

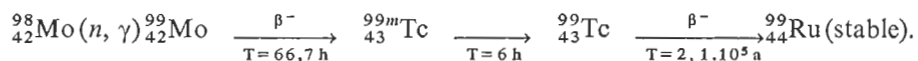
CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du rhénium dans le molybdène par activation neutronique.* Note (*) de MM. Ali A. Samadi et Michel Fedoroff, présentée par M. Georges Chaudron.

Le dosage du rhénium dans le molybdène est réalisé par activation dans les neutrons thermiques. Une extraction en milieu basique suivie d'un échange d'ions en milieu thiocyanate permettent d'isoler le rhénium. Cette méthode donne une limite de détection de $1,5 \cdot 10^{-9}$ g pour une irradiation de 20 mn dans un flux de neutrons de $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le rhénium ne fait pas partie des éléments dosés au cours de l'analyse systématique du molybdène que nous avons mise au point (1). Il est cependant important d'en connaître la concentration, car le rhénium est souvent présent dans les minerais de molybdène (2). De plus, ses propriétés métallurgiques et chimiques laissent présumer une mauvaise élimination par les méthodes de purification utilisées dans notre laboratoire (3).

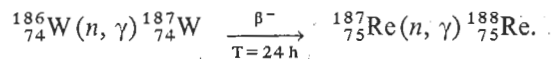
Le dosage du rhénium dans le molybdène a été peu étudié dans d'autres laboratoires [(4), (5), (6)] et nous avons cherché à mettre au point une méthode simple et sensible. Les propriétés nucléaires du rhénium permettent de doser cet élément avec une grande sensibilité après irradiation dans les neutrons thermiques. La réaction nucléaire utilisée est la réaction $^{187}\text{Re}(n, \gamma)^{188}\text{Re}$. Le radio-isotope ^{188}Re est produit avec une section efficace de 73 barn à partir d'un isotope dont l'abondance isotopique est de 62,93 %; il se désintègre avec une période de 16,8 h et sa raie γ la plus intense est de 155 keV.

Les radio-isotopes les plus gênants sont produits à partir du molybdène suivant le schéma suivant :



Les isotopes de molybdène et de technétium prennent une forte radioactivité qu'il est nécessaire de séparer; cette séparation est rendue difficile par les propriétés chimiques voisines du rhénium et du technétium.

Le molybdène que nous voulions analyser peut contenir jusqu'à 100 $\mu\text{g/g}$ de tungstène. Ce dernier élément peut provoquer une interférence sur le dosage du rhénium par les réactions :



Toutefois le calcul montre que la teneur apparente en rhénium est inférieure à $0,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}$ par gramme de tungstène pour 20 mn d'irradiation dans un flux de neutrons de $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (7).

Pour séparer le rhénium nous avons utilisé les possibilités d'extraction de cet élément par les cétones en milieu basique (8). Des études nous ont montré que le rhénium à l'état de perrhénate est extrait avec un rendement supérieur à 98 % dans de l'acétone à partir d'une solution de soude de 3 à 7 M. Dans ces conditions seul le technétium VII est aussi extrait. Pour éviter cette extraction nous avons cherché à réduire le technétium; toutefois

cette réduction n'est pas quantitative pour le technétium et provoque en plus la précipitation du molybdène. Aussi avons-nous préféré séparer le technétium dans une deuxième étape en utilisant une résine échangeuse d'anions en présence d'ions thiocyanate ⁽⁹⁾.

Nous avons ainsi établi la méthode de dosage suivante : L'échantillon de molybdène (0,1 à 0,5 g) est irradié pendant 20 mn dans un flux de neutrons thermiques de 3 à $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, avec un étalon formé par 1 à 2 μg de rhénium déposé sur papier filtre à partir d'une solution titrée. Après irradiation l'échantillon est dissous dans de l'eau régale; la solution est ensuite ajustée à NaOH 7 M. Le rhénium et le technétium sont alors extraits par deux fractions d'acétone équilibrée avec NaOH 7 M quelques minutes avant son utilisation.

TABLEAU

Dosage du rhénium dans quelques échantillons de molybdène

Provenance des échantillons	Concentrations en rhénium ($\mu\text{g/g}$)
Ugine Kuhlmann.....	0,014
Cime Bocuze.....	0,029
Metallwerk Plansee.....	0,082
Climax.....	0,93
Paramolybdate d'ammonium Ugine Kuhlmann.	0,0037
Réduction du paramolybdate.....	0,0017
Purification par échange d'ions et réduction...	0,0069

Les phases organiques sont lavées par NaOH 7 M, réunies et évaporées en présence de HCl. La concentration est ensuite ajustée à HCl 0,2 M pour un volume de 20 cm^3 . Cette solution est versée sur une colonne de résine « Dowex » 1 X 10 (granulométrie 56-125 μm , hauteur 120 mm, diamètre 6 mm) avec un débit de 0,2 cm^3/mn . Un débit plus rapide provoque l'élution de traces de technétium. La résine est lavée par 30 cm^3 de HCl 0,2 M et le rhénium est ensuite élué par 60 cm^3 d'une solution de HCl 0,1 M contenant 5 % de NH_4SCN , le technétium restant fixé dans la colonne.

Les radioactivités de cette solution et de l'étalon sont mesurées sur un détecteur à semi-conducteur Ge-Li relié à un analyseur d'amplitude d'impulsions. Le calcul est effectué pour la raie γ de 155 keV.

Dans les conditions d'irradiation décrites, avec un détecteur de 50 cm^3 de volume et de 2,25 keV de résolution pour 1,33 MeV et avec un temps de mesure de 3 h, la limite de détection est de $1,5 \cdot 10^{-9}$ g de rhénium.

Nous avons appliqué cette méthode de dosage à des échantillons de molybdène de provenance industrielle ou purifiés au C.E.C.M. (tableau). Dans le premier cas nous voyons que la teneur est très variable d'une provenance à l'autre. En ce qui concerne le molybdène purifié au C.E.C.M. nous constatons que le produit de départ contient peu de rhénium et que la méthode de purification par échange d'ions n'abaisse pas la teneur de cet élément. Un mauvais choix du produit de départ aurait fait du rhénium l'impureté métallique dominante du molybdène pur, la concentration des autres impuretés de ce type étant toujours inférieure à 1 $\mu\text{g/g}$ ⁽³⁾.

(*) Séance du 17 mars 1975.

- (¹) M. FEDOROFF, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 159.
- (²) C. ALLEGRE, N. DESCHAMPS, J. FAUCHERRE et M. HANOTEL-MONSTARD, *C. R. Sommaire soc. Géol. Fr.*, 8, 1964, p. 297.
- (³) G. LORANG, J. P. LANGERON et VU QUANG KINH, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 239.
- (⁴) H. G. DÖGE, G. EHRLICH, H. GROSSE-RUYKEN, O. GROSSMANN et B. NEEF, 2^e Intern. Symposium, *Reinstoffe in Wissenschaft und Technik*, Dresde, 1965, p. 485.
- (⁵) E. S. GUREEV, T. ISLAMOV, I. A. MIRANSKII et A. A. KHAIDAROV, *Dokl. Akad. Nauk. Uz. S. S. R.* 25 (2), 1968, p. 21.
- (⁶) Z. K. DOCTOR et B. C. HALDAR, *J. Radioanal. Chem.*, 9, 1971, p. 19.
- (⁷) J. P. OP DE BEECK, *J. Radioanal. Chem.*, 4, 1970, p. 137.
- (⁸) YU G. SEVASTIANOV, *J. Radioanal. Chem.*, 21, 1974, p. 247.
- (⁹) M. PIRS et R. J. MAGEE, *Talanta*, 8 (6), 1961, p. 395.

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