De nombreuses études ont été effectuées sur la séparation des isotopes du calcium basée sur les échanges liquide-liquide utilisant la complexation notamment à l'aide de kryptands [3]. Ces travaux se poursuivent encore actuellement [4]. La séparation à l'aide de résines échangeuses d'ions a fait aussi l'objet d'importantes recherches [3,5]. L'utilisation de procédés de séparation des isotopes du calcium mettant en jeu l'amalgamation n'a pas suscité autant d'études [6] malgré un effet isotopique élémentaire très intéressant.

D'autres méthodes peuvent être envisagées pour séparer les isotopes du calcium ; ce sont : la chromatographie liquide-liquide [7], la thermodiffusion [8], la photo-ionisation à l'aide de lasers [9], des processus biologiques [10]. Enfin récemment, la résonance cyclotron ionique a permis de préparer 200 mg de calcium enrichi en ^{48}Ca d'un facteur supérieur à 100 [11].

Quant à l'électromigration, basée sur la différence de mobilités des ions placés dans un champ électrique, elle fut préconisée dès 1921 [12] mais ne donna de résultats tangibles que vers les années 40. C'est ainsi que Brewer et Madorsky [13,14] réalisèrent la séparation des isotopes du potassium, du cuivre et de l'uranium. L'électromigration en solution a été appliquée, par la suite, à de nombreux éléments : H, Li, Na, K, Rb, Mg, Cu, U, Cl, Mo.

Récemment, quelques travaux ont été réalisés sur l'électromigration en solution du calcium [15,16]. Cependant, l'effet isotopique élémentaire est faible. C'est pourquoi Klemm [17] s'est orienté vers l'électromigration en sel fondu supputant que la différence des vitesses des ions devait être plus importante en raison de l'absence de solvatation de ces derniers. Il a réussi, par cette technique, à séparer les isotopes du lithium et a étudié la séparation de nombreux éléments (Mg, Sr, Ca, Cu, Ag...). La méthode a été perfectionnée par Chemla [18] qui a produit des quantités de l'ordre du gramme d'isotope ^7Li pratiquement pur (facteur d'enrichissement voisin de 250).

L'électromigration en sel fondu a ensuite été appliquée à la séparation des isotopes du calcium par Ménès [19 à 21]. L'électrolyte utilisé était le bromure de calcium. Quelques grammes de calcium ont ainsi été produits avec un facteur d'enrichissement en ^{48}Ca compris généralement entre 2 et 8. Cette méthode ne permet cependant pas d'élaborer de grandes quantités de calcium enrichi [21].

Toutefois c'est ce procédé de séparation que nous avons choisi. En effet, la quantité de ^{48}Ca nécessaire est faible (de l'ordre du gramme par an), de plus c'est une technique relativement facile à mettre en oeuvre dans le cadre d'un laboratoire. La méthode ne nécessite pas la manipulation de quantités importantes de réactifs (comme c'est le cas notamment lors des échanges liquide-liquide). Un facteur d'enrichissement proche de 10 est susceptible d'être atteint, ce qui nous paraissait suffisant, d'autant plus que le calcium ainsi enrichi devait servir à alimenter un séparateur électro-

magnétique (projet actuellement abandonné). Mais nous pouvons quand même espérer, en réalisant deux séparations consécutives, atteindre un facteur d'enrichissement voisin de 100.

2) PRINCIPE DE LA SEPARATION PAR ELECTROMIGRATION EN SEL FONDU

La séparation isotopique est due essentiellement à la différence de mobilité des ions. L'expérience est réalisée à l'aide d'une cellule d'électrolyse représentée schématiquement sur la figure 1. Cette cellule est constituée d'un tube en U rempli de sable qui sert de diaphragme entre les compartiments anodique et cathodique, où plongent les électrodes. Ce tube est l'équivalent d'une colonne de fractionnement. Le brome qui se dégage à

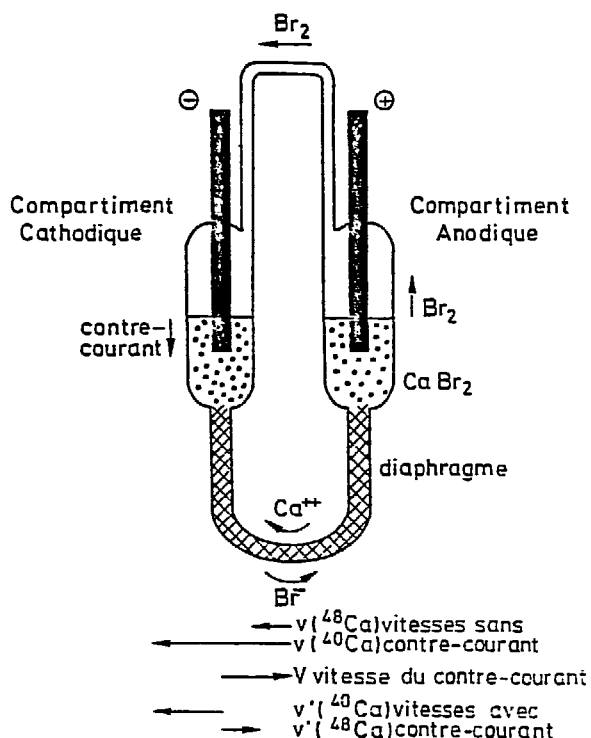


Fig. 1 : Représentation schématique d'une cellule d'électromigration en sel fondu.

(le flux global d'ions Ca^{2+} à travers une section droite du diaphragme étant nul). La vitesse des ions $^{48}\text{Ca}^{2+}$ étant plus faible que celle des ions $^{40}\text{Ca}^{2+}$, la combinaison de ces vitesses conduit à un entraînement de $^{48}\text{Ca}^{2+}$ à l'anode et de $^{40}\text{Ca}^{2+}$ à la cathode (Fig. 1). Cette séparation se poursuivra jusqu'à ce qu'elle soit compensée par la diffusion due au gradient de composition isotopique créé dans le diaphragme.

3) ANALYSE DU PROCESSUS DE SEPARATION PAR ELECTROMIGRATION

a) Facteur d'enrichissement

La variation de la fraction atomique d'un isotope en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{\delta R}{\delta t} = D \frac{\delta^2 R}{\delta x^2} - \Delta v \frac{\delta[R(1-R)]}{\delta x} \quad (1)$$

où D est le coefficient de diffusion

Δv la différence des vitesses de migration des ions

x la distance

En supposant que le gradient de concentration soit faible (donc la diffusion négligeable) et R petit, on obtient l'expression suivante qui nous donne la valeur du facteur d'enrichissement total S :

$$S = 1 + \varepsilon \frac{Q}{c n F V_a} \quad (2)$$

où Q est la quantité de courant

c la concentration de l'élément à séparer

n la charge de l'ion

F la constante de Faraday (F = 96500 C)

V_a le volume anodique

ε l'effet isotopique élémentaire ($\varepsilon = \alpha - 1$ avec α le facteur de séparation isotopique, et dans le cas de l'électromigration : $\varepsilon = \frac{\Delta v}{v}$)

Rappelons que :

$$S = \frac{R}{R_0} \quad (3)$$

où R est le rapport isotopique final (par exemple $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$)

R_0 le rapport isotopique initial

$$S = (1 + \varepsilon_0)^{\Delta m N} \approx 1 + \Delta m N \varepsilon_0 \quad (4)$$

où Δm est la différence de masses entre les isotopes

N le nombre d'étages d'équilibre

ε_0 l'effet isotopique élémentaire par unité de masse

$$\varepsilon_{m_1/m_2} = \varepsilon_0 \Delta m \quad (5)$$

où ε_{m_1/m_2} est l'effet isotopique élémentaire entre les masses m_1 et m_2

L'équation (2) montre que le facteur d'enrichissement S varie linéairement en fonction de la quantité du courant Q fournie lors de l'électrolyse. La pente de la droite obtenue permet de déterminer ε . Si le phénomène de diffusion n'est plus négligeable (par exemple en fin d'expérience lorsque la concentration en ^{48}Ca a diminué fortement dans le compartiment cathodique) nous observons un infléchissement de la droite lorsque Q augmente.

D'autre part, l'évaporation peut perturber le contre-courant et donc empêcher tout enrichissement. Par exemple, dans le cas de ^{48}Ca [21], l'enrichissement serait nul si la tension de vapeur de CaBr_2 atteignait 10 mm de Hg et, si cette tension était de 1 mm, l'enrichissement serait limité à un facteur 10. Il faut donc réduire au mieux l'importance du phénomène.

b) Effet isotopique élémentaire

L'effet isotopique élémentaire dépend principalement de la fréquence d'oscillation de l'isotope autour de sa position au repos (effet qui peut être représenté par une fonction Z_0) et du milieu environnant (effet pouvant être défini par une fonction Z_1). Ainsi ε peut être défini par l'équation suivante [22] :

$$\varepsilon = - \frac{\Delta m}{2m} \frac{Z_0}{Z_0 + Z_1} \left(1 + \frac{m}{M} \right)^{-1} \quad (6)$$

où m est la masse de l'isotope et

M celle de l'environnement supposé ponctuel.

Klemm [22] donne une formule empirique qui, dans le cas du bromure de calcium, conduit à une valeur de ε proche de celle trouvée expérimentalement :

$$\varepsilon = - 0,008 \frac{\Delta m}{m} \left(1 + \frac{m^+}{2,1 m^-} \right)^{-1} \quad (7)$$

où m^+ est la masse du cation et m^- celle de l'anion.

Donc, en ce qui concerne la séparation du calcium par électromigration en sel fondu (bromure), l'effet isotopique élémentaire par unité de masse ϵ_0 est égal ou légèrement supérieur à 10^{-3} . Il est du même ordre de grandeur que celui correspondant à la séparation par complexation ($\epsilon_0 \approx 10^{-3}$) et supérieur à celui relatif à la séparation par échange ionique ($10^{-4} < \epsilon_0 < 10^{-3}$), par chromatographie ($\epsilon_0 \approx 10^{-4}$) et par électromigration en solution aqueuse ($\epsilon_0 \approx 10^{-4}$). Seul ϵ_0 correspondant à la séparation utilisant l'amalgamation est supérieur ($10^{-3} < \epsilon_0 < 2.10^{-3}$).

M E T H O D E E X P E R I M E N T A L E

1) MONTAGE

La partie essentielle du montage expérimental est la cellule d'électrolyse qui est placée dans un four. A cette cellule est associé un système permettant le séchage du bromure de calcium, la circulation du brome et l'introduction d'argon. L'électrolyse est assurée à l'aide d'une alimentation en courant continu associée à un dispositif électronique de sécurité.

a) Cellule d'électrolyse

Elle est représentée schématiquement sur la figure 2. C'est un tube en U en verre de silice dont la hauteur totale est de 520 mm. Elle est raccordée au reste du montage en pyrex à l'aide de deux embouts filetés, ce qui la rend amovible.

Un tube latéral permet d'effectuer des prélèvements de CaBr_2 dans le compartiment anodique en cours d'expérience sans démonter l'anode.

Le compartiment anodique a un diamètre de 10 mm et un volume de 4 à 6 cm^3 . Le compartiment cathodique a un diamètre de 50 à 55 mm et un volume de 100 à 180 cm^3 (c'est-à-dire un volume de 20 à 30 fois plus important que le volume anodique).

Le diaphragme a un diamètre de 10 mm et une longueur de 180 à 200 mm. Il est constitué de zircon (ZrSiO_4) dont la taille des grains est comprise entre 10 μm et 74 μm . Du fait de la densité du zircon ($> 4 \text{ g/cm}^3$) par rapport à celle du bain liquide (2 à 3 gm/cm^3), le diaphragme reste parfaitement en place.

La cellule est placée dans un four cylindrique vertical de 130 mm de diamètre et 300 mm de hauteur, d'une puissance de 2000 W. La puissance effectivement nécessaire pour maintenir le four à 800°C est d'environ 550 W. Un creuset en quartz est placé à l'intérieur pour éviter d'endommager le four en cas de rupture de la cellule.

Il est possible de positionner deux cellules dans un même four. Un

régulateur de température associé à un thermocouple Pt/Pt-Rh permet de maintenir la température à $\pm 1^\circ\text{C}$ près au cours de l'expérience.

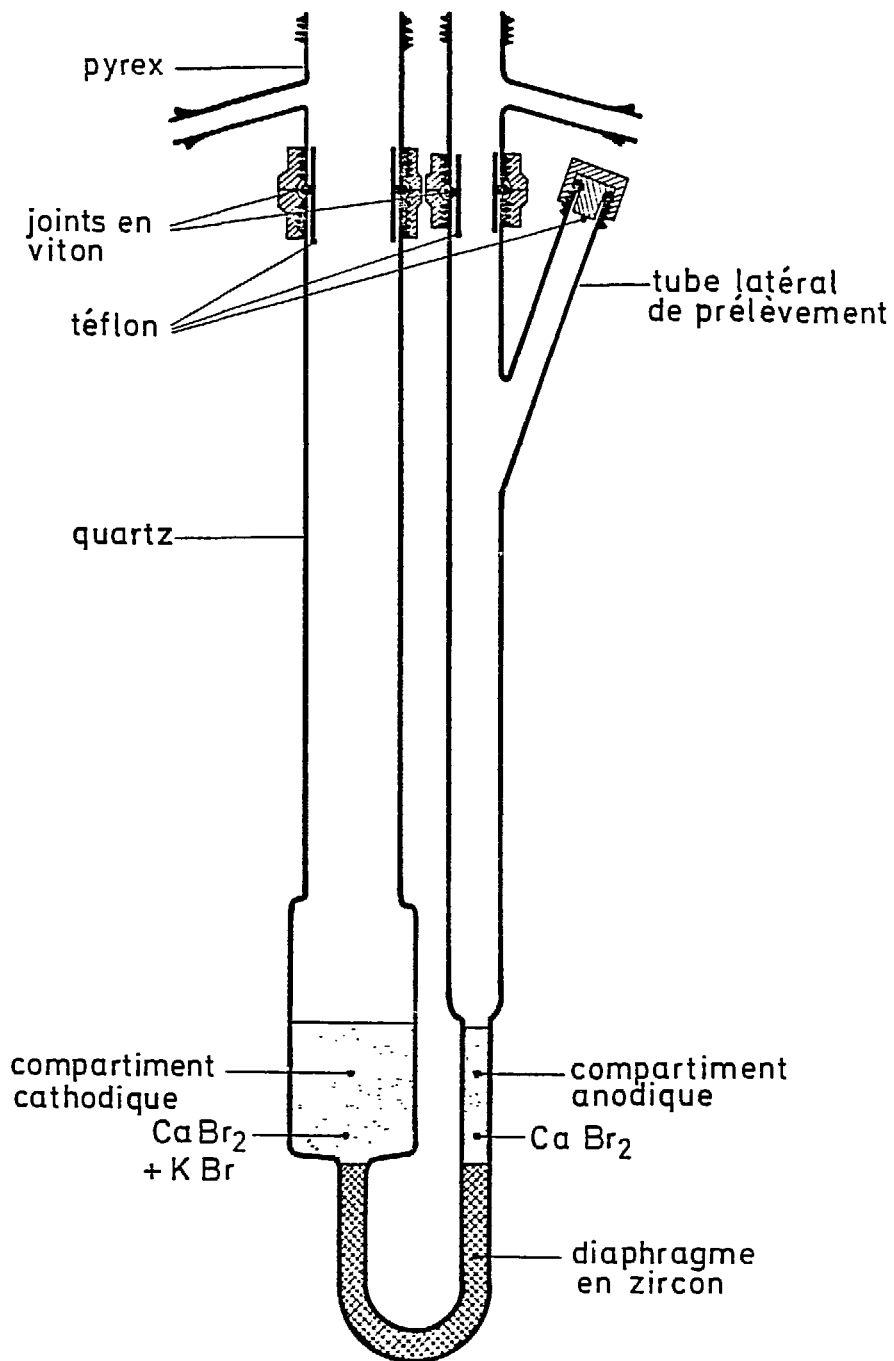


Figure 2 : Cellule d'électrolyse.

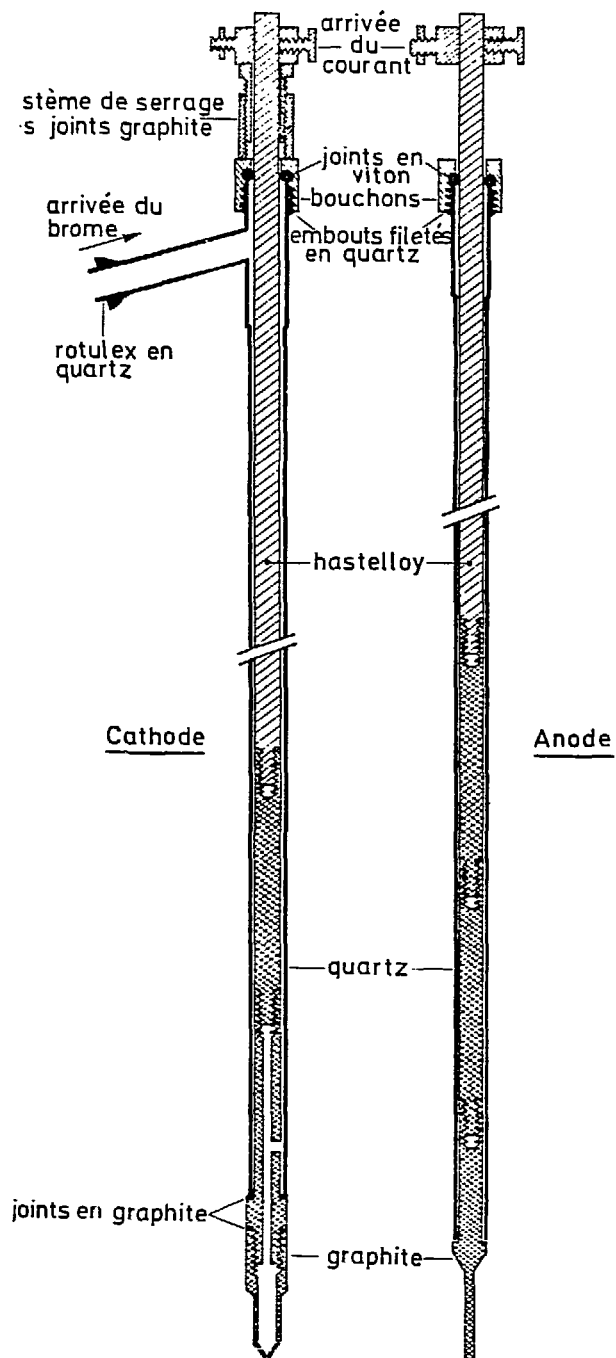


Figure 3 : Schéma de l'anode et de la cathode.

b) Electrodes

L'anode et la cathode sont représentées sur la figure 3. Leur hauteur totale est d'environ 600 mm et leur diamètre de 12 mm. La partie inférieure des électrodes est en graphite, la partie supérieure est en hastelloy (alliage à base de nickel résistant bien à l'action du brome à haute température). Lorsque les électrodes sont plongées dans le bromure de calcium fondu (vers 800°C), la température de la partie inférieure des tiges en hastelloy est inférieure à 250°C. Cet alliage est donc peu attaqué par le brome comme le montre la figure 4.

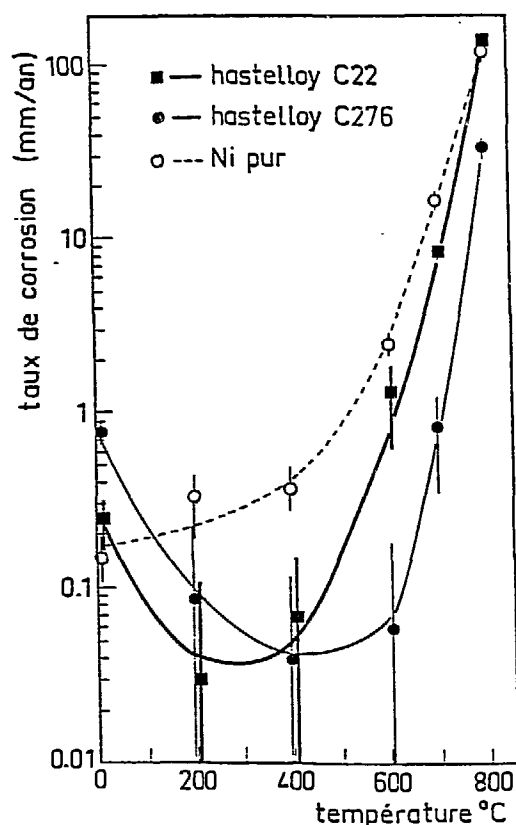


Fig. 4 : Taux de corrosion du nickel et de l'hastelloy dans une atmosphère de brome en fonction de la température.

L'épaisseur est de 1 mm est percée de trous de 0,5 mm de diamètre.

Les électrodes sont gainées de quartz. Elles sont amovibles et réglables en hauteur, l'étanchéité avec la cellule d'électrolyse étant assurée par des joints toriques en viton.

- Anode

La base de l'électrode est en graphite plein de 5 mm de diamètre.

- Cathode

La cathode est d'une conception un peu particulière. C'est une électrode à gaz qui doit assurer la réduction du brome. Elle est donc creuse pour permettre l'injection du brome gazeux au niveau du bromure de calcium fondu.

Le graphite utilisé est un graphite artificiel à structure fine dont la masse volumique relativement élevée est de 1,83 g/cm³ et sa porosité de 9 %. La base de la cathode dont

L'introduction du brome est effectuée à la partie supérieure directement à l'intérieur de la gaine en quartz. L'étanchéité entre le quartz et le

graphite dans la partie inférieure est réalisée à l'aide de joints en graphite souple (Papyex). Le serrage de ces joints est assuré à l'aide d'un dispositif situé à la partie supérieure et relié à la tige en hastelloy.

- Electrode de référence

L'électrode de référence, située dans le compartiment cathodique, est identique à l'anode.

c) Circulation du brome

La partie supérieure de la cellule est reliée au reste de l'installation, qui est en pyrex, de façon à assurer la circulation du brome (le brome dégagé à l'anode étant recyclé à la cathode). La figure 5 montre l'ensemble du montage expérimental.

Les matériaux utilisés pour les différents assemblages ou raccords doivent résister à l'action du brome et à une température pouvant atteindre 150°C. Nous nous sommes donc servis de téflon et de joints en viton.

Les compartiments anodiques et cathodiques sont mis en communication par l'intermédiaire d'un réservoir à brome chauffé (jusqu'à ébullition du brome, c'est-à-dire 60°C) et d'un ballon servant de volume de détente. Un dispositif de sécurité évite toute surpression à l'intérieur de l'installation tout en permettant de la mettre sous vide.

La tubulure reliant le réservoir à brome à la cathode est aussi chauffée. Une surpression de brome de l'ordre de 9 g/cm² est nécessaire pour injecter ce gaz dans la cathode creuse.

Une introduction d'argon est prévue. L'installation est reliée à un groupe de pompage par l'intermédiaire d'une rampe à vide.

2) MISE EN SERVICE DE L'INSTALLATION

Dans un premier temps, l'étanchéité au vide de l'appareillage est testée. Les volumes des compartiments anodique, cathodique et du diaphragme étant mesurés, une quantité de CaBr₂ préalablement séché à 200°C et correspondant à 80 % de la masse totale nécessaire est introduite (les quantités de CaBr₂ et KBr étant calculées en fonction des volumes anodique et cathodique et des densités de ces sels à l'état liquide).

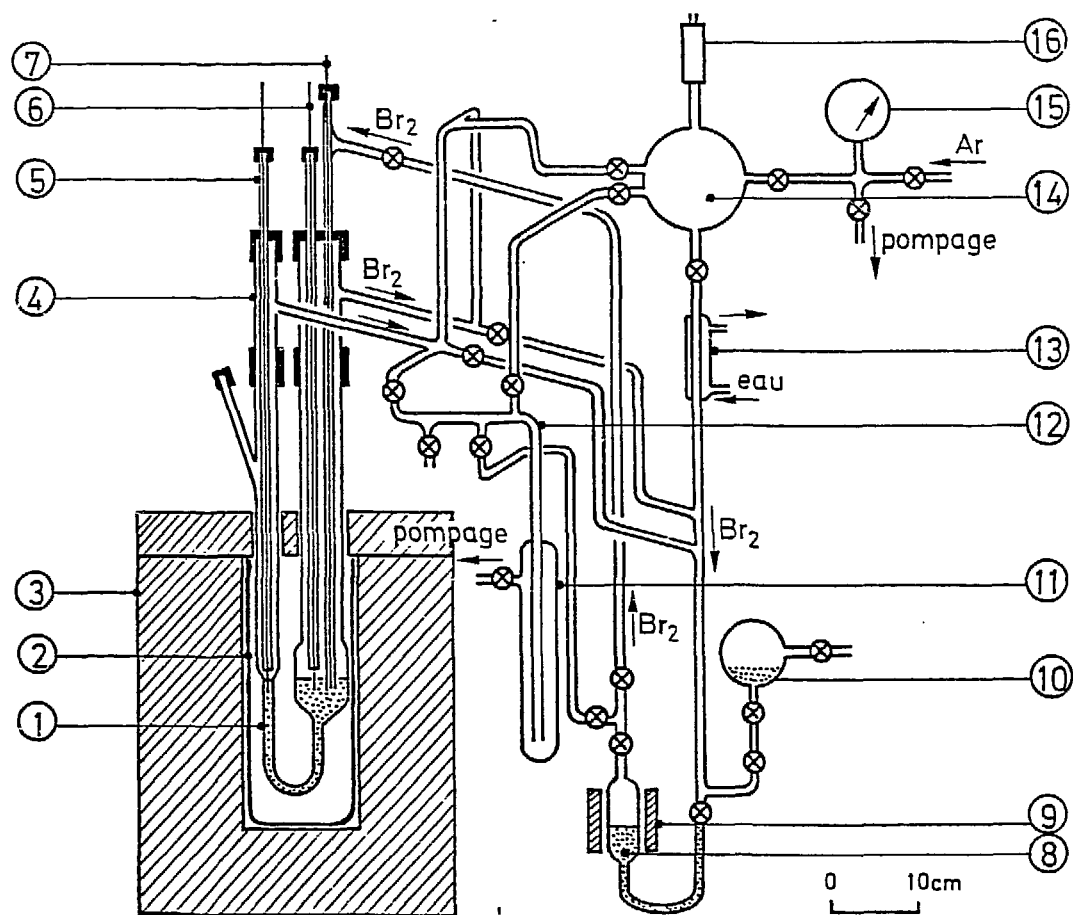


Figure 5 : Schéma de l'ensemble du montage expérimental

- 1 cellule d'électrolyse
- 2 creuset en quartz
- 3 four
- 4 raccords en pyrex
- 5 anode
- 6 électrode de référence
- 7 cathode
- 8 réservoir à brome
- 9 four cylindrique
- 10 système d'introduction du brome
- 11 piège à azote liquide
- 12 rampe à vide
- 13 condenseur
- 14 ballon de détente
- 15 manomètre
- 16 soupape de sécurité

La température du four est alors élevée de 200°C à 600°C tout en maintenant le vide dans la cellule afin d'éliminer les traces d'air et d'eau dans CaBr_2 .

Le bromure de calcium commençant à se décomposer sous vide vers 650°C, du brome est introduit (pression de vapeur saturante) et la pression à l'intérieur de l'installation est amenée à 760 mm de Hg par introduction d'argon.

Le bromure de calcium est alors chauffé jusqu'à la fusion (765°C). Lorsque CaBr_2 est fondu, le zircon est introduit, puis KBr (20 % de la masse totale). Après avoir purgé l'air de l'appareillage, une quantité de brome suffisante (préalablement dégazé) est ajoutée dans le réservoir. De l'argon est introduit afin d'avoir une légère surpression (de 50 à 100 mm de Hg).

Le réservoir de brome est chauffé et l'électrolyse est démarrée aussitôt.

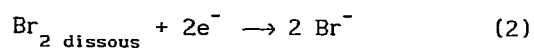
La durée d'une expérience peut atteindre 4 mois. La température ne doit jamais descendre au-dessous du point de fusion de CaBr_2 . Un groupe électrogène permet donc, en cas de coupure de courant, de maintenir le four en service.

3) ELECTROLYSE

a) Fonctionnement de la cathode creuse

L'intensité de l'électrolyse I est augmentée progressivement afin que la cathode se comporte comme une électrode à brome, c'est-à-dire que le passage du courant soit assuré par la réduction de Br_2 en Br^- .

Le schéma du dispositif utilisé pour l'électrolyse est représenté sur la figure 6. A la cathode nous pouvons avoir les réactions suivantes :



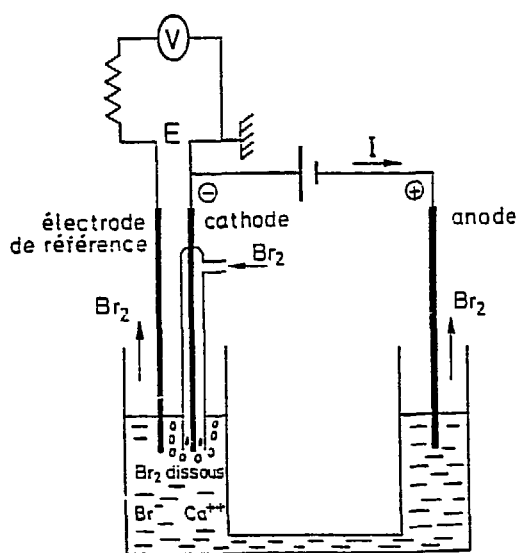


Fig. 6 : Schéma du dispositif utilisé pour l'électrolyse.

Lorsque la cathode fonctionne comme une électrode à brome, le passage du courant est assuré par la réaction (2). Quand l'intensité est faible la disparition de brome dissous est compensée par la réaction de dissolution (1). Le potentiel de la cathode est alors voisin du potentiel d'équilibre Br_2/Br^- . La différence de potentiel E observée entre la cathode et l'électrode de référence est pratiquement nulle [23]. Si l'intensité augmente, le bain s'appauvrit en brome; l'étape de dissolution (1) n'étant pas assez rapide, le potentiel de la cathode augmente, ce qui se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel E entre la cathode et l'électrode de référence. A partir d'une certaine intensité, la réaction (3) a lieu et il se produit un dépôt de métal (le potentiel d'équilibre Ca/Ca^{++} étant atteint). La différence de potentiel E observée est alors voisine de 3 V (dans nos conditions expérimentales de température et de concentration) et correspond à l'ordre de grandeur déterminé dans le cas des sels fondus de calcium [24].

Typiquement les variations de la différence de potentiel E en fonction de l'intensité I de l'électrolyse sont représentées sur les figures 7 et 8. La forme de la courbe obtenue est sensiblement différente d'une expérience à l'autre et d'une électrode à l'autre ; elle dépend de la forme des électrodes et du temps de fonctionnement (Fig. 8). La cathode fonctionne d'autant mieux en électrode à brome que la croissance de E en fonction de I est plus faible.

Lorsque la réaction (3) se produit, c'est-à-dire lorsque E est supérieure à 3V, le calcium se dépose et peut réagir avec le graphite de la cathode et, par suite de sa dissolution dans le bain de sels fondus, avec le silice de la cellule. Ceci peut entraîner la destruction de l'appareil. C'est pourquoi il est impératif que E reste au-dessous du seuil de 3V. Un dispositif électronique de sécurité permet donc, lorsque E dépasse une certaine limite, de couper l'électrolyse ; le courant est rétabli lorsque la tension est de nouveau bien inférieure à 3V (les seuils hauts et bas sont réglables). La cathode se comporte ainsi toujours en électrode à brome.

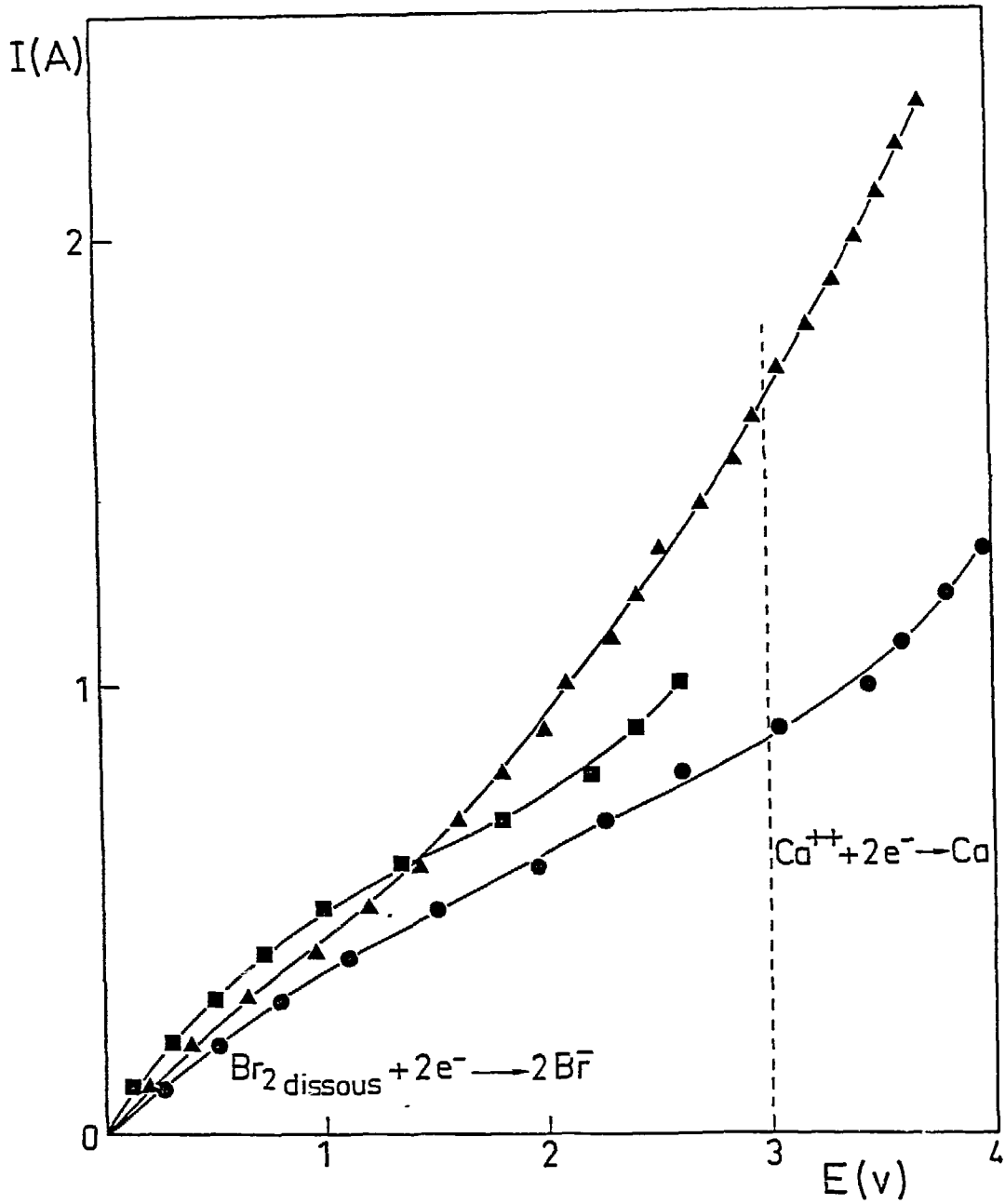


Figure 7 : Variation de E en fonction de I pour 2 électrodes différentes.

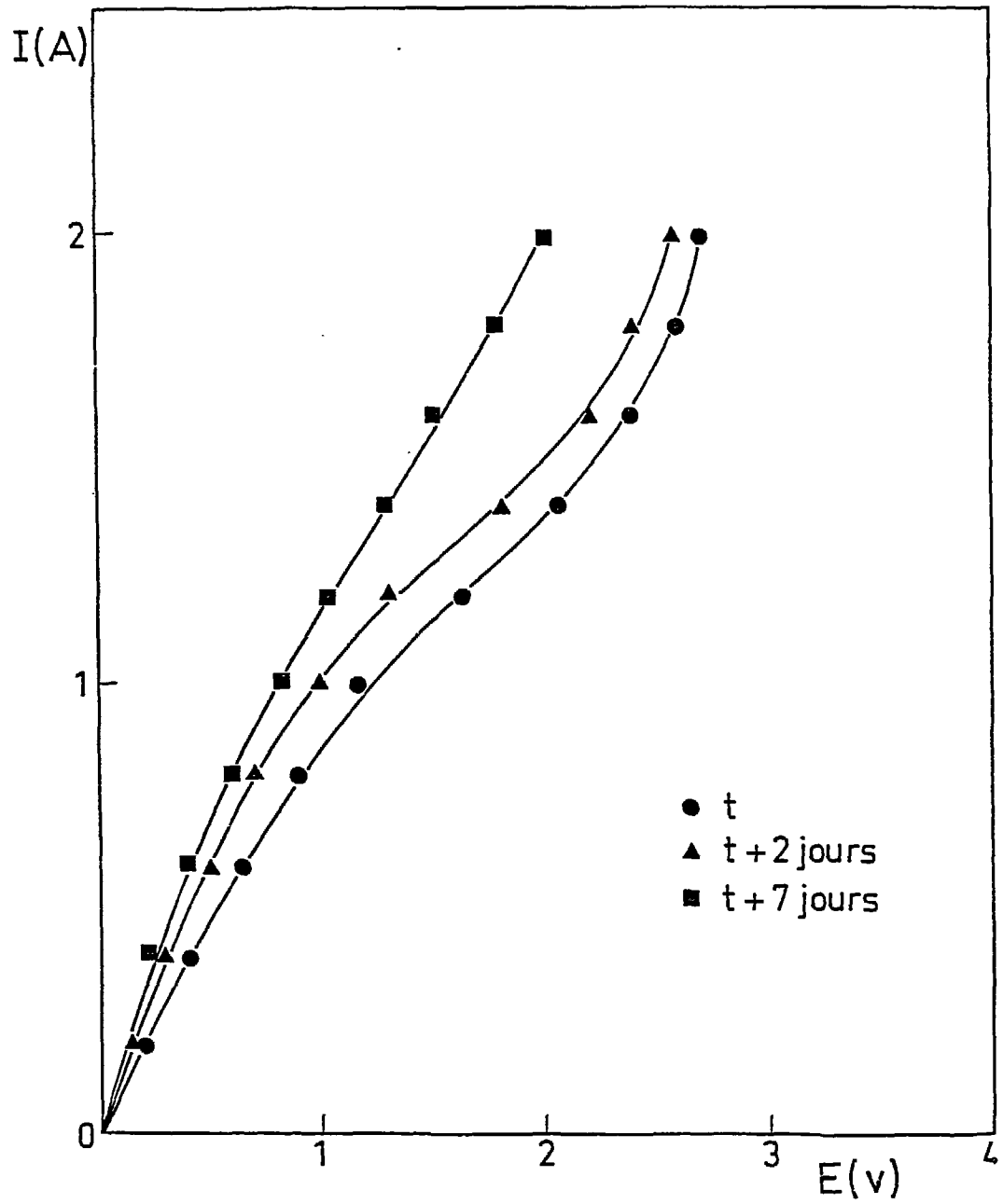


Figure 8 : Effet du temps de fonctionnement t sur la variation de E en fonction de I pour une même électrode.

Le brome étant beaucoup plus soluble dans KBr que dans CaBr_2 [18], l'addition de KBr dans le bain de CaBr_2 en fusion favorise la réaction de dissolution (1) et permet ainsi d'améliorer le fonctionnement de la cathode en tant qu'électrode à brome. Une quantité de KBr correspondant à 20 % de la masse totale du sel est donc systématiquement introduite dans le comportement cathodique.

b) Intensité du courant d'électrolyse

L'enrichissement en ^{48}Ca étant proportionnel à l'intensité, nous avons donc intérêt à augmenter celle-ci. L'intensité est cependant limitée par le fait qu'il est impossible de dépasser une tension E de l'ordre de 3V pour ne pas avoir de dépôt de calcium. Lors des différentes expériences nous n'avons pas pu dépasser 2A.

Quand l'intensité augmente, la température à l'intérieur du tube augmente. En effet, la résistance de l'électrolyte étant d'environ 50Ω , le passage du courant provoque un effet thermique non négligeable.

Lorsque le courant d'électrolyse est coupé, la température de l'électrolyte est comprise entre 770°C et 790°C et correspond au gradient de température à l'intérieur du four (Fig. 9). La température à la surface du bain (770°C) est juste supérieure à la température de fusion de CaBr_2 (765°C) afin de limiter au maximum l'évaporation du sel.

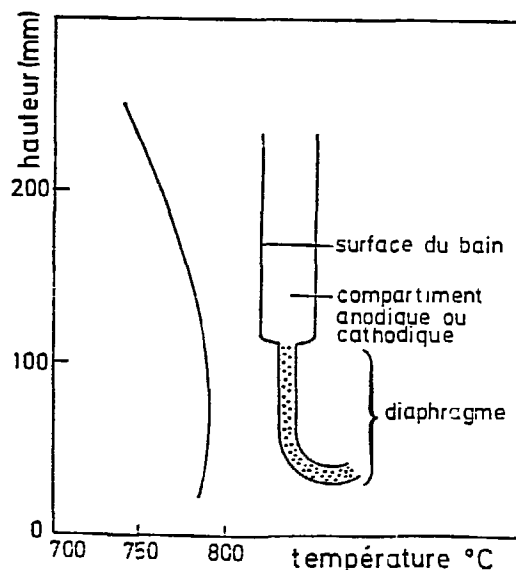


Figure 9 : Gradient de température à l'intérieur du four (sens vertical) et positionnement de la cellule d'électrolyse.

L'augmentation de la température de l'électrolyte en fonction de l'intensité du courant d'électrolyse est reportée dans le tableau I. La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre optique au niveau du compartiment anodique.

I (A)	Température (°C)
0	775
0,5	780
1	810
1,5	855
2	900
2,5	940

Tableau I : Variation de la température du bain dans le compartiment anodique

Nous remarquons une forte élévation de température. De plus, à proximité de l'électrode, il existe un gradient de température ; à 1,5 A par exemple, la température varie de 855°C à 895°C au voisinage de l'anode. Ces variations de température sont accentuées lorsque le contact entre l'anode et le bain n'est pas correct. Il faut noter qu'à l'intérieur du compartiment cathodique l'élévation de température est bien moindre (ceci est dû au volume plus important du compartiment et donc à un échange de chaleur plus efficace).

Cette augmentation de température peut entraîner une augmentation non négligeable de l'évaporation, ce qui peut, outre la perte de produit, perturber le phénomène de contre-courant et donc l'enrichissement. D'autre part, l'élévation de température dans le diaphragme peut induire un gradient de température entre le centre du tube et les parois et éventuellement des mouvements de convection. Une inhomogénéité dans la vitesse des ions et du contre-courant peut ainsi apparaître et empêcher l'enrichissement.

Lors des expériences effectuées, l'intensité du courant était en moyenne voisine de 1 A. Il n'est pas certain que l'augmentation de celle-ci ne se traduise pas par une diminution de l'effet isotopique. De prochaines études permettront de préciser ce point.

4) ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES ISOTOPIQUES

Des prélèvements de bromure de calcium sont effectués régulièrement dans le compartiment anodique pendant toute la durée de l'expérience. Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une tige en nickel qui est introduite dans le tube latéral. Lors de l'ouverture, une circulation d'argon au niveau de l'orifice évite toute entrée d'air. Quelques milligrammes de CaBr_2 sont récupérés en vue de l'analyse.

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer l'enrichissement en ^{48}Ca dans le compartiment anodique, la spectrométrie de masse et l'analyse à l'aide d'un traceur radioactif.

a) Analyse isotopique du calcium par spectrométrie de masse

Le bromure de calcium prélevé est transformé en nitrate qui est dissous dans HNO_3 0,2 M. La concentration en calcium de la solution ainsi obtenue doit être environ de 10 mg/cm^3 .

Les ions calcium sont produits par thermo-ionisation dans la source d'un spectromètre de masse. Les analyses sont réalisées au SEAIN du CEN de Saclay.

b) Détermination de l'enrichissement isotopique à l'aide d'un traceur radioactif

L'addition dans le bain de sels fondus d'un isotope radioactif du calcium permet de suivre l'évolution du phénomène d'enrichissement isotopique. L'isotope choisi est le ^{45}Ca qui est un émetteur β^- ($E_{\text{max}} = 0,3 \text{ MeV}$) d'une période de 163 jours. L'activité des échantillons prélevés est déterminée à l'aide d'un détecteur à scintillation liquide. Afin d'avoir, dès le début de l'expérience, une activité homogène dans le bain en fusion, le ^{45}Ca (fourni sous forme de $^{45}\text{CaCl}_2$ en solution chlorhydrique) est ajouté à une solution de CaBr_2 (correspondant à la quantité nécessaire pour le remplissage de la cellule). Le bromure de calcium est ensuite recristallisé et séché. L'activité spécifique initiale était d'environ 600 Bq/mg .

Le rapport des activités spécifiques finales et initiales nous donne directement le facteur d'enrichissement S_{45} en ^{45}Ca . D'après les équations (2) et (5), le facteur d'enrichissement S_{48} en ^{48}Ca est donné par la relation :

$$S_{48} = 1 + \frac{8}{5} (S_{45} - 1) \quad (8)$$

Cette méthode d'analyse, pratique pour la mise au point de la technique, ne peut pas être utilisée en routine car elle ne permet pas de récupérer le calcium enrichi en ^{48}Ca en vue d'une utilisation ultérieure.

5) ARRET DE L'EXPERIENCE ET RECUPERATION DU CALCIUM ENRICHI EN ^{48}Ca

Après 2 à 3 mois de fonctionnement l'électrolyse est arrêtée. Le chauffage du four étant coupé, la cellule est refroidie rapidement. La solidification du bromure de calcium entraîne la rupture du tube en quartz, mais CaBr_2 contenu dans le compartiment anodique est facilement récupérable ; il est alors dissous dans l'eau.

RESULTS ET DISCUSSION

1) FIABILITE DE L'INSTALLATION

Une expérience d'enrichissement durant plusieurs mois, il était nécessaire de tester la résistance des matériaux utilisés d'autant plus qu'ils sont soumis à des effets drastiques de température et de corrosion. Ces essais ont été effectués souvent en même temps que les expériences d'enrichissement.

a) Cellule d'électrolyse

Nous avons constaté deux ruptures du tube en quartz avant la fin d'une expérience, l'une après 16 jours de fonctionnement, l'autre après 70 jours. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène. D'une part la cellule en quartz n'avait pas subi de recuit ce qui se traduit par une fragilisation du matériau. D'autre part la rupture a eu lieu au niveau du compartiment anodique et, comme nous l'avons vu, il peut se produire une élévation de température importante au voisinage de l'anode lorsque l'intensité croît ou lorsque le contact entre le graphite et le bain n'est pas correct. Une telle augmentation de température est susceptible d'entraîner une rupture du tube et ce d'autant plus facilement qu'il n'a pas subi de recuit. C'est pourquoi dorénavant toutes les cellules subiront le recuit.

Lors de la dernière expérience d'enrichissement aucun dommage n'a été constaté après 115 jours de fonctionnement.

b) Electrodes

La partie en graphite de la cathode reste intacte tant qu'elle fonctionne comme électrode à brome, même après plusieurs mois. Il n'en est pas de même si le calcium se dépose. Cependant, il faut attendre plusieurs heures avant qu'elle ne soit hors d'usage (lorsque la tension entre l'électrode de référence et la cathode se situe entre 3 et 4V). De toute façon avec le système de sécurité, la cathode creuse fonctionne toujours en électrode à brome.

c) Assemblages

Toutes les brides d'assemblage avec des joints viton ont donné entière satisfaction et assurent une étanchéité parfaite tout au long d'une expérience. Notamment aucune perte de brome n'est décelable.

2) MESURE DU FACTEUR D'ENRICHISSEMENT ISOTOPIQUE

Deux expériences de longue durée nous ont permis de préciser la possibilité d'enrichissement offerte par la méthode. La première expérience devait permettre d'atteindre un enrichissement optimum après une période de fonctionnement relativement courte du fait d'un volume anodique faible. La deuxième expérience nous a conduit à la production d'une quantité appréciable de calcium enrichi en ^{48}Ca .

Sur le tableau II sont notées les caractéristiques des cellules utilisées et les modalités des expériences.

	Expérience n° 1	Expérience N° 2
Longueur du diaphragme	180 mm	190 mm
Diamètre du diaphragme	8 mm	10 mm
Volume du compartiment cathodique	1 cm ³	4 cm ³
Volume du compartiment anodique	31 cm ³	80 cm ³
Masse de KBr + CaBr ₂	111 g	275 g
Température à la surface du bain	775°C	770°C
Intensité moyenne du courant	1 A	0,9 A
Durée de l'expérience	70 j	115 j

Tableau II : Principales caractéristiques des expériences

a) Détermination du facteur d'enrichissement isotopique S et de l'effet isotopique élémentaire ϵ

Dans le cas de l'expérience n° 1, les analyses isotopiques ont été effectuées par spectrométrie de masse. En ce qui concerne l'expérience n° 2, du ^{45}Ca a été ajouté comme traceur afin de déterminer l'enrichissement isotopique.

Les facteurs d'enrichissement isotopique calculés sont reportés sur le tableau III. Sur la figure 10 sont représentées les variations du facteur d'enrichissement isotopique en ^{48}Ca , S_{48} , pour les deux expériences.

Dans le cas de l'expérience n° 1, la progression de l'enrichissement n'est pas linéaire ce qui provient sans doute d'une diminution du volume anodique au cours du temps. Ce volume était en effet très petit (1 cm^3), une évaporation même faible pouvait réduire la quantité de CaBr_2 dans le compartiment anodique dans des proportions importantes.

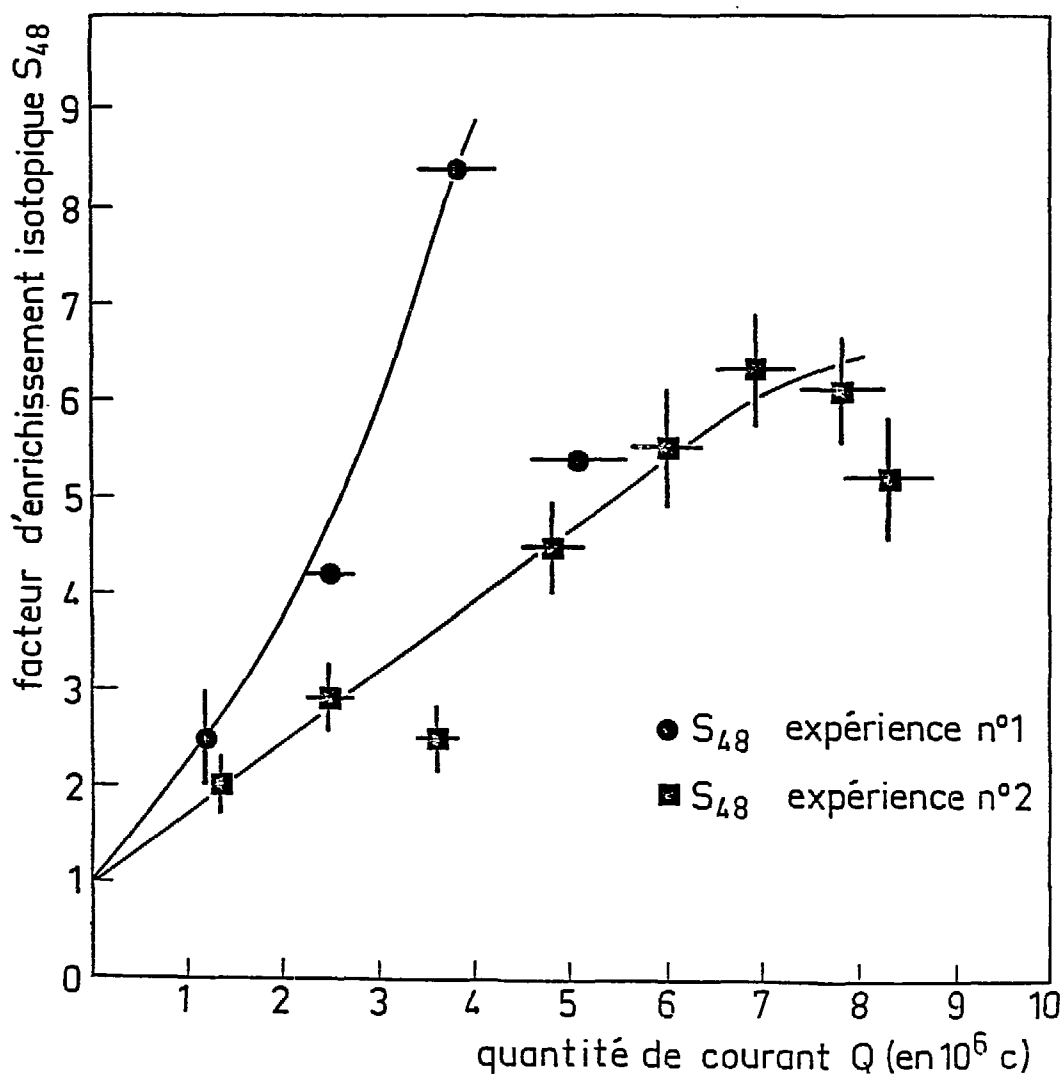


Figure 10 : Variation du facteur d'enrichissement en fonction de la quantité de courant.

Quantité de courant Q (en 10 ⁶ C)	Facteur d'enrichissement en ⁴⁴ Ca et ⁴⁵ Ca		Facteur d'enrichissement en ⁴⁸ Ca	
	S ₄₄ Expérience n°1	S ₄₅ Expérience n°2	S ₄₈ Expérience n°1	S ₄₈ Expérience n°2
1,2 ± 0,2			2,5 ± 0,5	
1,3 ± 0,1		1,6 ± 0,2		2,0 ± 0,3
2,5 ± 0,2	2,42 ± 0,01	2,2 ± 0,2	4,21 ± 0,06	2,9 ± 0,3
3,6 ± 0,2		1,9 ± 0,2		2,5 ± 0,3
3,8 ± 0,4	4,02 ± 0,02		8,35 ± 0,05	
4,3 ± 0,2		3,2 ± 0,3		4,5 ± 0,5
5,1 ± 0,5	3,01*		5,4*	
6,0 ± 0,3		3,8 ± 0,4		5,5 ± 0,6
6,9 ± 0,4		4,3 ± 0,4		6,3 ± 0,6
7,8 ± 0,4		4,2 ± 0,4		6,1 ± 0,6
8,3 ± 0,4		3,6 ± 0,4		5,2 ± 0,6

* résultats donnés à titre indicatif, une interférence n'a pas permis d'effectuer correctement le dosage.

Tableau III. Facteurs d'enrichissement isotopiques en ⁴⁴Ca, ⁴⁵Ca et ⁴⁸Ca à divers stades des expériences.

Le facteur d'enrichissement maximum obtenu est supérieur à 8,3. Le dernier point, plus bas, correspond à l'analyse du calcium contenu dans le compartiment anodique après solidification. Une perturbation du bain a dû se produire au moment de la rupture du tube et de l'arrêt accidentel du four.

Dans le cas de l'expérience n° 2, l'augmentation du facteur d'enrichissement est moins rapide et s'explique par l'existence d'un plus grand volume anodique (4 cm³). Un fléchissement est observé. Il ne peut être dû qu'au phénomène de diffusion qui devient important et s'oppose à l'enrichissement lorsque le gradient de concentration en ⁴⁸Ca entre les deux compartiments augmente. Ce phénomène pouvait être plus important dans ce cas, car le rapport entre le volume cathodique et anodique était plus faible (il était de 20 contre 30 dans l'expérience n° 1). Ce fléchissement a déterminé l'arrêt de l'expérience.

Le facteur d'enrichissement maximum obtenu est de 6,5. Le dernier point correspond à l'analyse de CaBr_2 après solidification dans le compartiment anodique. Nous essayons ci-après de donner une explication de sa valeur plus faible.

L'équation (2) permet de calculer l'effet isotopique élémentaire ε à partir des droites expérimentales d'enrichissement isotopique (Fig. 10) :

$$S_{48} = 1 + \varepsilon_{48/40} \frac{3,45 \cdot 10^{-4}}{V_a} Q \quad (9)$$

où Q est la quantité de courant en C

V_a le volume anodique en cm^3

Au début de l'expérience n° 1 nous trouvons $\varepsilon_{48/40} = 0,004$ et en fin d'expérience : $0,004 < \varepsilon_{48/40} < 0,0085$.

Dans le cas de l'expérience n° 2, la valeur de l'effet isotopique est : $\varepsilon_{48/40} = 0,0085$.

Il faut remarquer que l'imprécision sur la mesure du volume anodique V_a peut entraîner une forte erreur sur le calcul de ε et ce, d'autant plus que V_a est petit (cas de l'expérience n° 1).

Dans le cas de l'expérience n° 1, la valeur inférieure de ε peut s'expliquer par un phénomène de dilution qui a eu lieu au moment des prélèvements ; en effet, l'anode était retirée, ce qui entraînait une variation du volume anodique. Un calcul simple montre que cette valeur inférieure de ε peut être due tout au moins en partie à ce phénomène.

Nos résultats sont proches de $\varepsilon_{48/40} = 0,01$ qui est la valeur retenue par F. Menès [21].

b) Mesure du gradient d'enrichissement isotopique de l'anode à la cathode

Dans le cas de l'expérience n° 2, nous avons déterminé le facteur d'enrichissement isotopique en ^{48}Ca au niveau du compartiment anodique et dans le diaphragme. La figure 11 montre l'évolution de l'enrichissement dans le tube en fonction de la distance à l'anode.

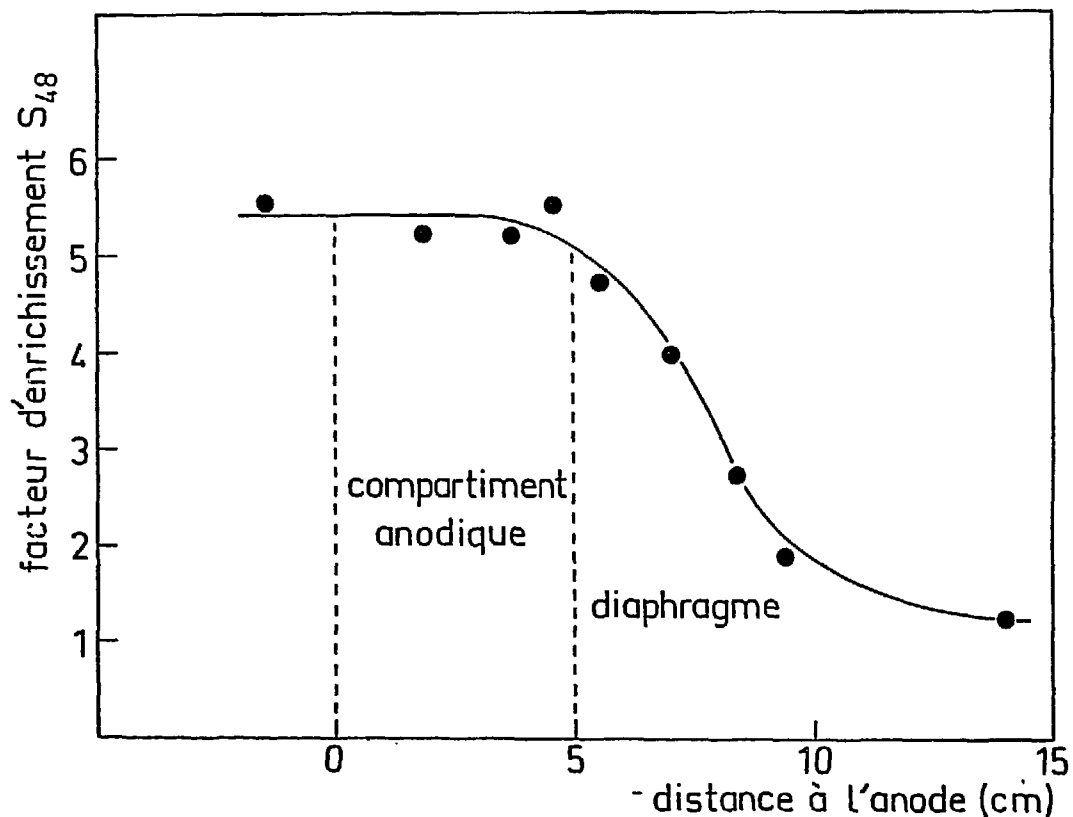


Figure 11 : Gradient de concentration en ^{48}Ca dans le compartiment anodique et dans le diaphragme.

L'enrichissement est constant dans le compartiment anodique et décroît rapidement dans le diaphragme. L'enrichissement du solide déposé au-dessus du niveau du bromure de calcium en fusion est identique. Lors de la récupération du calcium enrichi il faut donc faire attention de ne conserver que la partie située au-dessus du diaphragme.

Le facteur d'enrichissement plus faible trouvé après solidification ne peut s'expliquer que par une diffusion plus importante (mouvements de convection...) au moment du refroidissement. Une trempe rapide pourrait peut-être éviter ce phénomène.

3) QUANTITE DE PRODUIT ENRICHI OBTENU, EVAPORATION

L'expérience n° 2 nous a permis d'évaluer le rendement de l'opération d'enrichissement. Le compartiment anodique contenait au début de 10 à 12 g de CaBr_2 , à la fin de l'électrolyse 8 g de CaBr_2 ont été récupérés dans ce

compartiment et 1 g juste au-dessus (avec le même enrichissement). L'évaporation conduit donc à une perte de 10 % à 20 % de produit.

Quant à l'expérience n° 1, le manque de précision sur la détermination du volume anodique ne permet pas de tirer de conclusion quantitative sur le phénomène d'évaporation.

L'évaporation ne peut être réduite qu'en diminuant le temps d'électrolyse (ou éventuellement en diminuant encore légèrement la température à la surface du bain). Pour arriver au même enrichissement il faut alors augmenter le courant d'électrolyse. Mais ceci entraîne l'augmentation de la température au niveau de l'anode et donc l'évaporation. Seules de nouvelles expériences permettront de préciser les conditions optimales de production.

C O N C L U S I O N

Les expériences effectuées nous ont conduits à envisager la production de calcium enrichi en ^{48}Ca en utilisant l'électromigration. C'est ainsi qu'une batterie de deux cellules est opérationnelle et le montage de trois autres batteries de deux cellules a été entrepris. Conjointement, des expériences, destinées à optimiser la méthode, seront réalisées. Il est prévu, à l'aide de deux cellules, de préparer environ 28 g de CaBr_2 enrichi en ^{48}Ca d'un facteur tendant vers 10. C'est ainsi qu'à l'aide de 4 batteries de 2 tubes, 225 g de CaBr_2 enrichi pourront être préparés en 8 mois environ. Une dernière séparation permettrait de produire environ 10 g de CaBr_2 , soit 2 g de calcium enrichi d'un facteur proche de 100.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] G. VASARU, Les isotopes stables, CEA (1970).
- [2] H.R. GWINE, Report ORNL-TM-1047 (1965) 53.
- [3] K.G. HEUMANN, Topics in Current Chemistry, 127 (1985) 77.
- [4] S.V. DEMIN, V.N. MIKHAILON, D.A. KNYAZEY, Russ. J. Phys. Chem. 63,2 (1989) 311.
- [5] B.E. JEPSON, W.F. EVANS, Sep. Sci. Technol., 22, 2-3 (1987) 1029.
- [6] G.D. KLINSKII, D.A. KNYAZEY, Russ. J. Phys. Chem. 48, 6 (1974) 890.
- [7] E.P. HORWITZ, W.H. DELPHIN, C.A.A. BLOOMQUIST, G. VANDEGRIFT, J. Chromatogr. 125, 1 (1976) 203.
- [8] W.M.J. RUTHERFORD, K.W. LAUGHLIN, Science, 211 (1981) 1054.
- [9] U. BRINKMANN, W. HARTIG, H. TELLE, H. WALTHER, Appl. Phys. 5 (1974) 109.
- [10] S. FISEL, V. DULMAN, A. CECAL, J. Radioanal. Chem. 34, 2 (1976) 285.
- [11] A. COMPANT LA FONTAINE, G. GIL, P. LOUVET, C.R. Acad. Sci. série 2, 308, 9 (1989) 821.
- [12] F.A. LINDMANN, Proc. Roy. Soc. 99A (1921) 102.
- [13] A.K. VREWER, S.L. MADROSKY, J.N. WESTHAVER, Science 104 (1946).
- [14] A.K. BREWER, S.L. MADROSKY, J. Res. Nat. Bur. Stand, 38 (1947) 129.
- [15] N.D. STEPANOVA, A.V. STEPANOV. Russ. J. Phys. Chem. 45, 5 (1971) 643.
- [16] KOBAYASHI NOBUYA, FUJII YASUHIKO, OKAMOTO MAKOTO, J. Chromatogr. 252 (1982) 121.
- [17] Z. KLEMM, Naturforsch. 6a (1951) 512.
- [18] F. LANTELME, M. CHEMLA, J. Chim. Phys. 60 (1963) 250.
- [19] F. MENES, G. DIRIAN, E. ROTH, J. Chim. Phys. 60 (1963) 245.
- [20] F. MENES, G. DIRIAN, Bull. Inf. Sci. Techbn. CEA, 103 (1966).
- [21] F. MENES, Rapport CEA (Saclay), (1969).
- [22] Z. KLEMM, J. Chim. Phys. 49 (1952) 618.
- [23] F. MENES, J. Chim. Phys. 10 (1965) 1107.
- [24] A.J. BARD, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol. 1, Maral Dekker In. (1973).