

360300

PATENTE DE INVENCION

B 2989.3.

16 NOV.



SECCION TECNICA

REGISTRACION I. P. G.

G 21

C

*Memoria Descriptiva*

sobre:

"Procedimiento de separación de los elementos lantánidos y de los elementos transplutónidos".

-----

*Solicitante* COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, residente en 29, rue de la Fédération, Paris 15<sup>e</sup>, Francia.

-----

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de separación de los elementos del grupo de los lantánidos y de los elementos del grupo de los transplutónidos contenidos en una  
5. solución acuosa.



16 NOV. 1968

Estos elementos formados por ejemplo durante la irradiación de los combustibles nucleares se separan de las soluciones que los contienen, bien por precipitación, bien por extracción por disolventes, o incluso por resinas cambiadoras de iones. Este último método, en general, se prefiere a la extracción por disolventes, teniendo en cuenta los pequeños coeficientes de separación de las tierras raras.

5.

10.

El método de separación por cambio de iones consiste en hacer pasar la solución a tratar sobre una resina cambiadora de iones contenida en una columna, fijando la mencionada resina los elementos a separar, eluir por una solución acuosa y recuperar estos elementos.

15.

La elección del eluente juega un papel preponderante en la selectividad de la separación. Los eluentes utilizados hasta ahora necesitaban un tiempo de elución importante para una buena separación.

20.

Se ha descrito en el artículo americano BNWL-69 titulado "Parametric Evaluation of DTPA, EDTA and HEDTA for ion exchange purification of Promethium" de Wheelwright y Myres (Sept. 1965)

25.

la purificación del prometio por fijación de este elemento sobre una resina cambiadora de iones y por elución de esta resina por una solución acuosa que contenga un complejo constituido por ácido dietilen triamina pentacético, ácido etilen diamina tetracético

30.

y por ácido hidroxietilendiamina triacético.



16 NOV

- En este procedimiento, únicamente el complejo juega un papel. Se trata de un procedimiento de separación por desplazamiento, (los elementos tienen tendencia a desplazarse al mismo tiempo
5. en la columna) lo que no permite obtener una separación cuantitativa de los elementos (elevaciones de las curvas de elución). Se está obligado a reciclar las partes extremas. Además, los tiempos de elución son relativamente largos.
10. El procedimiento conforme a la invención comprende la adición, a la solución a tratar, de iones nitrato y de un alcohol, el paso de esta solución sobre una resina cambiadora de aniones que fija los elementos a separar, la elución de esta resina
15. por una solución que contenga iones nitrato, un alcohol y un agente complejante constituido por un ácido etilenaminoacético.
- En el procedimiento conforme a la invención, la presencia de iones nitrato en el eluyente
20. juega un papel preponderante. Para una concentración dada de iones nitrato, se pasa, en efecto, de una separación por desplazamiento tal como la descrita en el artículo americano de Wheelwright, a una separación por elución (uno de los elementos permanece fijado en la columna mientras que el otro migra).
25. La separación por elución permite una separación cuantitativa de los elementos, como lo demostraron los ejemplos que siguen y las curvas de elución correspondientes (pico distinto para cada elemento).
30. La adición de un alcohol al eluyen-



16 NOV. 1950

te tiene esta particularidad de permitir disminuir la concentración de iones nitrato en el eluente.

En otros términos, en el procedimiento preconizado, cada constituyente del eluente:

5. iones nitrato, alcohol y acomplexante, juega un papel.

El procedimiento conforme a la invención tiene aún la ventaja de permitir una separación selectiva de los elementos a la vez que disminuye los tiempos de elución.

10.

El primer estadio del procedimiento de la invención comprende la fijación de los constituyentes metálicos a separar sobre una resina cambiadora de aniones, principalmente del tipo amonio cuaternario, que está en forma de nitarato, bien previamente a su disposición en la columna por cualquier método clásico apropiado, bien in situ en esta última por paso de una solución de ácido nítrico o de un nitrato sobre la resina. Entre las resinas del tipo citado que son utilizables, se prefieren las resinas conocidas bajo la marca Dowex 1 proporcionadas por "The Dow Chemical Company", y en particular las resinas Dowex 1 x 8, que contienen aproximadamente un 8% de divinilbenceno y presentan una granulometría comprendida entre 0,037 mm y 0,074 mm aproximadamente.

15.

20.

25.

Como es bien sabido en la técnica de separación sobre resinas cambiadoras de iones, se utiliza preferentemente el mismo medio de base para la preparación de la resina, la fijación y la

30.

16



elución. En la presente invención, este medio de base es un medio acuoso que contiene iones nitrato y que presenta una acidez elegida en función de la separación a efectuar y de las condiciones generales de la separación, como se indicará más adelante. Los iones nitrato son, preferentemente, proporcionados esencialmente por nitrato amónico, lo que presenta, con relación a la utilización de nitrato de litio o de nitrato de aluminio, ya empleados anteriormente para separaciones de este tipo, la ventaja de permitir una detección fácil de los constituyentes a separar por conteo o espectrografía alfa. En efecto, con los medios salinos concentrados usuales a base de nitrato de litio o de aluminio, las partículas alfa son fuertemente absorbidas incluso después de calcinación, mientras que el nitrato de amonio es fácilmente volatilizable y no perjudica en nada las operaciones de detección y de conteo.

La concentración en alcohol en el eluyente puede alcanzar hasta un 75% o más en peso. La elección del alcohol está sobre todo condicionada por problemas de viscosidad de la solución. En el caso del alcohol etílico, se ha encontrado que la cantidad óptima era del orden del 72% en peso. La concentración mínima en iones nitrato para tal solución es entonces del orden de 0,9 M.

La influencia del contenido en alcohol sobre el coeficiente de extracción ( $K_D$ ) y el coeficiente de separación ( $\alpha$ ) será explicado más adelante.

16 NOV. 1950



Para efectuar la fijación de la resina, se hace pasar la solución acuosa a tratar, que contiene esencialmente nitratos de los metales a separar, sobre la columna de resina cambiadora de aniones puesta en forma de nitrato, siendo preferentemente la mencionada solución acuosa previamente completada de modo que presente, con la excepción de la presencia de las sales de los metales a separar, una composición parecida a la del medio de base. A este efecto, se vierte generalmente la solución acuosa a tratar en la cantidad apropiada de los constituyentes del medio de base precitado.

Una vez efectuada la fijación de la manera usual, se eluye por medio de una solución que, según la invención, contiene iones nitrato, un alcohol y un agente acomplejante constituido por un ácido etilen aminoacético.

La solución de elución está constituida ventajosamente, para las resinas expuestas más arriba, por el medio de base al nitrato amónico precitado al cual se añade la cantidad deseada de acomplejante. Este es un ácido etilen-amino-acético y, por ejemplo el ácido dietilen triamina pentacético (DTPA).

La elución puede efectuarse a una temperatura cualquiera entre la temperatura ambiente y la temperatura límite de estabilidad del complejo y del acomplejante; en el caso de la separación del curio y del américo, por ejemplo, y con un medio hidro-alcohólico al 72% en peso de alcohol etílico, es



16 NOV. 1968

ventajosamente inferior a 70°C y preferentemente comprendida entre 55 y 60°C.

La tabla siguiente ilustra la influencia de las diferentes variables de la solución de elución sobre el coeficiente de extracción y el coeficiente de separación; en esta tabla, las variaciones de los coeficientes están dadas considerando que la variable en cuestión crece constantemente.

Variable	Coeficiente de extracción $K_D$	Factor de separación $\alpha$
Alcohol		
Nitrato		
Acomplejante		
Acidez		

A partir de esta tabla se vé que

- 10.  $K_D$  crece con la cantidad de alcohol, con la cantidad de nitrato y con la acidez, pero disminuye cuando la cantidad de acomplejante aumenta mientras que (a) no está influida prácticamente por la cantidad de alcohol, pero crece con la cantidad de nitrato (pero menos deprisa que  $K_D$ ), con la cantidad de acomplejante y con la acidez.

Para cada separación considerada, se pueden elegir pués las variables en función de los coeficientes  $K_D$  y (a) más satisfactorios.

- 20. Por ejemplo, en el caso de la separación del curio y del américo, se utilizará pre-



ferentemente un contenido en alcohol etílico del 72% aproximadamente, una acidez (expresada en  $\text{NO}_3\text{H}$ ) comprendida entre  $4,5 \times 10^{-2}$  N (por debajo de la cual se tiene una mala separación) y 0,1 N (por encima de la cual la operación es muy larga) y un contenido en ácido etilentriamina pentacético comprendido entre  $1 \times 10^{-3}$  M y  $5 \times 10^{-2}$  M para una acidez de  $6 \times 10^{-2}$  N (que es la más favorable).

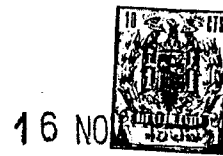
10. Para evitar la presencia de burbujas de aire sobre la resina durante la fijación y la elución, es ventajoso desgasificar las diferentes soluciones antes de hacerlas pasar sobre esta resina, por ejemplo por calefacción a  $70^\circ\text{C}$  en presencia de piedra pomez.

15. El eluato que abandona la columna se fracciona a continuación por cualquier medio clásico apropiado, por ejemplo manualmente o por medio de un colector de fracciones de cualquier tipo bien conocido en esta técnica. Para efectuar la detección de los constituyentes en el efluente, se puede utilizar cualquier método apropiado y principalmente la detección por utilización de la radio-actividad alfa de estos constituyentes. Una sonda alfa de tipo conocido puede colocarse por ejemplo en la base de la columna.

20. Cuando uno de los constituyentes se ha recogido por completo, es posible y recomendable modificar la acidez del eluente, por ejemplo disminuyéndola, para actuar sobre el coeficiente de extracción y acelerar la recuperación del constituyen-

25.

30.



te siguiente. A continuación se van a dar, a título no limitativo, algunos ejemplos de realización práctica de la invención.

Ejemplo 1

5. La solución a tratar es, en este ejemplo, una solución de  $^{241}\text{Am}$  y de  $^{244}\text{Cm}$  en medio nitrato 8 M. La actividad de esta solución es 2.500.000 desintegraciones (impulsos).
10. Para todas las soluciones utilizadas en este ejemplo (comprendiendo la solución a tratar) la concentración en nitrato de amonio es de 1,33 M y el contenido en alcohol es del 72% en peso.
15. La solución de fijación no contiene agente acomplejante, sino solamente nitrato amónico, ácido nítrico y alcohol etílico. La solución de elución contiene además, DTPA, en una concentración  $10^{-2}$  M. La acidez, calculada como  $\text{NO}_3\text{H}$ , es de  $6 \times 10^{-2}$  N.
20. Para preparar la solución de elución, se disuelve en primer lugar el nitrato amónico y el DTPA en la cantidad de ácido nítrico 1N necesaria y un poco de agua destilada; después se añaden 80 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico y se completa a 100 cm<sup>3</sup>
25. con agua destilada.
30. La columna utilizada tiene 20 cm de altura y contiene 1 g de resina Dowex 1 x 8. Previamente se lava con la solución de fijación anterior. Cuando el nivel de esta solución alcanza el nivel de la resina, se depositan, por medio de una pipeta,



16 NOV. 1961

0,25 cm<sup>3</sup> de la solución a tratar. La solución que queda sobre las paredes del tubo se enjuaga dos veces con una pequeña cantidad de solución de fijación (0,25 cm<sup>3</sup> aproximadamente).

5. Cuando el nivel del líquido alcanza la superficie de la resina, se añade la solución de elución. En primer lugar se añaden 0,5 cm<sup>3</sup> de solución de elución para terminar el enjuagado de la solución de Am y de Cm que hubiese podido quedar sobre las paredes de la columna. Se añade a continuación una cantidad más importante de eluente. La elución se efectúa a 58°C con un caudal de efluente de 0,6 cm<sup>3</sup>/h.
10. Las soluciones de fijación y de elución contienen alcohol etílico. Cuando se opera a una temperatura del orden de 60°C, se forman burbujas gaseosas en contacto con la resina. Para evitar este inconveniente, se desgasifican las soluciones calentándolas a 70°C durante 20 a 30 minutos en presencia de piedra pomez para facilitar la operación.

15. Para trazar la curva de elución representada en la figura 1, se ha fraccionado el efluente en porciones de volumen determinado por medio de un colector de fracciones.
20. Se detecta el Am y el Cm en el efluente merced a su radioactividad alfa. Cada fracción se diluye convenientemente y una muestra de 20 a 100 cm<sup>3</sup> se deposita sobre un vidrio de reloj. Esta muestra de ensayo se evapora a sequedad, después

25. Se detecta el Am y el Cm en el efluente merced a su radioactividad alfa. Cada fracción se diluye convenientemente y una muestra de 20 a 100 cm<sup>3</sup> se deposita sobre un vidrio de reloj. Esta muestra de ensayo se evapora a sequedad, después

30. Se detecta el Am y el Cm en el efluente merced a su radioactividad alfa. Cada fracción se diluye convenientemente y una muestra de 20 a 100 cm<sup>3</sup> se deposita sobre un vidrio de reloj. Esta muestra de ensayo se evapora a sequedad, después



16 NOV. 1961

se calienta sobre un mechero Mecker con el fin de descomponer el nitrato amónico. El nitrato amónico se descompone fácilmente en caliente y se evita así la absorción de las partículas alfa por la película de nitrato formada.

5.

La cromatografía se efectúa merced a una cámara de ionización. La concentración de Am o de Cm es proporcional al número de impulsos registrados, lo que permite trazar la curva de elución llevando en ordenadas el número de desintegraciones (impulsos) alfa por cm<sup>3</sup> y por minuto y en abscisas el volumen de efluente en cm<sup>3</sup>. Se obtiene la curva representada en el dibujo adjunto. El curio pasa el primero y después el américo.

10.

Ejemplo 2

Utilizando el método operatorio, la resina y la columna del ejemplo 1, se fija en la cabeza de la columna 1 cm<sup>3</sup> de solución Am-Cm (1 µ g Cm y 20 µ g Am) (10<sup>8</sup> desintegraciones alfa por minuto) en medio que contiene:

20.

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,4 M, alcohol etílico 72% en peso, HNO<sub>3</sub> 6x10<sup>-2</sup>N.

Se enjuaga dos veces con 0,5 cm<sup>3</sup> de solución que contiene:

HNO<sub>3</sub> 6 x 10<sup>-2</sup>N, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,33 M y alcohol 72% en peso.

25.

Se eluye a continuación con 10 cm<sup>3</sup> de solución de elución que contiene:

- NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ..... 1,33 M
- Alcohol ..... 72% en peso
- HNO<sub>3</sub> ..... 6 x 10<sup>-2</sup>N
- Acido dietilen triamina pentacético .. 1 x 10<sup>-2</sup>M

30.

16 NOV.



Se detiene la elución cuando todo el curio se ha recuperado, la verificación se hace con una sonda alfa colocada en la base de la columna.

- 5. La solución de elución se modifica a continuación para recuperar el américo, en el sentido de que su acidez se disminuye a  $1 \times 10^{-2}$  N.

- 10. Se efectúa de este modo una recuperación del 99% aproximadamente de los constituyentes de la mezcla de partida con una separación prácticamente total del curio y del américo.

- 15. Quede bien entendido que la invención no está limitada a los modos de operación descritos y que no se han dado más que a título de ejemplos.

Ejemplo 3

Se tratan 100 cm<sup>3</sup> de una solución

que contiene:

- Américo ..... 150 mg
- 20. - Curio ..... 14 mg
- Alcohol etílico ..... 72% en peso
- NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ..... 1,3 M
- HNO<sub>3</sub> ..... 0,08 N

- 25. Según el método operatorio del ejemplo 1.

La columna utilizada tiene una altura de 30 cm y un diámetro interior de 3 cm.

- 30. El caudal de esta solución en la columna es de 85 cm<sup>3</sup>/h. Esta se lava previamente con 100 cm<sup>3</sup> de una solución que contiene:

- Alcohol etílico ..... 72 % en peso
- $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ..... 1,3 M
- $\text{HNO}_3$  ..... 0,08 N

Se eluye con una solución que con-

5. tiene:

- Alcohol etílico ..... 72 % en peso
- $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ..... 1,3 M
- $\text{HNO}_3$  ..... 0,08 N
- ácido dietílico triamina pentacético ....  $2,5 \cdot 10^{-2}\text{N}$

10. a un caudal de 85 cm<sup>3</sup>/h.

La curva de elución obtenida está representada en la figura 2. En ordenadas se han llevado el número de desintegraciones (impulsos) alfa por cm<sup>3</sup> y por minuto, y en abscisas el volumen del

15. efluente en cm<sup>3</sup>.

El américo y el curio se han recuperado con una pureza respectiva del 99,8 y del 100%.

#### Ejemplo 4

20.

Utilizando el método operatorio, la resina y la columna del ejemplo 1, se fija en la cabeza de la columna 1 cm<sup>3</sup> de una solución Pm-Eu en medio que contiene:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,33 M, alcohol etílico 72% en peso,  $\text{HNO}_3$   $6 \times 10^{-2}$  N.

25.

Las concentraciones en Pm y en Eu en las soluciones tratadas están comprendidas entre 0 y 3 mg. Estos dos elementos están en proporciones sensiblemente idénticas en estas soluciones. Se lava con 0,5 cm<sup>3</sup> de una solución que contiene:



- NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub> ..... 1,33 M
- Alcohol etílico ..... 72 % en peso
- HNO<sub>3</sub> ..... 6 x 10<sup>-2</sup> N

Se eluye a continuación con 10 cm<sup>3</sup>

5. de una solución de elución que contiene:

- HNO<sub>3</sub> ..... 0,06 N
- NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ..... 1,33 M
- Alcohol etílico ..... 80 %
- ácido diétilen. triamina pentacético 0,01 M

10. El europio aparece puro en el efluente a partir del 4<sup>o</sup> cm<sup>3</sup> y se recupera al 99% en 3 cm<sup>3</sup>. El prometio se recupera a continuación.

A título indicativo, los coeficientes de reparto de diferentes elementos lantánidos entre la resina y la solución para estas condiciones operatorias son iguales a:

- Ce (III) ..... 185
- Pm (III) ..... 26
- Eu (III) ..... 5,0
- 20. Tm (III) ..... 0,7

Ejemplo 5

Se tratan 100 cm<sup>3</sup> de una solución Pm-Eu en medio que contiene

25. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,3 M, HNO<sub>3</sub> 0,08 N, alcohol etílico 72% en peso.

Las concentraciones en Pm y Eu en las soluciones tratadas van hasta 700 mg. Estos dos elementos están en proporciones sensiblemente idénticas en las soluciones a tratar.

30. Las condiciones operatorias son



16 N

Las descritas en el ejemplo III. La columna se lava previamente con 100 cm<sup>3</sup> de una solución que contiene:

- Alcohol etílico ..... 72 % en peso
- NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ..... 1,3 M
- 5. - HNO<sub>3</sub> ..... 0,08 N

Se eluye con una solución que contiene:

- Alcohol etílico ..... 72 % en peso
- NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ..... 1,3 M
- 10. - HNO<sub>3</sub> ..... 0,08 N
- ácido dietílico triamina pentacético 2,5.10<sup>-2</sup>N.

La elución se detiene cuando todo el europio se ha recuperado. El europio pasa al mismo recinto que el curio (curva de elución de la figura 2).

15.

La solución de elución se modifica a continuación para recuperar el prometio por elevación de su acidez a 1, N. Este último pasa entre 4,3 y 6,8 litros de eluato.

20.

Se efectúa, con una recuperación del 99% aproximadamente de los constituyentes de la mezcla de partida, con una separación prácticamente total del europio y del prometio.

N O T A

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su

30.

principio fundamental. También se hace constar que



16 NOV. 1968

- el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 17 de Noviembre de 1.967, bajo el número PV. 128.624, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios
5. Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE LOS ELEMENTOS LANTANIDOS Y DE LOS ELEMENTOS TRANSPLUTONIDOS";
10. caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento de separación de los elementos lantánidos y de los elementos transplutónidos, contenidos en una solución acuosa, caracterizado porque comprende adicionar a la solución a
15. tratar, iones nitrato y un alcohol, pasar esta solución sobre una resina cambiadora de aniones que fija los elementos a separar, y eluir esta resina con una solución que contiene iones nitrato, un alcohol y un agente acomplejante constituido por un ácido etilenoaminoacético.
20. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de alcohol adicionada a las soluciones puede alcanzar el 75% en peso.
25. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque el alcohol está constituido por etanol.
- 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido etilenoaminoacético está constituido por el ácido dietileno
- 30.

16 NOV 1968

triamina pentacético.

5. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los iones nitrato se adicionan a las soluciones en forma de nitrato amónico.

10. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la acidez en nítrico de la solución de elución está comprendida entre  $4,5 \times 10^{-2}$  y  $0,1 \text{ N}$ .

10. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración en acomplejante en la solución de elución está comprendida entre  $1 \times 10^{-3} \text{ N}$  y  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

15. 8ª.- Procedimiento de separación de los elementos lantánidos y de los elementos transplutónidos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 NOV. 1968

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE,

J. GOMEZ GIL Y MODELL  
c. E. Hernández Rota

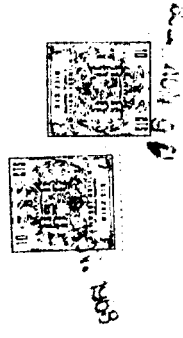
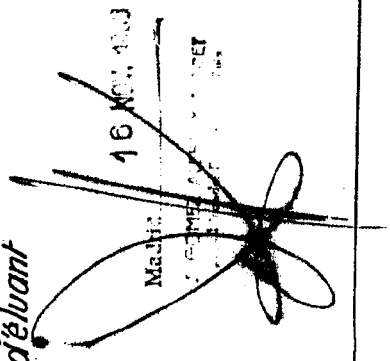
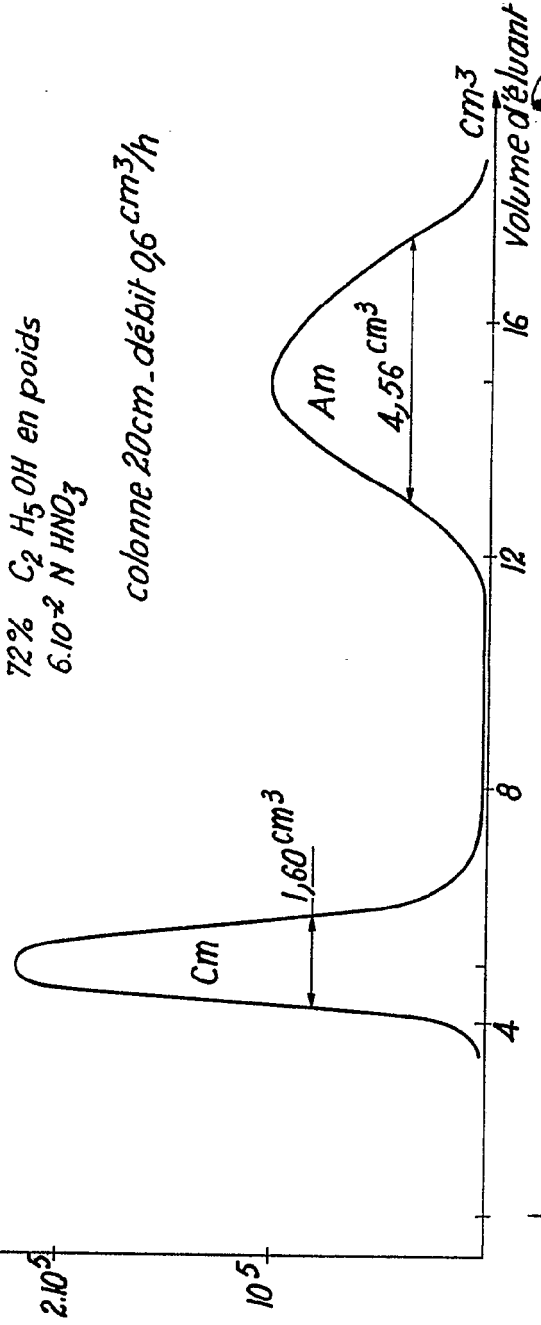


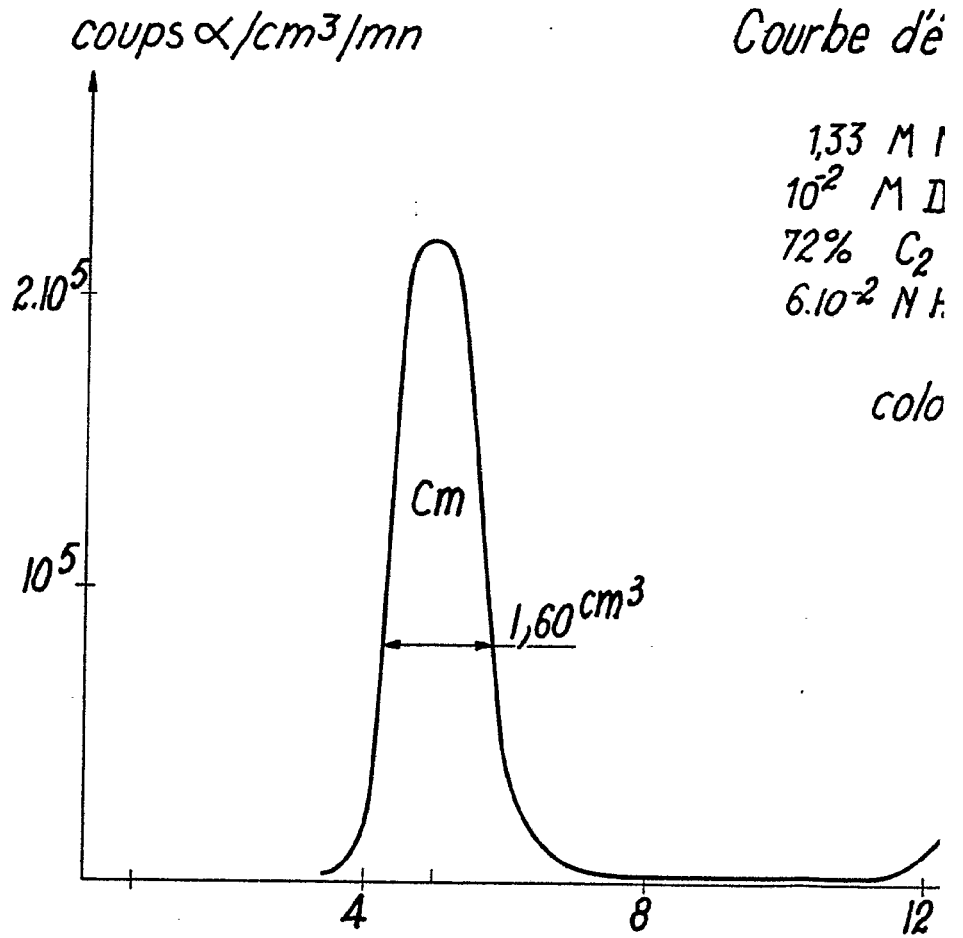
FIG. I  
Courbe d'élution à 58°C

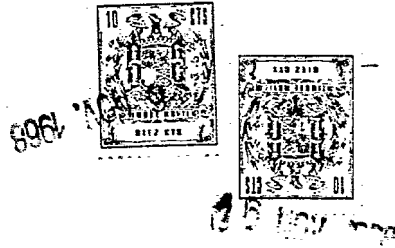
coups  $\propto$  /cm<sup>3</sup>/mn

1,33 M NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub>  
10<sup>-2</sup> M DTPA  
72% C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> OH en poids  
6.10<sup>-2</sup> N HNO<sub>3</sub>

colonne 20cm - débit 0,6 cm<sup>3</sup>/h





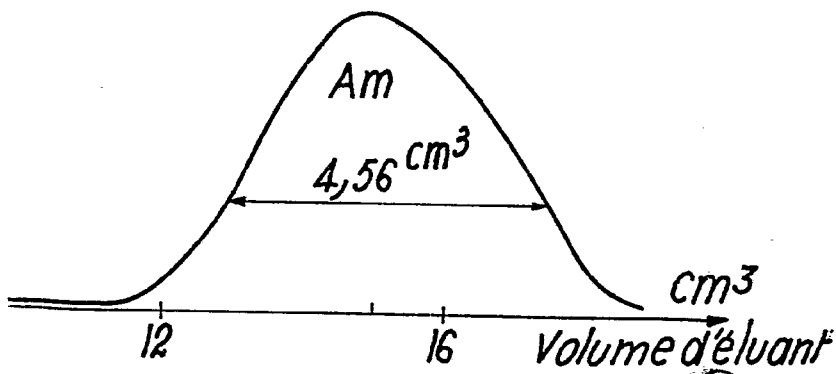


courbe d'élution à 58°C

FIG. I

1,33 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   
 $10^{-2}$  M DTPA  
72%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  en poids  
 $6 \cdot 10^{-2}$  N  $\text{HNO}_3$

colonne 20cm - débit  $0,6 \text{ cm}^3/\text{h}$



Madrid

16 NOV. 1988

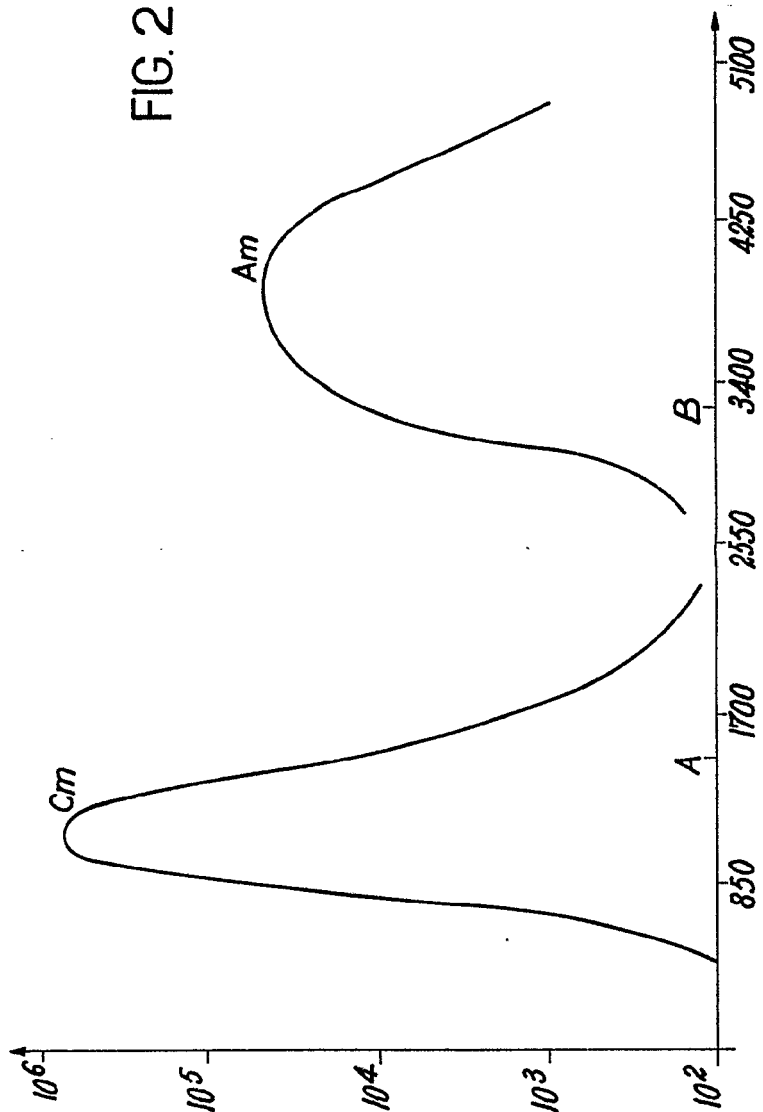
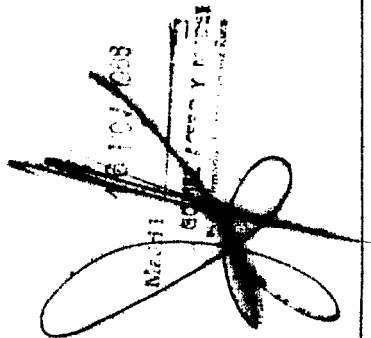
S. GOMEZ AGUIR Y CASQUERO  
C. de Euzkadi, 11. E-48940 Leizor (Bizkaia)



16

16 10 1968

EC 11 1968



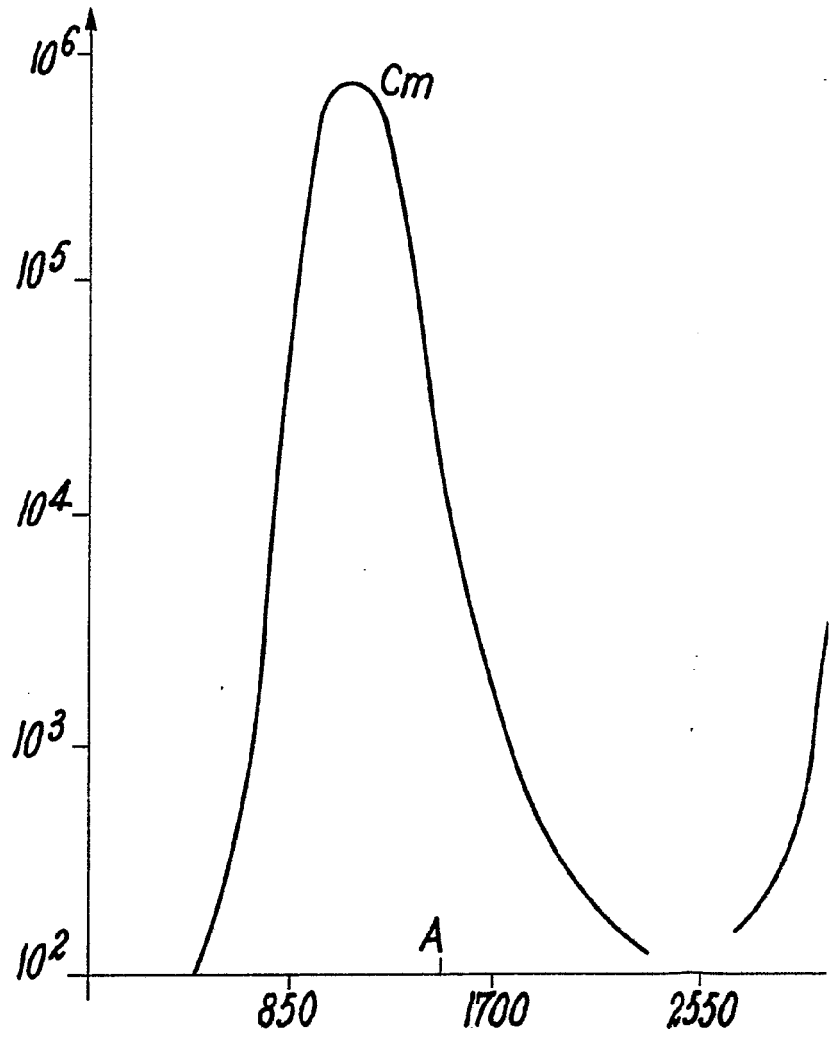
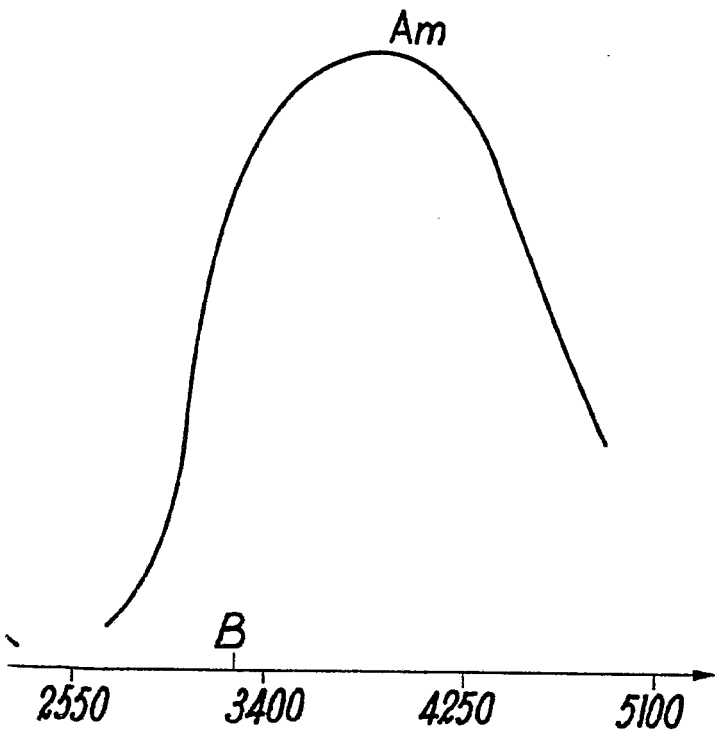




FIG. 2



16 NOV 1968  
Madi  
GOBIERNO Y MARINER  
Ministerio de Gobernacion y Justicia