

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 567**

51 Int. Cl.:

**B01D 71/82** (2006.01)

**G05D 21/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007** **E 07731349 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015** **EP 2019728**

54 Título: **Membrana selectiva de iones litio**

30 Prioridad:

**24.04.2006 FR 0603612**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.09.2015**

73 Titular/es:

**ELECTRICITÉ DE FRANCE (100.0%)  
22-30 AVENUE DE WAGRAM  
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**BERGER, MARTIAL;  
COSTARRAMONE, NATHALIE y  
CASTETBON, ALAIN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 544 567 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Membrana selectiva de iones litio

5 La presente invención se refiere a una membrana selectiva de iones litio, un electrodo selectivo de iones litio que consta de dicha membrana y un dispositivo provisto de dicho electrodo que permite la medida de la concentración de litio en un fluido tal como el fluido del circuito primario de refrigeración de un reactor de una central nuclear de agua presurizada.

10 En los reactores nucleares de agua presurizada, el núcleo del reactor está constituido por ensamblajes de barrotos que contienen pastillas enriquecidas en materia fisible sometidas a un flujo de neutrones que permite liberar la energía de las fisiones nucleares. Para controlar la actividad del reactor, se introduce el ácido bórico utilizado en el fluido del circuito primario para la regulación del flujo de neutrones, teniendo el isótopo 10 del átomo de boro de la molécula de ácido bórico, en efecto, como "veneno neutrónico" la propiedad de absorber los neutrones.

También, la concentración de átomos de boro 10 depende del agotamiento del combustible y de la variación de la potencia del reactor.

15 Sin embargo, la utilización de ácido bórico conlleva un cierto número de fenómenos de corrosión generalizada, tal como la generación de radioelementos que resultan de la corrosión que migran hacia zonas singulares del circuito primario. En efecto, en las condiciones de funcionamiento del reactor (temperatura media de 303 °C), el pH del fluido primario se sitúa en un dominio donde se produce una corrosión generalizada de los materiales de contacto (aceros austeníticos especialmente), que se caracteriza por la liberación y el transporte de productos de corrosión que se activan bajo flujo neutrónico por el paso en el núcleo del reactor. Estos productos de corrosión activados, emisores de radiaciones gamma y beta, son responsables de la mayoría de las dosis recibidas por el personal, especialmente durante los trabajos de mantenimiento realizados durante las paradas de tramos.

Además, ocurren igualmente en ciertas situaciones particulares de explotación, perturbaciones en el reparto del flujo neutrónico y por lo tanto perturbaciones en el funcionamiento del combustible, así como una perturbación del flujo hidráulico del circuito primario que pueden estar asociadas a la presencia de productos de corrosión.

25 Para resolver este problema, se debe mantener un pH del circuito primario a un valor de referencia denominado "de menor corrosión", es decir para una temperatura de 300 °C, un valor de pH esperado situado entre 7,2 y 7,4 según las recomendaciones internacionales. Para mantener este pH en el valor de referencia deseado, se introduce en el circuito primario de refrigeración, una base para fijar el pH, neutralizando parcialmente el boro, siendo esta base litina o hidróxido de litio (LiOH), que entraña por sí misma poco problema de corrosión.

30 Para mantener el pH en su valor consignado, es necesario respetar una ley de variación de la concentración de litina y de boro, más conocida con el nombre de especificación decrecimiento de la litina. Para hacer esto, se deben efectuar mediciones de la concentración de litio en el circuito primario de refrigeración. Así, tal como se describe especialmente en el documento de patente europea EP-A-0 094 884, se extrae una muestra de agua en el circuito primario y se mide la concentración de litio por espectrometría atómica. Si la concentración de litio no es satisfactoria especialmente si el fluido primario ha necesitado boricaciones y diluciones durante las variaciones de la potencia, se ajusta en el circuito con la forma de un complemento de litina o eliminación de un exceso de litio, después se efectúa de nuevo una medida de control. Sin embargo, el conjunto de estas operaciones es relativamente pesado de llevar a la práctica puesto que es necesario disponer de un laboratorio para alojar el material necesario para la puesta en práctica de esta medición efectuada por espectrometría atómica. Además, este material es relativamente costoso, necesitando especialmente consumibles caros (gas y patrones de medición) y requiere una preparación técnica probada del operario encargado de la medición, así como un plazo para la puesta en servicio significativa. Como consecuencia, dicha medición no se realiza en general más que a lo sumo dos veces al año, no interviniendo el ajuste de la concentración entonces con una precisión suficiente.

45 Se conoce igualmente por el documento de patente europea EP-A-0 294 283, un procedimiento de medición de la concentración de litio en el circuito primario de refrigeración de un reactor de agua presurizada, en el que se mide la conductividad eléctrica total del agua de refrigeración o de una muestra de la misma, para determinar a continuación la concentración de litio a una temperatura  $t$  medida, según la relación:

$$[Li^+] = 0,1 \cdot [\lambda_1 + (0,223 \cdot [Li + r] + 0,03) \cdot (25 - t)] + \beta$$

50 representado  $\beta$  especialmente un término correctivo que tiene en cuenta la presencia de impurezas eventuales en el agua de refrigeración del circuito primario, estando determinando el término  $\beta$  por medición auxiliar periódica de la concentración de litio por espectrometría atómica. Por consiguiente, este procedimiento y el dispositivo para su puesta en práctica no permite superar totalmente la espectrometría atómica y necesita por lo tanto aún la presencia del material necesario in situ.

Se conocen igualmente electrodos potenciométricos provistos de membranas selectivas de iones litio empleados

principalmente en el marco de los análisis biológicos.

Así, en el documento de patente europea EP 0 551 769 se describe un electrodo especialmente selectivo de iones litio, utilizable para análisis en los medios biológicos. Este electrodo consta de una membrana selectiva de iones litio que contiene como ionóforo 6,6 dibencil-14-corona-4-éter, como soporte polímero de policloruro de vinilo (PVC, por sus siglas en inglés) en una proporción superior a 40% en peso de la composición total, como plastificante éter de nitrofeniloctilo asociado a fosfato de trioctilo el conjunto en una proporción mayor que 60%, así como tetrakis (p-clorofenil)borato de potasio en una proporción menor que 1%.

En el documento de patente de EE.UU. 6 508 921 se describe un electrodo provisto de una membrana selectiva de iones litio que comprende 6,6 dibencil-14-corona-4-éter (2%), PVC (30 a 40%), éter de nitrofeniloctilo (40 a 60%) asociado a fosfato de trioctilo (5 a 15%) así como tetrakis (p-clorofenil)borato de potasio (0,1%).

En el documento de patente internacional WO 93/09427, se describe un electrodo sensible a los cationes que comprende especialmente una membrana sensible a los cationes que comprende como ionóforo de litio 6,6 dibencil-14-corona-4-éter (0,66%), como polímero de PVC (33%), así como tetrakis(p-clorofenil)borato de potasio como agente conductor (0,044%), siendo el plastificante un adipato, representando alrededor de 66% en peso de la composición total.

Todas estas membranas son utilizables para análisis biológicos. Sin embargo, se ha podido constatar que no se pueden utilizar para efectuar mediciones de la concentración de litio en el circuito primario de refrigeración, medio altamente radiactivo.

La invención se refiere a un procedimiento de determinación de la concentración de iones litio en el fluido primario de un reactor de agua presurizada de central nuclear, caracterizado por que consiste en:

- medir la diferencia de potencial entre un electrodo selectivo de iones litio, comprendiendo un elemento de referencia, una disolución interna de cloruro de litio, así como una membrana selectiva, sumergida en la disolución de la que se mide la concentración de litio y un electrodo de comparación sumergido en esta misma disolución;

comprendiendo dicha membrana selectiva un soporte polímero, un plastificante, un compuesto conductor así como un compuesto ionóforo específico de iones litio, dicho compuesto ionóforo es dibencil-14-corona-4, y representa entre 0,5 y 3 % en peso de la composición total de la membrana; el soporte polímero es policloruro de vinilo (PVC) y representa a 25 a 30% en peso de la composición total de la membrana; el plastificante es éter de o-nitrofeniloctilo (NPOE, por sus siglas en francés) y representa de 65 a 72% en peso de la composición total de la membrana y el compuesto conductor es tetrakis(p-clorofenil)borato de potasio y representa de 0,2 a 1,5% en peso de la composición total de la membrana y

- determinar la concentración de litio a partir de esta medición de diferencia de potencial medida entre estos dos electrodos, que obedece la ley de Nernst.

La presente invención permite proponer un dispositivo de medición de la concentración de litio, en particular en un circuito de refrigeración de reactor de una central nuclear de agua presurizada, relativamente simple de llevar a la práctica tal como una medida de la concentración de litio por medida potenciométrica, en particular con ayuda de un nuevo electrodo selectivo de iones litio.

En particular, conviene que el dispositivo de medición y más en particular el electrodo respondan a criterios técnicos particulares asociados al entorno específico de utilización, es decir en una central nuclear. Especialmente, el electrodo y en particular la membrana que equipa este electrodo no deben ser sensibles a la irradiación.

Para ello, la invención propone una membrana específica de iones litio que presentan características de especificidad muy elevadas y que presenta especialmente características de resistencia a la irradiación que le permiten ser utilizada con fluido extraído del circuito primario de refrigeración de un reactor de una central nuclear de agua presurizada.

La invención realiza un electrodo que consta de dicha membrana de manera que sea selectiva de iones litio y que pueda ser utilizada igualmente con fluido primario extraído del circuito primario de refrigeración de un reactor de una central nuclear de agua presurizada.

Un objeto es proponer un dispositivo de medición de la concentración de litio por potenciometría, que consta de un electrodo selectivo de iones litio y un electrodo denominado de comparación cuyo potencial se fijará constante, debiendo poder ser utilizado este dispositivo para medir la concentración de litio en el circuito primario de refrigeración de un reactor de agua presurizada.

Un objeto es proponer un dispositivo de medición de la concentración de litio por potenciometría, que consta de un electrodo selectivo de iones litio que no estará interferido por las especies contenidas habitualmente en el circuito primario de refrigeración de un reactor de agua presurizada y en este sentido, no necesitaría tratamiento particular de esto último.

Así, la membrana del electrodo selectivo de iones litio debe poder ser utilizada en condiciones particulares, especialmente poder presentar características de resistencia a la irradiación teniendo en cuenta su entorno de utilización.

5 Según una forma de realización preferida, la membrana consta de 0,8 a 2% de dibencil-14-corona-4, 27 a 30% de PVC, 65 a 71% de NPOE y 0,5 a 1,4% de KTpCIPB, representando los porcentajes el porcentaje de cada constituyente en peso de la composición total de la membrana.

Se ha podido constatar que de manera muy ventajosa, una membrana utilizada según la invención presenta cualidades no modificadas bajo irradiación, que hacen que esta membrana pueda ser utilizada de manera segura en un entorno nuclear.

10 En efecto, se ha podido observar que bajo una dosis de irradiación integrada de 320 Gy (o sea 32.000 Rad), lo que es considerable, el comportamiento de la membrana no es modificado de manera notable.

15 El procedimiento de fabricación de dicha membrana consiste en disolver completamente el soporte polímero, plastificante, compuesto conductor y dibencil-14-corona-4 en tetrahidrofurano (THF), con agitación magnética a temperatura ambiente, transvasar la disolución límpida obtenida para cristalizarla por evaporación de THF y recuperar la membrana así formada.

Un electrodo selectivo de iones litio, que comprende un elemento de referencia interno constituido por un hilo de plata recubierto de cloruro de plata (AgCl), una disolución interna de cloruro de litio así como una membrana selectiva de iones litio tal como la referida anteriormente.

20 Según una forma de realización preferida del electrodo según la invención, ésta está constituida por un cuerpo de electrodo, un tapón conector y un alojamiento para la membrana, constituyendo estas tres partes el electrodo que está realizado en Poliacetal (incluso denominado polioximetileno) (POM).

De manera ventajosa, siendo el tapón conector de POM, es posible soldar directamente un hilo de plata recubierto de cloruro de plata (AgCl), como elemento de referencia interno. Este elemento de referencia interno se extiende en el cuerpo del electrodo que contiene la disolución de cloruro de litio.

25 El alojamiento para la membrana se realiza en el seno de un habitáculo que presenta una estructura que ofrece un reemplazo fácil y rápido de la membrana. Así, este habitáculo está constituido por un soporte sobre el que se puede fijar de manera reversible la membrana mediante un manguito.

30 Según una forma de realización preferida, el soporte consta de una cavidad en la que puede estar insertada la membrana, viniendo el manguito a fijar la membrana que está atravesada por un canal de forma cónica, cuya parte la menos acampanada está situada del lado de la membrana, de manera que cuando se sumerge el electrodo en una disolución, una película delgada de disolución que se tiene que medir está en contacto con la membrana. Se obtiene así una mejor precisión de medida para las escasas concentraciones del ión que se tiene que medir.

Así, la membrana tiene una presentación muy satisfactoria a las temperaturas de la muestra de fluido primario extraído para la medida de litio, es decir, temperaturas que se encuentran en una zona que va hasta 45 °C.

35 Además, la membrana utilizada según la invención, permite un funcionamiento constante del electrodo cualquiera que sea la concentración de ácido bórico contenida en el fluido medido.

40 Igualmente, la membrana utilizada según la invención presenta una selectividad elevada en comparación con los iones litio tal como la presencia de otros cationes tales como sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ) y amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) que casi no ejercen ninguna influencia sobre el funcionamiento del electrodo según la invención. El electrodo selectivo de iones litio no experimentará interferencias por las especies contenidas en el circuito primario de refrigeración de un reactor de agua presurizada y en este sentido, no necesitará tratamiento particular.

Un electrodo selectivo de iones litio según la invención puede ser utilizado ventajosamente para determinar la concentración de litio de una disolución acuosa por potenciometría.

45 También, se prevé un dispositivo de medición de la concentración de iones litio en un medio acuoso tal como el fluido del circuito primario de refrigeración de un reactor de agua presurizada, que consta de un primer electrodo de medición denominado de comparación sumergido continuamente en una disolución de referencia de iones litio cuyo potencial se fija constante y un segundo electrodo de medición selectiva de iones litio según la invención, sumergido en la disolución que se tiene que medir, estando las dos disoluciones unidas por un puente salino, medios de medición de la diferencia de potencial entre los dos electrodos, así como medios de análisis y de cálculo de la concentración de iones litio a partir de la diferencia de potencial medida.

50 Así de manera muy ventajosa, el dispositivo de medición utilizado según la invención permite determinar la concentración de iones litio de manera rápida y fiable a partir de la diferencia de potencial entre los dos electrodos, el potencial desarrollado por un electrodo selectivo en función de la actividad (por lo tanto, de la concentración) de un

ión determinado, aquí  $\text{Li}^+$ , que obedece la ley de Nernst:

$$E = E_0 + \left( \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \ln [\text{Li}^+]$$

5 en la que E es el potencial desarrollado en todo momento por el electrodo (V),  $E_0$  es el potencial estándar del electrodo (V), R es la constante de los gases ideales ( $8,31 \text{ J}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), T es la temperatura en K, n es la valencia del  $\text{Li}^+$ , siendo n igual a 1, F es la constante de Faraday ( $96.500 \text{ C}$ ) y  $[\text{Li}^+]$  es la actividad (comparada con la concentración) en  $\text{Li}^+$  en  $\text{eq.l}^{-1}$  en la gama de concentración utilizada en el fluido primario.

Siendo la medición simple de efectuarse, el control de la concentración de litio disuelto en el fluido primario de un reactor de agua presurizada puede ser efectuado regularmente y frecuentemente, lo que no era el caso con la espectroscopía atómica.

10 Según una forma de realización preferida de la invención, el electrodo denominado de comparación estaría constituido por todo electrodo de referencia externa cuyo potencial se fijaría constante para las condiciones de medición precisadas.

Los medios de medición, análisis y cálculo están constituidos ventajosamente por un ionómetro.

15 Se realiza fácilmente un recalibrado diario del dispositivo por simple puesta en contacto del electrodo de medición con una disolución de litio de composición idéntica a la disolución de litio de referencia, debiendo ser la diferencia de potencial resultante nula, basta ajustar los medios de medición y/o de análisis y/o de cálculo para recalibrar correctamente el dispositivo según la invención.

20 Por consiguiente, la invención ofrece una disolución simple y económica a poner en práctica para realizar una determinación de la concentración de litio de un fluido, que no necesita más un material pesado como puede ser el que permite realizar la espectrometría atómica.

Se describirá ahora la invención más con detalle con referencia a los ejemplos de realización y al dibujo en el que:

La figura 1 representa una vista transversal de un electrodo según la invención;

La figura 2 representa una vista transversal del habitáculo del electrodo en el cual se fija la membrana según la invención y

25 La figura 3 representa esquemáticamente un dispositivo de medición según la invención.

Como se puede ver en la figura 1, el electrodo 1 según la invención presenta un tapón 11 que consta de un conector coaxial, un cuerpo de electrodo 12 y un habitáculo 13 para la membrana 2 según la invención.

30 El cuerpo de electrodo 12 define un canal 14 en el que se encuentra un electrodo interno de referencia constituido por un hilo de plata 15 recubierto de cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ) y sumergido en una disolución interna 16 de cloruro de litio  $\text{LiCl}$ .

El habitáculo 13 está constituido por un soporte 13a que define un alojamiento para la membrana 2 y sobre el que se posiciona un manguito 13b para fijar de manera reversible la membrana 2. Este manguito 13b está perforado por un canal 13c de forma cónica que permite la formación de una película muy fina de disolución interna sobre la membrana 2.

35 Dicho electrodo 1 permite a continuación realizar un dispositivo de medición 3 de la concentración de iones litio en disolución en un fluido acuoso.

La disolución que se tiene que medir 6 se pone preferiblemente con agitación magnética. Se sumerge en esta disolución un medidor 6, un electrodo 1 según la invención provisto de la membrana 2 selectiva de iones litio y un electrodo de referencia 7. Los dos electrodos 1 y 7 están asociados a un ionómetro 8.

40 Es obvio que la forma de realización de la invención que se ha descrito anteriormente ha sido proporcionada a título puramente indicativo y no limitante, y que se pueden suministrar fácilmente numerosas modificaciones por un experto en la materia sin apartarse del marco de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de determinación de la concentración de iones litio en el fluido primario de un reactor de agua presurizada de central nuclear, caracterizado por que consiste en:

- 5 - medir la diferencia de potencial entre un electrodo selectivo de iones litio, comprendiendo un elemento de referencia, una disolución interna de cloruro de litio, así como una membrana selectiva, sumergida en la disolución de la que se mide la concentración de litio y un electrodo de comparación sumergido en esta misma disolución;

10 comprendiendo dicha membrana selectiva un soporte polímero, un plastificante, un compuesto conductor así como un compuesto ionóforo específico de iones litio, dicho compuesto ionóforo es dibencil-14-corona-4 y representa entre 0,5 y 3% en peso de la composición total de la membrana; el soporte polímero es policloruro de vinilo (PVC) y representa 25 a 30% en peso de la composición total de la membrana; el plastificante es éter de o-nitrofeniloctilo (NPOE) y representa de 65 a 72% en peso de la composición total de la membrana y el compuesto conductor es tetrakis(p-clorofenil)borato de potasio y representa de 0,2 a 1,5% en peso de la composición total de la membrana y

- determinar la concentración de litio a partir de esta medición de diferencia de potencial medida entre estos dos electrodos, que obedece la ley de Nernst.

15

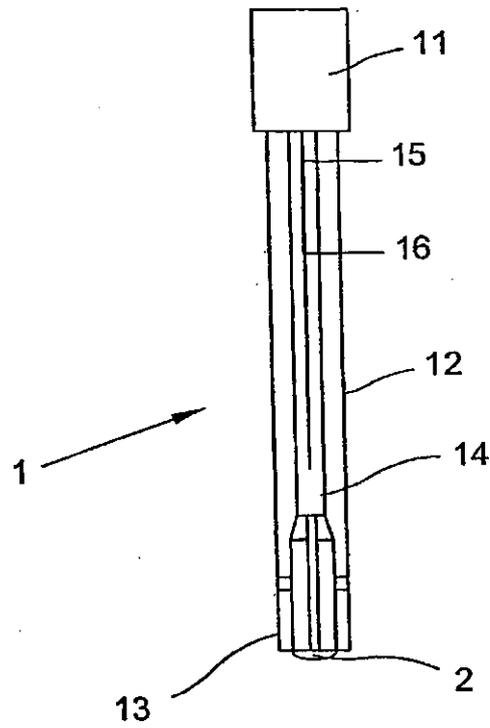


Fig.1

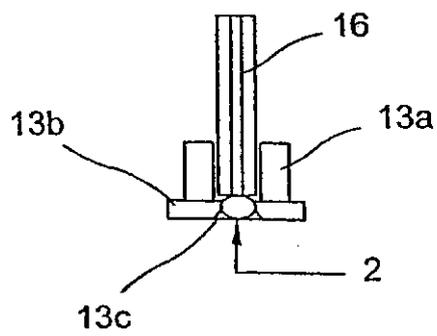


Fig.2

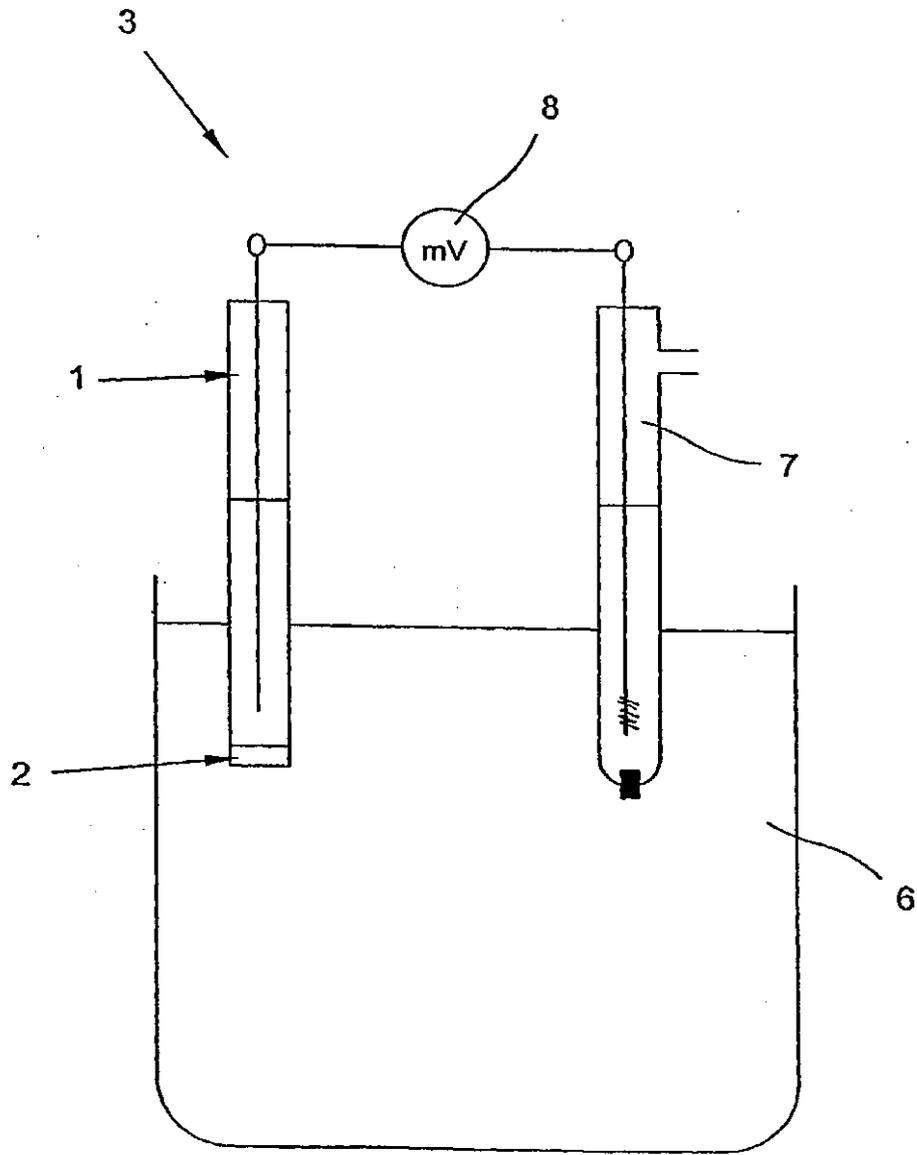


Fig.3