

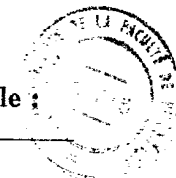
BREVET D'INVENTION

P.V. n° 991.886

Classification internationale :

N° 1.412.120

G 21



Procédé de préparation de phosphore 32 à partir de soufre irradié. (Invention : Renato RADICELLA et Rogelio Pedro Goso.)

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA résidant en Argentine.

Demandé le 19 octobre 1964, à 14^h 40^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 16 août 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 39 de 1965.)

La présente invention a pour objet un procédé de séparation de phosphore 32, exempt de véhicule, à partir de soufre irradié.

On prépare habituellement le phosphore 32 au moyen de la réaction $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$, par irradiation du soufre avec des neutrons.

L'isolement et la purification de phosphore 32 ont été réalisés antérieurement par différents procédés. Certains d'entre eux utilisent l'épuisement du soufre élémentaire irradié par des acides, en particulier par de l'acide nitrique; de plus, on a proposé d'opérer l'extraction avec des mélanges d'acide et d'anhydride acétique. Dans ces procédés, le stade d'extraction est suivi d'une opération de purification qui est essentielle pour assurer la pureté chimique et radio-chimique du produit.

Un autre procédé est basé sur la diffusion du phosphore 32 pendant la transformation du soufre irradié de la variété rhomboédrique à la variété monoclinique qui se produit à 99,5 °C. Dans la pratique, après addition d'un surfactif, on fait bouillir le soufre finement broyé dans de l'eau et on récupère la solution ainsi obtenue.

Dans un autre procédé mis en œuvre depuis quelques années, le phosphore 32 est séparé du soufre par distillation de ce dernier avec chauffage dans un courant d'azote après quoi, on reprend le résidu renfermant le phosphore 32 par de l'acide chlorhydrique.

Parmi les procédés de séparation proposés plus récemment, certains font appel à des solvants organiques pour dissoudre le soufre irradié, après quoi le phosphore 32 est récupéré à l'aide de solutions acides.

On a également proposé un procédé reposant sur la dissolution du soufre dans du toluène bouillant et sur la rétention du phosphore 32 dans une colonne d'alumine. Après élution avec de l'hydroxyde de sodium 0,5 M, le produit obtenu est débarrassé des cations au moyen de résines échangeuses.

Tous les procédés précités font appel à l'irra-

diation du soufre élémentaire. Dans une autre méthode décrite, le composé irradié est du sulfate de magnésium. A partir de ce composé, le phosphore 32, après dissolution, est oxydé en phosphate et entraîné avec l'hydroxyde de magnésium par addition d'ammoniaque. Le précipité est ensuite dissous dans de l'acide chlorhydrique, les traces de sulfate éliminées par précipitation du sulfate de baryum, après quoi on fait passer la solution à travers des résines échangeuses pour éliminer les cations qui pourraient s'y trouver.

Certains des procédés susmentionnés requièrent un appareillage coûteux d'un maniement délicat, d'autres nécessitent une préparation très soignée de la substance à irradier. Ces procédés exigent en général, pour obtenir des substances utilisables, des opérations de purification compliquées.

L'invention a pour objet un procédé qui élimine ces difficultés. Selon l'invention le soufre irradié est dissous dans un solvant organique et la solution obtenue mise en contact avec un matériau renfermant au moins une substance inorganique telle qu'un verre ou une céramique contenant du silicium, après quoi le phosphore 32 qui a été retenu par ladite substance solide contenant SiO_2 est récupéré, par exemple, à l'aide d'un acide minéral et de l'eau.

Le mécanisme de rétention du phosphore 32 par la substance solide mise en œuvre selon l'invention n'est pas connu avec certitude. Certains indices font penser à un phénomène d'adsorption, mais l'invention n'est pas limitée à la rétention du phosphore 32 par ce phénomène.

La simplicité du procédé de l'invention se prête à la production courante de phosphore 32 en cavités fermées.

Le procédé selon l'invention est décrit ci-après avec plus de détails sur un exemple de mise en œuvre.

Pour la production du phosphore 32, on utilise du soufre élémentaire qui a été irradié par des

neutrons dans un réacteur annulaire, dont le modérateur est l'eau ordinaire, et le réflecteur du graphite. Le combustible est de l'uranium enrichi avec 10,17 % d' U^{235} .

Les éléments combustibles sont des plaques incurvées, disposées verticalement et dans le sens radial dans le milieu de multiplication annulaire.

Le cylindre central intérieur réfléchissant qui est en graphite, est muni de huit orifices qui constituent l'installation d'irradiation. Cet emplacement de l'installation se prête à l'utilisation du réflecteur interne comme piège à neutrons, car le flux de neutrons thermiques y est maximal (10^{11} neutrons/cm²/sec.).

Les éléments régulateurs sont constitués par trois plaques de cadmium revêtues d'acier inoxydable, qui se déplacent verticalement et tangentiellement par rapport à la cuve du réacteur sur le réflecteur extérieur.

Le réflecteur extérieur est un bloc de graphite de $1 \times 1 \times 1$ m; autour de ce réflecteur se trouve un blindage biologique en béton.

Le contrôle s'effectue grâce aux informations provenant de trois compteurs proportionnels au trifluorure de bore et de cinq chambres d'ionisation non compensées qui constituent le revêtement protecteur interne et les canaux logarithmiques de mise en marche et de fonctionnement. On dispose en outre de quatre appareils de contrôle de rayons gamma pour évaluer le rayonnement ambiant.

Comme solvant pour le soufre, on a choisi du sulfure de carbone rectifié. Malgré les inconvénients que présente ledit composé en raison de sa volatilité et de sa toxicité, on l'a choisi à cause de son fort pouvoir solvant du soufre. On peut ainsi travailler à la température ambiante et avec des volumes de liquides relativement faibles.

On fait passer la solution de soufre irradié à travers des colonnes de 14 mm de diamètre, de 100 mm de haut, remplies de verre à bas de chaux sodée, pulvérisé, préalablement débarrassé des huiles et graisses et soigneusement séché. Le diamètre des particules doit être de 0,3 à 1,0 mm. La colonne est lavée à l'aide de 50 ml de sulfure de carbone et les traces de solvant restant dans la colonne sont éliminées par passage d'air pendant dix minutes. Dans ces conditions, une quantité supérieure à 99 % du phosphore 32 est retenue dans la colonne.

L'élution s'effectue par passage de 50 ml d'eau tri-distillée à la température ambiante à une vitesse de 2 ml/mn. Une quantité égale à 90 % du phosphore 32 retenu dans la colonne est élue de cette façon.

La pureté radioactive du produit obtenu, déterminée par électrophorèse et par la courbe de désintégration bêta, est supérieure à 99,95 %.

La pureté chimique déterminée sur le spectre

d'émission répond aux normes exigées pour l'utilisation médicale des solutions de phosphore 32.

Une étude de pureté radiochimique, effectuée après stérilisation de la préparation, révèle que 99,5 % de phosphore 32 se trouvent sous forme d'orthophosphate.

Le procédé décrit ci-dessus a été choisi en raison de son rendement optimal et des avantages du produit obtenu, après que l'on ait exécuté des essais dans lesquels on a modifié le type de la substance de rétention des colonnes et les solutions d'élution.

On a étudié les propriétés de rétention de la porcelaine, du quartz et du verre au borosilicate pulvérulent. Avec ces matériaux, la rétention du phosphore 32 était également très élevée mais n'atteignait pas les valeurs obtenues avec le verre à base de chaux sodée.

L'étude de la dimension des particules de la substance utilisée pour la rétention a montré que la rétention était inférieure pour des tailles plus grandes que celles mises en œuvre dans le procédé susmentionné.

Différentes solutions d'élution pour le phosphore 32 ont été examinées; certaines d'entre elles étaient acides avec ou sans véhicule orthophosphate. Le rendement global du procédé n'était jamais supérieur à 90 %. De ce fait, on a choisi de l'eau tri-distillée comme éluant.

Quoique les principes de cette invention aient été décrits ci-dessus avec un réacteur et un appareillage particuliers, il est bien évident que cette description n'est faite qu'à titre d'exemple et ne constitue pas une limitation à la portée de l'invention.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé d'isolement du phosphore 32, consistant fondamentalement à soumettre le soufre à une irradiation à l'aide de neutrons, à mettre en contact une solution dudit soufre irradié avec un matériau renfermant une substance inorganique telle qu'un verre ou une céramique contenant du silicium, et à récupérer le phosphore 32 qui a été retenu par ledit matériau.

2° Dans un tel procédé, les caractéristiques complémentaires suivantes considérées isolément ou en combinaisons :

a, Le soufre irradié est dissous dans du sulfure de carbone rectifié lors de la mise en contact avec le matériau renfermant au moins une substance inorganique telle qu'un verre ou une céramique contenant du silicium;

b, L'irradiation du soufre est réalisée sur du soufre purifié par triple sublimation;

c, Le matériau renfermant au moins une substance inorganique telle qu'un verre ou une céramique contenant du silicium est du verre au boro-silicate,

ou du verre à la chaux sodée, ou de la porcelaine;

d. Le matériau solide est sous forme de particules ayant environ 0,3 à 1,0 mm de diamètre;

e. Après la mise en contact du soufre avec le matériau renfermant au moins une substance inorganique telle qu'un verre ou une céramique contenant du silicium, on fait passer de l'air à travers ledit matériau jusqu'à élimination du solvant;

f. La récupération du phosphore 32 qui a été retenu dans le matériau renfermant au moins une substance inorganique telle qu'un verre ou une céramique contenant du silicium s'effectue à l'aide

d'un acide minéral en solution, par exemple l'acide chlorhydrique;

g. La récupération du phosphore 32 qui a été retenu dans le matériau solide s'opère avec de l'eau.

3° A titre de produit industriel nouveau, le phosphore 32 de haute pureté obtenu par le procédé décrit aux paragraphes 1° et 2°.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

Par procuration :
HARLÉ & LÉCHOPIEZ