

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**SEPARATION RADIOCHIMIQUE QUANTITATIVE
DE CALCIUM - STRONTIUM - BARYUM**

par

Marie-Claire DUPUIS, Michel DUPUIS
Monique LE NAGARD, Hélène MICHOT

Rapport C E A - R 2712

CEA-R 2712 - DUPUIS Marie-Claire, DUPUIS Michel, LE NAGARD Monique,
MICHOT Hélène

SEPARATION RADIOCHIMIQUE QUANTITATIVE DE CALCIUM - STRONTIUM -
BARYUM.

Sommaire. - Une méthode de séparation de ^{45}Ca , ^{89}Sr et ^{140}Ba a été mise au point en vue du dosage radiochimique de ces isotopes dans une solution de produits de fission très riche en sels minéraux.

Après décontamination de la majorité des produits de fission par extraction par solvant (TTA-MIBK)¹⁾ à différents pH, le groupe des alcalino-terreux est extrait de la phase aqueuse à pH 9. Après réextraction en HCl dilué, les trois éléments sont adsorbés en HCl 0, 1 N sur résine cationique Dowex 50 et élués successivement par l' α -hydroxyisobutyrate d'ammonium à concentration et pH variable.

^{45}Ca et ^{89}Sr sont dosés par comptage β et ^{140}Ba par spectrométrie γ .

Le rendement chimique est d'environ 80 pour cent pour le calcium, 70 pour cent pour le strontium et le baryum.

Le facteur de décontamination est de 10^5 pour l'ensemble des produits de fission.

./.

CEA-R 2712 - DUPUIS Marie-Claire, DUPUIS Michel, LE NAGARD Monique,
MICHOT Hélène

QUANTITATIVE RADIO-CHEMICAL SEPARATION OF CALCIUM,
STRONTIUM AND BARIUM.

Summary. - A method for separation of ^{45}Ca , ^{89}Sr and ^{140}Ba has been developed for the radiochemical determination of these isotopes in a fission products solution with a large concentration of mineral salts.

After removal of most fission products by solvent extraction (TTA-MIBK) at different pH, the alkaline earths are extracted from the aqueous phase at pH 9. After recovery with diluted hydrochloric acid, the three elements are adsorbed on cationic resin Dowex 50 and eluted sequentially with 'ammonium α - Hydroxy isobutyrate using gradient concentration and pH.

^{45}Ca and ^{89}Sr are measured by β - counting and ^{140}Ba by γ spectrometry.

The chemical yield approximates 80 per cent for calcium, and 70 per cent for strontium and barium.

The decontamination factor is 10^5 for most fission products.

./.

Il est possible d'effectuer la séparation des 3 éléments sur quatre échantillons en 20 heures.

1964

10 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

1) TTA : thénoltrifluoroacétone
MIBK : méthylisobutylcétone

Four separations can be performed in twenty hours.

1964

10 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

SEPARATION RADIOCHIMIQUE QUANTITATIVE
DE CALCIUM - STRONTIUM - BARYUM

par

Marie-Claire DUPUIS, Michel DUPUIS
Monique LE NAGARD, Hélène MICHOT

TABLE DES MATIERES

	Pages	
I	SOMMAIRE	
II	INTRODUCTION	1
III	SEPARATION DU GROUPE DES ALCALINO-TERREUX PAR EXTRACTION PAR SOLVANTS	1
IV	SEPARATION DES ALCALINO-TERREUX PAR ECHANGE D'IONS	4
V	BIBLIOGRAPHIE	6

SEPARATION RADIOCHIMIQUE QUANTITATIVE DE CALCIUM - STRONTIUM - BARYUM

I - INTRODUCTION

Afin de diminuer le nombre des échantillons nécessaires à une analyse complète de produits de fission, il est intéressant de procéder à une séparation préliminaire destinée à séparer des groupes de produits de fission ayant des propriétés voisines puis d'opérer une séparation fine des éléments se trouvant à l'intérieur de ces groupes.

La séparation que nous proposons comporte une séparation du groupe des alcalino-terreux par extraction par solvants pouvant s'intégrer dans un schéma plus général de séparation des produits de fission. Les extractions réalisées au cours de cette séparation sont peu affectées par la force ionique de la solution, ce qui permet, en particulier, d'effectuer des purifications d'alcalino-terreux dans des mélanges très riches en sels minéraux (Na, K, Al, Mg, Fe etc.).

Les alcalino-terreux sont ensuite séparés entre eux par chromatographie sur résine cationique. Afin de réduire le nombre de manipulations, cette séparation est réalisée par élution avec variation continue de pH et de la concentration de l'éluant (α -hydroxyisobutyrate d'ammonium à 80° C).

II - SEPARATION DU GROUPE DES ALCALINO-TERREUX PAR EXTRACTION PAR SOLVANTS

Nous avons étudié, d'une part les conditions d'extraction des alcalino-terreux, d'autre part la décontamination préliminaire des éléments extraits dans les mêmes conditions.

1. Extraction des alcalino-terreux [1]

Les coefficients de partage ont été déterminés en agitant pendant un temps très court (5 minutes) la solution aqueuse contenant le radioisotope (^{45}Ca , ^{89}Sr ou ^{133}Ba) avec la phase organique (thénoltrifluoroacétone + diluant) prééquilibrée en pH. Le dosage des isotopes dans la phase aqueuse et la phase organique était réalisé par comptage β .

Les paramètres suivants ont été étudiés.

a) Influence du pH

Le pourcentage d'extraction très faible (1 pour cent) à pH 4 devient maximum (voisin de 100 pour cent) à pH 8 pour le calcium.

Le pH d'extraction maximum pour le strontium est compris entre 8 et 9.

Il semble impossible d'obtenir une extraction totale du baryum même à pH 12.

Pour simplifier les manipulations (difficulté d'obtention de pH supérieur à 10) le pH d'extraction a été fixé à 9,2.

b) Influence de la concentration en TTA

Pour le pH d'extraction maximum, le pourcentage d'extraction passe de 20 pour cent à 95 pour cent lorsque la concentration en TTA passe de 0,02 M à 0,5 M.

C'est cette dernière concentration qui a été choisie.

c) Influence du diluant

Les diluants suivants ont été étudiés : benzène, xylène, méthylisobutylcétone.

Les trois solvants sont bons en milieu faiblement alcalin. Pour les pH supérieurs à 9, la méthylisobutylcétone donne des coefficients de partage très supérieurs.

d) Influence du rapport : $\frac{\text{Volume phase organique}}{\text{Volume phase aqueuse}}$

L'extraction maximum est réalisée quand le rapport est égal à 1. Il est cependant possible sans affecter de plus de quelques pour cent le pourcentage d'extraction de réduire ce rapport à 1/5.

2. Décontamination préliminaire des ions gênants

L'étude de cette décontamination a été faite sur une solution de produits de fission artificielle en solution HCl 1 N, comprenant :

^{141}Ce	^{144}Ce	
^{103}Ru	^{106}Ru	
^{95}Zr	^{95}Nb	
^{137}Cs		
^{45}Ca	^{89}Sr	^{133}Ba

L'extraction directe à pH 9,2 donne les résultats suivants :

ELEMENT	pour cent EXTRACTION
Alcalino-terreux	90 pour cent
Cérium	80 pour cent
Zirconium-niobium	20 pour cent
Ruthénium	15 pour cent
Césium	1 pour cent

Il est donc nécessaire d'éliminer ces isotopes avant de réaliser l'extraction du groupe des alcalino-terreux.

a) Extraction en milieu HCl 1 N

La solution aqueuse en HCl 1 N est extraite par la TTA 0,5 M dans la méthylisobutylcétone.

La totalité du couple zirconium-niobium est extraite ainsi que 40 à 50 pour cent du ruthénium.

b) Extraction à pH = 4,7

La solution à pH 4,7 est extraite par la TTA 0,5 M dans la méthylisobutylcétone.

Il est ainsi possible d'éliminer la totalité du cérium et 50 pour cent du ruthénium restant.

Après ces deux décontaminations successives, l'extraction à pH 9,2 donne les résultats suivants :

Elément	<u>Elément dans la phase organique</u> Elément dans la solution initiale
Alcalino-terreux	85 pour cent
Cérium	0
Zirconium-Niobium	0
Ruthénium	2 pour cent
Césium	1 pour cent

Le ruthénium et le césium restant seront éliminés dans la séparation ultérieure des alcalino-terreux.

REMARQUES

a) L'extraction à pH 4,7 entraîne du calcium dans la phase organique. Les pertes en calcium au cours de cette extraction sont cependant inférieures à 5 pour cent.

b) Cette séparation du groupe des alcalino-terreux a été effectuée sur une solution de produits de fission jeunes (3 jours). Les résultats obtenus ci-dessus n'ont pas été modifiés.

III. SEPARATION DES ALCALINO-TERREUX PAR CHROMATOGRAPHIE SUR RESINE ECHANGEUSE D'IONS

Le principe de cette séparation est peu différent de celui utilisé par BAERG et BARTHOLOMEV et par WISH [2,3].

Après fixation des alcalino-terreux en milieu HCl 0,1 N, le calcium, le strontium et le baryum sont élués sélectivement d'une résine Dowex 50 x 8 par l' α - hydroxyisobutyrate d'ammonium.

BAERG et WISH ont utilisé une technique d'éluéon discontinue : le calcium, le strontium et le baryum étant élués à l'aide de solutions de pH et de concentration différente. Pour éviter la contamination des pics d'éluéon, cette méthode nécessite un contrôle permanent de l'éluat, les volumes d'éluéon pouvant varier d'une séparation à l'autre suivant la concentration des éléments séparés.

Il nous a donc paru préférable de réaliser cette séparation de manière continue par variation automatique de concentration et de pH.

Pour simplifier l'appareillage de séparation, l'utilisation d'un gradient exponentiel pour la concentration et le pH a été adoptée. Le schéma du montage est donné figure 1.

La colonne utilisée à 10 cm de hauteur et 1 cm² de section. La température de la colonne est fixée à 80 °C par circulation d'eau dans une enveloppe extérieure à la colonne. Le débit de la colonne est de 0,35 ml/mn. L'éluat est recueilli dans des tubes de 50 ml placés dans un collecteur de fractions.

Nous avons représenté, fig.2, la courbe d'éluéon ainsi que les courbes de concentration et de pH à l'entrée et à la sortie de la colonne.

La récupération des trois éléments est supérieure à 99 pour cent. Aucune contamination due à un alcalino-terreux étranger n'est décelable dans les trois pics d'éluéon.

Notons cependant que si l'activité en ⁹⁰Sr ou en ¹⁴⁰Ba est forte, les fractions d'éluéon du ⁴⁵Ca et du ⁸⁹Sr sont polluées par des traces de ⁹⁰Y et ¹⁴⁰La formées sur la colonne pendant l'éluéon. Ces traces de terres rares seront éliminées par extraction par solvant (extraction à pH 4,7 comme ci-dessus).

Il semble que cette technique permette une séparation entièrement automatique des alcalino-terreux, sans nécessité de contrôle. De plus, il est possible de faire varier de façon très large les paramètres de l'éluéon (gradient de pH et de concentration, débit) de manière à les adapter aux conditions de séparation (concentration des éléments dans la solution initiale).

IV. MODE OPERATOIRE

L'échantillon à analyser est mis en solution HCl 1 N. On ajoute successivement 10 mg d'entraîneur de calcium, strontium et baryum. Le volume est amené à 50 ml.

La solution est agitée, avec 10 ml de TTA 0,5 M dans la méthylisobutylcétone pendant 5 minutes. La phase organique est rejetée.

Le pH de la solution est porté à 4,7 par addition de tampon acétique (CH_3COOH 0,5 M, $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$ 0,5 M). L'extraction est faite par 10 ml de TTA 0,5 M dans la méthylisobutylcétone. La phase organique est rejetée.

Le pH de la phase aqueuse est porté à 9,2 par addition de tampon ammoniacal. Trois extractions sont réalisées successivement avec 10 ml de TTA 0,5 M dans la méthylisobutylcétone.

Les phases organiques sont rassemblées. Les alcalino-terreux sont réextraits par 10 ml de HCl 0,1 N.

Cette solution passe sur la résine Dowex 50 (prééquilibrée avec HCl 0,1 N). L'éluat est rejeté. L'élution est réalisée par une solution d' α -hydroxyisobutyrate d'ammonium dont le pH varie de 4 à 6 et la concentration de 0,5 à 1,5 pendant l'élution.

Les fractions d'élution (5cm^3) sont recueillies dans des tubes de 50 ml d'un collecteur de fractions.

Les fractions correspondant au calcium et au strontium sont agitées séparément avec 10 ml de TTA 0,5 M dans la méthylisobutylcétone pour en éliminer ^{90}Y et ^{140}La qui passent dans la phase organique.

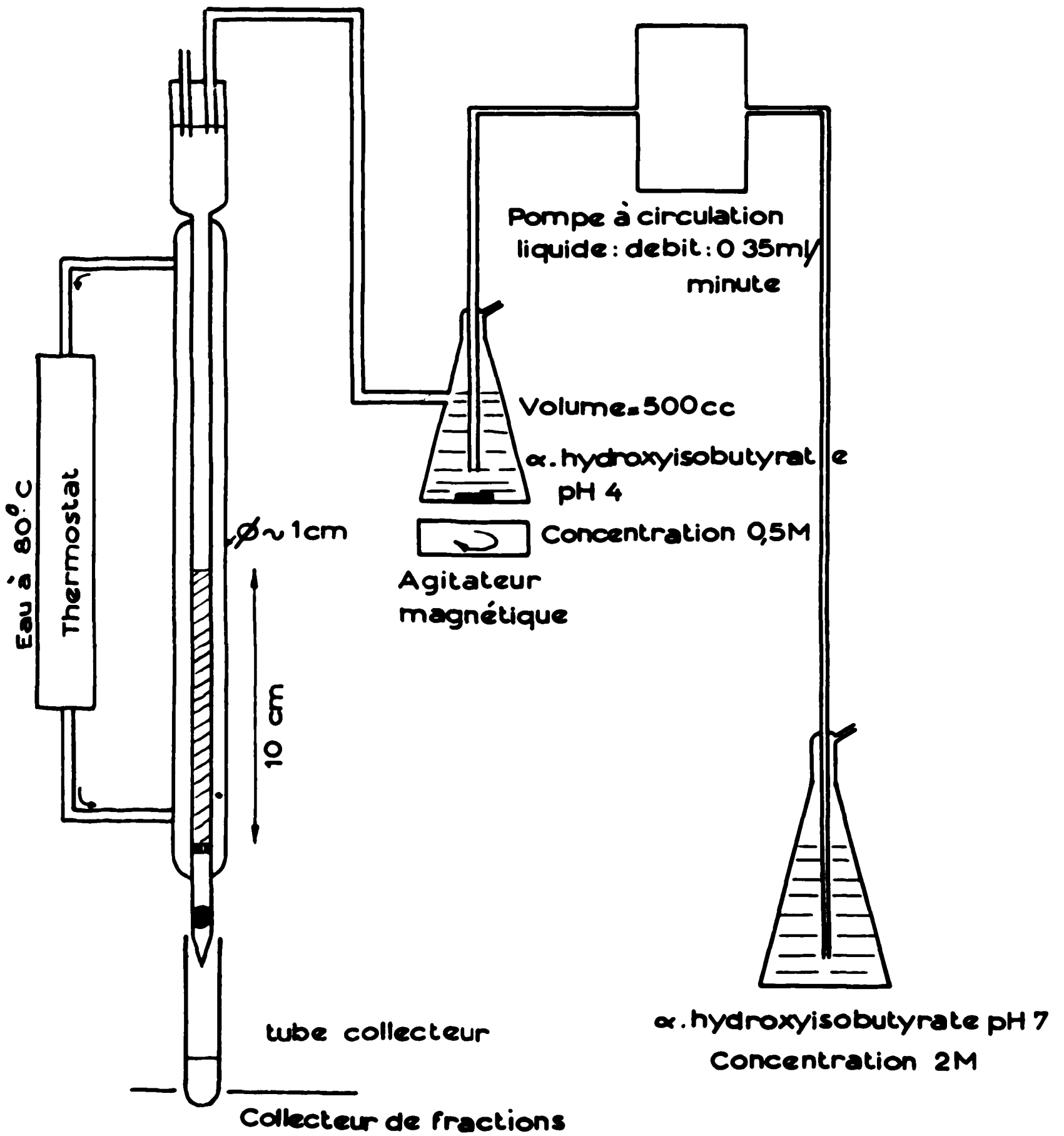
Le calcium, le strontium et le baryum sont précipités respectivement par l'oxalate d'ammonium, le carbonate d'ammonium et le chromate d'ammonium.

Après filtration et séchage, ces précipités sont montés en source et comptés.

BIBLIOGRAPHIE

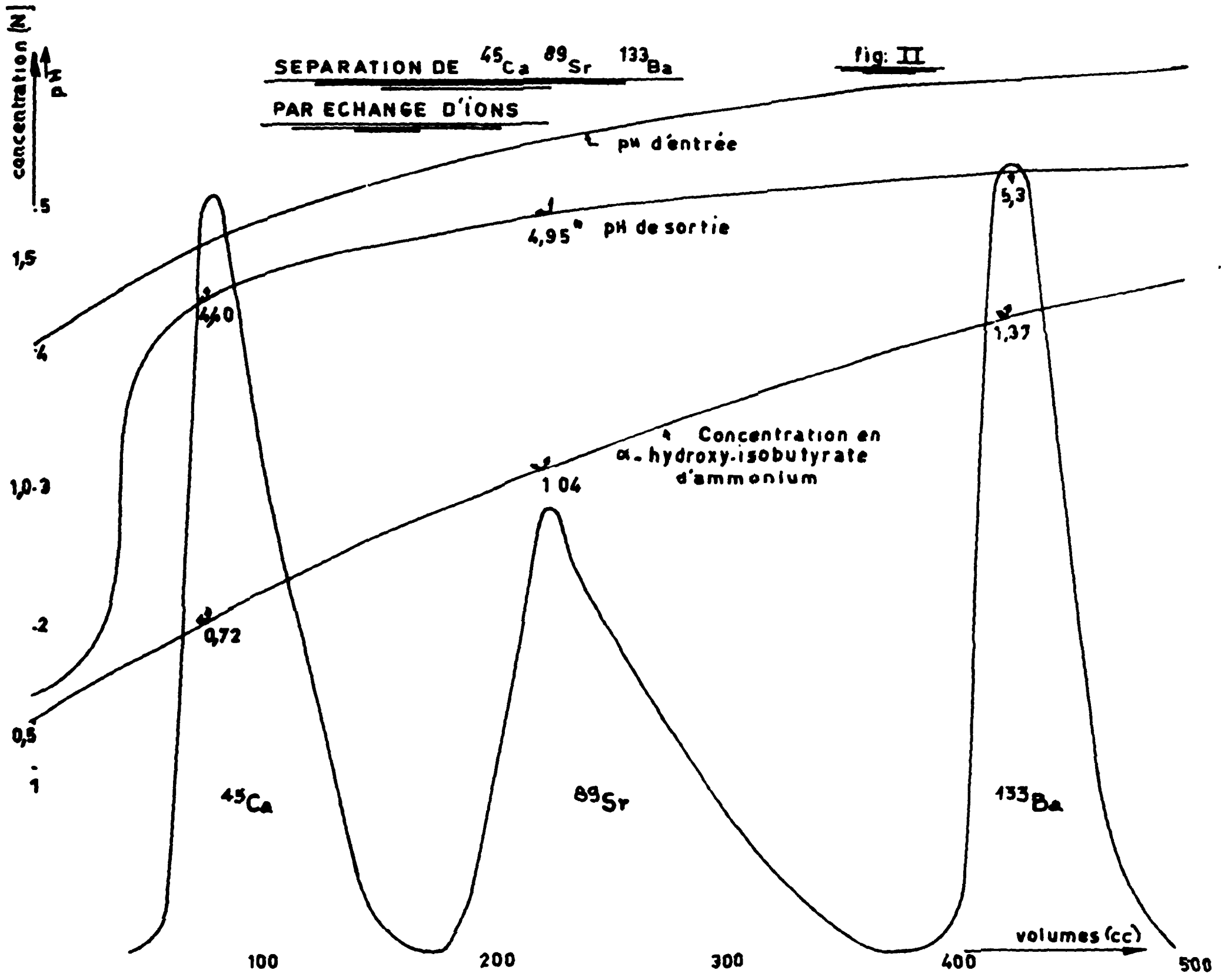
- [1] NAS NS 3010 - The radiochemistry of barium, calcium and strontium
- [2] BAERG A.P. et BARTHOLOMEW R.M.
Can. Journ. Chem. 1957, 35, 980
- [3] L. WISH—USNRDL TR. 341

FIGURE 1



SEPARATION DE ^{45}Ca ^{89}Sr ^{133}Ba
PAR ECHANGE D'IONS

fig: II



FIN