

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage du ruthénium, de l'osmium et de l'iridium, dans quelques métaux de haute pureté par activation neutronique.* Note (*) de MM. A. Afzal Samadi et Michel Fedoroff, présentée par M. Georges Chaudron.

Les teneurs en ruthénium, osmium et iridium ont été mesurées par activation neutronique dans l'aluminium, le magnésium, le cuivre, le vanadium, le plomb et le nickel. Le dosage peut être fait le plus souvent sans séparation chimique. Il a été montré que l'iridium est une impureté inverse lors de la fusion de zone du nickel.

La préparation et l'étude des métaux de haute pureté exigent une connaissance aussi complète que possible de leur teneur en impuretés. Les méthodes d'analyse systématique par activation neutronique, mises au point depuis de nombreuses années dans notre laboratoire, permettent de doser un grand nombre d'éléments sur un seul prélèvement [(¹) à (⁴)]. Tous les éléments ne sont cependant pas dosés actuellement au cours de ces analyses; c'est le cas des éléments de la mine du platine. Leur dosage n'a pas été abordé jusqu'à présent pour plusieurs raisons : les propriétés chimiques particulières de ces éléments, la difficulté de préparation des étalons et le fait que leur teneur dans les métaux de haute pureté est faible.

TABLEAU I

Réactions nucléaires et rayonnements gamma utilisés pour les dosages

Réaction nucléaire	T _{1/2} (j)	Abondance isotopique (%)	Section efficace (σ barn)	Énergie de raie γ (keV)
¹⁰² ₄₄ Ru (n, γ) ¹⁰³ ₄₄ Ru.....	39,5	31,61	1,3	497
¹⁹⁸ ₇₆ Os (n, γ) ¹⁹⁹ ₇₆ Os.....	15	26,4	16	129,4
¹⁹¹ ₇₆ Ir (n, γ) ¹⁹² ₇₆ Ir.....	74,2	37,3	910	296
				316,5
				468

Pour combler cette lacune nous avons entrepris l'étude du dosage de ces éléments. Nous avons commencé par le ruthénium, l'osmium et l'iridium. Après irradiation dans les neutrons thermiques des quantités de ces trois éléments inférieures à 10⁻⁹ g peuvent être détectées en utilisant des radio-isotopes de période supérieure à 15 jours (⁵). Les dosages ont été réalisés dans des métaux donnant des radio-isotopes dont la radioactivité devient négligeable après une décroissance de quelques jours (Al, Mg, Cu, Pb, V, Ni). Un dosage sans séparation chimique peut être envisagé, sauf si les impuretés produisent une trop grande radioactivité de longue période.

Dans le tableau I, nous avons regroupé les réactions nucléaires et les raies γ utilisées pour le dosage. Les propriétés nucléaires, permettent d'envisager une sensibilité de 10⁻¹² g pour l'iridium et de 10⁻⁹ g pour l'osmium et le ruthénium après 3 jours d'irradiation dans un flux de neutrons de 7. 10¹² cm⁻². s⁻¹.

Les étalons sont généralement préparés par dépôt sur un papier filtre, d'un volume connu d'une solution obtenue par dissolution de l'élément à doser. Dans le cas du ruthénium, de l'osmium et de l'iridium, la dissolution dans les acides ou mélanges d'acides est difficile et il n'existe pas toujours de sels de composition sûre ⁽⁶⁾ et suffisamment stable au cours de l'irradiation neutronique [⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾]. Nous avons utilisé comme étalons des alliages dilués de ces éléments dans l'aluminium : 5.10^{-5} g/g pour l'osmium et le ruthénium et 5.10^{-7} g/g pour l'iridium ⁽⁹⁾. Les concentrations de ces alliages ont été déterminées avec une précision de 1 à 3 % en utilisant les éléments purs comme étalons.

Les échantillons et 10 à 30 mg des alliages étalons sont irradiés pendant 3 jours dans un flux de neutrons thermiques de 7.10^{12} cm⁻².s⁻¹. Une semaine après irradiation la radioactivité du métal analysé devient négligeable. Les échantillons sont alors découpés et pesés. Ils sont mis en solution ainsi que les étalons. La radioactivité des échantillons et des étalons est mesurée à l'aide d'un détecteur à semi-conducteur Ge (Li) (volume 50 cm³, résolution 2,25 keV pour 1 332 keV) relié à un analyseur d'amplitude d'impulsions. Le traitement numérique des spectres γ est effectué à l'aide d'une calculatrice programmable ⁽¹⁰⁾.

TABLEAU II

Résultats de dosage de l'osmium,
du ruthénium et de l'iridium dans quelques métaux (10^{-9} g/g)

Impureté..... Échantillon	Os	Ir	Ru
Cu (A.S.A. R. CO, 99,999 %)... ..	$\leq 0,23$	$\leq 0,002$	$\leq 0,5$
Cu (OFHC, 99,99 %)... ..	≤ 14	0,7	$\leq 5,6$
V (Prolabo)... ..	—	0,5	120
Pb (Prolabo)... ..	≤ 27	3,85	≤ 180
Mg (Marignac)... ..	0,5	0,02	$\leq 2,9$
Al (zone fondue 1)... ..	—	$7,8.10^{-3}$	—
Al (zoàe fondue 2)... ..	—	2.10^{-2}	—
Al (double électrolyse 72-73)... ..	1,6	0,03	86,1
Al (queue de zone fondue)... ..	9	$\leq 0,25$	302

Dans le cas du nickel INCO électro 66, la radioactivité de l'impureté cobalt nous a obligé à effectuer une séparation chimique avant la mesure. L'échantillon de nickel est mis en solution sous reflux par de l'acide nitrique contenant les entraîneurs osmium, ruthénium et iridium. L'osmium est distillé en milieu H₂SO₄-H₂O₂ et le ruthénium en milieu H₂SO₄-NaBrO₃ d'après la méthode proposée par R. Gijbels et J. Hoste ⁽¹¹⁾. Le distillat est neutralisé sous reflux par de l'acide nitrique puis amené à une concentration de 0,1 M en NO₂⁻ par addition de nitrite de sodium. L'osmium et le ruthénium sont ensuite fixés sur une résine « Dowex » 1 X 8 forme NO₂⁻, dont la radioactivité est mesurée. Le résidu de distillation oxydé par de l'eau oxygénée est passé sur une résine « Dowex » 1 X 8 forme Cl⁻ en milieu chlorhydrique dilué ⁽¹²⁾. La radioactivité de l'iridium fixé sur la résine est mesurée. Le traitement numérique est effectué de la même façon que dans la méthode sans séparation chimique.

Une séparation chimique a aussi été effectuée pour abaisser la limite de détection de l'iridium dans l'aluminium. Ce métal est dissous dans NaOH 6 M. La solution est neutralisée par H₂SO₄ concentré, oxydée par du sulfate cerique 0,05 M et ajustée à une concentration 1 M en HCl (¹³). L'iridium est alors fixé sur une résine « Dowex » 1 X 8 forme Cl⁻.

Ces méthodes de dosage ont été appliquées à des métaux de haute pureté et, à titre de comparaison, à des métaux de pureté commerciale. Les résultats sont présentés dans les tableaux II et III. Comme les propriétés nucléaires permettaient de le prévoir, les éléments étudiés peuvent être dosés avec une grande sensibilité. Dans le cas de l'iridium une limite de 10⁻¹² g a été atteinte sans utiliser les flux de neutrons les plus intenses actuellement disponibles. La teneur des éléments étudiés est en général faible : inférieure au 10⁻⁶ g/g. L'élément le plus abondant est le ruthénium; il a été trouvé dans le vanadium et l'aluminium à des teneurs de l'ordre de 10⁻⁷ g/g. Les teneurs en osmium dépassent rarement la limite de détection. L'iridium est surtout présent dans le nickel. Le dosage de cet élément le long

TABLEAU III

*Résultats de dosage de l'osmium,
le ruthénium et l'iridium dans quelques échantillons de nickel (10⁻⁹g/g)
(ZF = zone fondue)*

Impureté..... Échantillon	Os	Ir	Ru
INCO électro 66.....	7,6	77	55
Éponge 99,999 %.....	≅ 4	0,1	≅ 15
Carbonyle 1965.....	≅ 3,2	0,28	≅ 8,3
Carbonyle 1963 (départ du ZF).....	≅ 5,4	0,85	≅ 17
ZF extrême queue.....	≅ 3,1	0,4	≅ 20
ZF 65 mm de queue.....	≅ 2,4	0,7	≅ 17
ZF 140 mm de queue.....	≅ 19	0,77	≅ 14
ZF 285 mm de queue.....	≅ 1,8	1,2	≅ 9,2
ZF 305 mm de queue.....	≅ 2,7	1,5	≅ 18

de barreaux de fusion de zone montre nettement un enrichissement dans la partie solidifiée en premier. Nous pouvons en conclure que l'iridium est une impureté inverse dans le nickel. Le diagramme d'équilibre Ni-Ir n'est pas connu, mais nous pouvons supposer qu'il se forme un péritectique analogue au diagramme Ni-Os (¹⁴). Le calcul du coefficient de partage de l'iridium dans le nickel solide et liquide n'a pas été possible du fait des traitements métallurgiques complexes subis par les barreaux.

En conclusion, nous avons précisé la teneur de trois éléments de la mine du platine dans quelques-uns des métaux de haute pureté étudiés au C.E.C.M. La plupart des dosages ont été réalisés sans séparation chimique. Dans le cas du nickel contenant une quantité de cobalt gênante pour l'analyse, nous avons utilisé une méthode de séparation chimique que nous avons mise au point. Parmi les résultats obtenus, nous avons montré que l'iridium est une impureté inverse lors de la fusion de zone du nickel.

(*) Séance du 9 février 1976.

- (¹) PH. ALBERT et J. GAITTET, *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, I.A.E.A., Vienne, 1962, p. 243.
- (²) N. DESCHAMPS, *Thèse*, Paris, décembre 1966.
- (³) J. BLOURI, M. FEDOROFF et G. REVEL, *J. Radioanal. Chem.*, 17, 1973, p. 185.
- (⁴) A. LESBATS, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 293 et 4, 1969, p. 29.
- (⁵) R. GIJBELS et J. HOSTE, *Symposium*, Bruxelles, novembre 1971, ITE-66-E III/1925/71-E.
- (⁶) J. W. MORGAN, *Anal. Chim. Acta*, 32, 1965, p. 8.
- (⁷) D. E. C. MORRIS et R. A. KILLICK, *Talanta*, 8, 1961, p. 129.
- (⁸) G. L. BATE et J. R. HUIZENGA, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, 1963, p. 345 et 360.
- (⁹) A. A. SAMADI, R. GRYNPZAN et M. FEDOROFF, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 19, (3), 1974, p. 171.
- (¹⁰) M. FEDOROFF, J. BLOURI et G. REVEL, *Nuclear Instruments and Methods*, 113, 1973, p. 589.
- (¹¹) R. GIJBELS et J. HOSTE, *Anal. Chim. Acta*, 41, 1968, p. 419.
- (¹²) R. GIJBELS, H. T. MILLARD, G. A. DESBOROUGH et A. J. BARTEL, *Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry*, A. O. BRUNFELT and E. STEINNES, ed., Universitetsforlaget, Oslo, 1971 b, p. 359.
- (¹³) H. T. MILLARD Jr. et A. J. BARTEL, *ibid.*, p. 353.
- (¹⁴) P. M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958, p. 1026.

Centre d'Études de Chimie métallurgique
du C.N.R.S.,
15, rue Georges-Urbain,
94400 Vitry-sur-Seine.