

N° 644. — Dosage du titane et du plomb par radioactivation dans l'aluminium et le fer de haute pureté,

par Ali Afzal SAMADI(*) et Serge MAY(**).

(Manuscrit reçu le 27.2.69.)

La détermination du titane et du plomb dans l'aluminium et le fer de haute pureté a été faite par radioactivation à l'aide des neutrons rapides, produits par un réacteur nucléaire à haut flux. Les séparations chimiques après irradiation sont décrites. La sensibilité pour le dosage du Ti est d'environ 10^{-8} g en utilisant la réaction: $^{47}\text{Ti} (n, p) ^{47}\text{Sc}$.

Les teneurs trouvées en titane varient de $2 \cdot 10^{-6}$ (échantillons et fer industriel) à $< 10^{-8}$ (échantillons purifiés).

Pour le dosage du plomb, la sensibilité est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ g pour la réaction nucléaire: $^{204}\text{Pb} (n, 2n) ^{203}\text{Pb}$.

I. — Introduction.

Les méthodes de purification des métaux, et notamment la méthode de la zone fondue, permettent des purifications très poussées après lesquelles les teneurs en impuretés sont de l'ordre de la partie par million (1, 2).

Les analyses systématiques sur une seule prise d'essais ne permettent pas de déterminer certains éléments dont la période est trop courte ou les conditions d'irradiations inadaptées aux éléments recherchés.

Le titane et le plomb figurent parmi les éléments qui ne sont pas déterminables systématiquement dans les métaux de très haute pureté, tels que l'aluminium et le fer, élaborés par les méthodes de zone fondue ou de double électrolyse.

Le titane qui migre en tête de lingot lors de la purification par zone fondue est une impureté de l'aluminium et du fer qui a une grande influence sur les propriétés métalliques de ces métaux (3).

II. — Considérations sur les possibilités de dosage du Ti et du Pb par radioactivation dans Fe et Al.

Le principe de la méthode de radioactivation est suffisamment connu pour que nous nous contentions de la rappeler très brièvement.

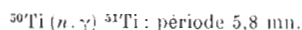
Les radioéléments engendrés dans un échantillon, par irradiation, provoquant une réaction nucléaire, sont dosés quantitativement par comparaison avec des étalons de masses connues, irradiés parallèlement.

Les éléments que l'on recherche dans le présent travail se trouvent en très faibles traces, ce qui nous amène à considérer les possibilités des différentes réactions nucléaires possibles, ainsi que les conditions d'irradiations maximales.

2.1. — Réactions nucléaires.

2.1.1. — Titane.

Par irradiation en neutrons thermiques, la seule possibilité est la réaction:



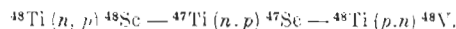
La période est trop courte pour envisager des séparations chimiques poussées conduisant à un bon facteur de décontamination.

Les réactions nucléaires engendrées par neutrons

rapides sont données dans le tableau I où figurent également les éléments produisant des interférences gênantes.

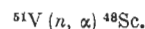
Le dosage du Ti par la réaction: $^{46}\text{Ti} (n, p) ^{46}\text{Sc}$ (voir spectre γ , fig. 3) sera perturbé par la réaction parasite: $^{43}\text{Sc} (n, \gamma) ^{46}\text{Sc}$.

Les réactions utilisables sont donc:



2.1.1.1. — Réaction $^{48}\text{Ti} (n, p) ^{48}\text{Sc}$ (6) (7) (voir spectre γ fig. 1).

Une interférence importante est due au vanadium:



Pour une même quantité de Ti et de V irradiés, l'activité du ^{48}Sc provenant du V est environ 50 % de celle du ^{48}Sc provenant du Ti. Pour exploiter cette réaction il faut donc connaître très précisément la teneur en V.

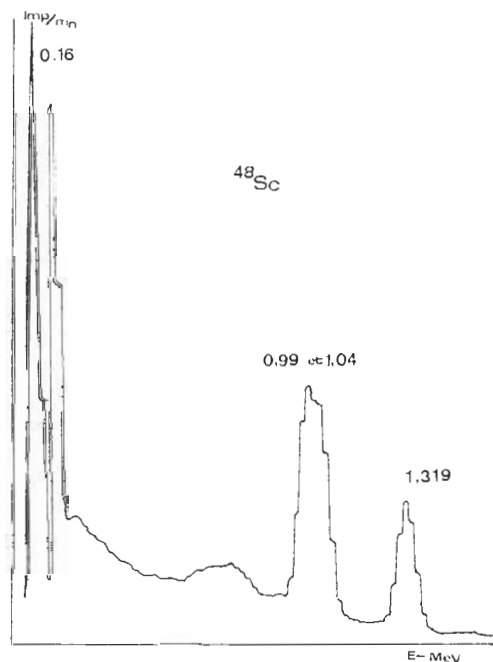


Fig. 1. — Spectre du ^{48}Sc .

(*) Stagiaire Iranien.

(**) Ingénieur au Service Physico Chimie Appliquée CEA CEN SACLAY.

TABLEAU I

Réactions nucléaires sur le titane et les éléments interférants.

Isotope stable	Abondance isotopique %	Réaction nucléaire	Section efficace	Radio-nucléide	Période	Rayonnement énergie en MeV
⁴⁵ Sc	100	(n, γ)	23 b	⁴⁶ Sc	85 j	β ⁻ 0,36 γ { 0,89 1,12
⁴⁶ Ti	8	(n, p)	4,1 mb			
⁴⁷ Ti	7,4	(n, p)	0,21 mb (4) 20,4 mb (5)			β ⁻ 0,44 0,60
⁵⁰ V	0,25	(n, α)		⁴⁷ Sc	3,4 j	γ 0,155
⁴⁶ Ca	0,003 3	(n, γ) décol. β ⁻	0,3 b			
⁴⁸ Ti	73,8	(n, p)	0,077 mb (4) 0,28 mb (5)	⁴⁸ Sc	44 h	β ⁻ 0,24 γ { 1,32 1,04 0,99
⁵¹ V	99,75	(n, α)				
⁴⁹ Ti	5,5	(n, p)		⁴⁹ Sc	57 mn	β ⁻ 2,00 pas de γ
⁴⁸ Ca	0,18	(n, γ) → ⁴⁸ Sc	1,1 b			
⁵⁰ Ti	5,3	(n, p)		⁵⁰ Sc	1,7 mn	β ⁻ 3,50 γ 1,66 1,20
⁵⁰ Ti	5,3	(n, γ)	0,14 b	⁵¹ Ti	5,8 mn	β ⁻ 2,1 1,5 γ 0,32 0,93 0,61

2.1.1.2. — Réaction ⁴⁷Ti (n, p) ⁴⁷Sc (6) (7) (voir spectre γ fig. 2).

Les interférences peuvent être dues au V et au Ca.

- 1) ⁵⁰V (n, α) ⁴⁷Sc β⁻
- 2) ⁴⁶Ca (n, γ) ⁴⁷Ca → ⁴⁷Sc

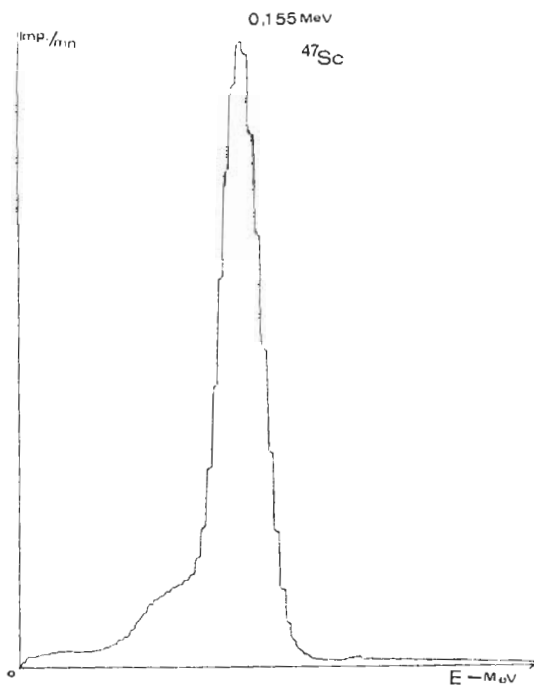


Fig. 2. — Spectre du ⁴⁷Sc.

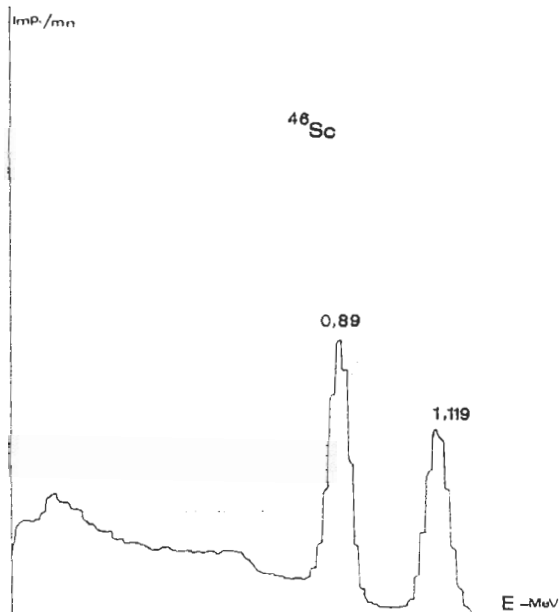


Fig. 3. — Spectre du ⁴⁶Sc.

La réaction 1) peut être négligée car ⁵⁰V a une abondance isotopique très faible: 0,25 %. Par irradiation dans un flux de $5 \cdot 10^{13} \text{ n}_{\text{th}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($6 \cdot 10^{11} \text{ n}_{\text{r}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) l'activité en ⁴⁷Sc est de 10 coups/mn/mg de V. La réaction 2) n'est pas gênante car ⁴⁶Ca a une abondance isotopique de 0,0033 % avec $\sigma = 0,3 \text{ b}$.

Les risques de cette interférence seront complètement éliminés en irradiant derrière Cd.

TABLEAU II

Réactions nucléaires sur le Pb.

Isotope stable	Abondance isotopique %	Réaction	Section efficace	Radio-élément	Période	Rayonnement énergie en MeV
²⁰⁴ Pb	1,48	(n, 2n)	0,53 mb	²⁰³ Pb	52 h	K(ce) 0,073
²⁰⁴ Pb	1,48	(n, n)	22 mb	²⁰⁴ Pb	67 mn	I.T. 0,9
²⁰⁸ Pb	52,3	(n, γ)	0,45 mb	²⁰⁹ Pb	3,3 h	pas de γ. β- 0,65

2.1.1.3. — ⁴⁸Ti (p, n) ⁴⁸V.⁴⁸V : émetteur β⁺ et γ : 0,99 — 1,2 MeV.

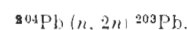
Période : 16 jours.

Cette réaction nécessite l'irradiation par des protons d'énergie voisine de 16 MeV en cyclotron. La limite de dosage est de l'ordre de 10⁻³ ppm pour 2 h d'irradiation à 10 μA/cm² et de 1 à 2.10⁻⁵ ppm pour 268 h d'irradiation dans les mêmes conditions (8).

Cette réaction nucléaire est de loin celle donnant les plus grandes possibilités au point de vue de la sensibilité. Malheureusement, les difficultés d'accès aux cyclotrons ne nous ont pas permis d'exploiter cette réaction dans le présent travail.

2.1.2. — Plomb, voir tableau II.

La réaction ²⁰³Pb (n, γ) ²⁰⁹Pb a un σ très faible pour une réaction n, γ : 0,45 mb. D'autre part, le ²⁰⁹Pb est émetteur β⁻ pur, ce qui exige une très grande pureté radiochimique pour le radioélément. La seule réaction utilisable est donc :



Les réactions nucléaires utilisables pour le dosage du Ti et du Pb étant des réactions provoquées par les neutrons rapides (n, p ou n, 2n) il est nécessaire d'éviter la formation des réactions n, γ sur les autres impuretés des métaux étudiés, ainsi que sur les matrices. La méthode la plus

TABLEAU III

Caractéristiques des réacteurs nucléaires utilisés.

Réacteur	Combustible	Puissance	Modérateur	Flux n.cm ⁻¹ .sec ⁻¹ max.	
				n. th.	n. rap.
EL 3	U enr. 1,35 %	15 MW	D ₂ O	1.10 ¹⁴	4.10 ¹³
Osiris	U enr. 90 %	50 MW	H ₂ O	1-2.10 ¹⁴	2-3.10 ¹³
Triton	U enr. 20 %	1,2 MW	H ₂ O	5.10 ¹³	10 ¹³

TABLEAU IV

Conditions d'irradiations.

Réacteur	Temps d'irradiation en heure	Flux de n. n.cm ⁻² .sec ⁻¹		Réaction nucléaire	Sensibilité en coups/mn/mg	MeV énergie du pic photoélectrique
		n. Th.	n. Rap.			
EL 3	168 h	1,8.10 ¹³	1,5.10 ¹⁰	⁴⁷ Ti (n, p) ⁴⁷ Sc	1,55.10 ⁴	0,155
				⁴⁸ Ti (n, p) ⁴⁸ Sc	2,1.10 ³	1,32
Triton	168 h	3.10 ¹³	4,5.10 ¹²	⁴⁷ Ti (n, p) ⁴⁷ Sc	6,25.10 ⁵	0,155
				⁴⁸ Ti (n, p) ⁴⁸ Sc	4,1.10 ⁴	1,32
				⁵¹ V (n, α) ⁴⁸ Sc	1,8.10 ⁴	1,32
				⁴⁷ Ti (n, p) ⁴⁷ Sc	8,35.10 ⁵	0,155
Triton	168 h	4.10 ¹³	6.10 ¹²	⁴⁸ Ti (n, p) ⁴⁸ Sc	7,5.10 ⁴	1,32
				⁵⁰ V (n, α) ⁴⁷ Sc	40	0,155
				⁴⁷ Ti (n, p) ⁴⁷ Sc	1,2.10 ⁶	0,155
Osiris	72 h	10 ¹⁴	1,39.10 ¹³	⁵⁰ V (n, α) ⁴⁷ Sc	13	0,155
				⁴⁸ Ti (n, p) ⁴⁸ Sc	1,05.10 ⁵	1,32
				⁵¹ V (n, α) ⁴⁸ Sc	2,4.10 ⁴	1,32
				⁴⁷ Ti (n, p) ⁴⁷ Sc	2,3.10 ⁶	0,155
Osiris	168 h	1,2.10 ¹⁴	1,46.10 ¹³	⁴⁸ Ti (n, p) ⁴⁸ Sc	1,8.10 ⁵	1,32

simple consiste à irradier derrière écran de Cd qui arrête complètement les neutrons thermiques. Le schéma du conteneur de Cd utilisé pour les irradiations est donné dans la figure 5.

III. — Irradiations.

Les irradiations ont été réalisées dans les réacteurs EL 3, Osiris et Triton dont les caractéristiques sont données dans les tableaux III et IV (page précédente).

Les conditions d'irradiation pour le dosage du Ti sont données dans le tableau IV. 24 h après la sortie de pile, les comptages sont effectués, après séparations chimiques, à l'aide d'un sélecteur multicanal (400 cx) muni d'une sonde INa (Ti) 75 × 100 mm.

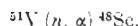
IV. — Sensibilités.

4.1. — Titane.

Par la réaction $^{47}\text{Ti} (n, p) ^{47}\text{Sc}$.

Dans Osiris, pour 168 h d'irradiation à $\phi_{\text{th}} 1,2 \cdot 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\phi_r \sim 1,4 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, l'activité mesurée sur le pic de 155 keV du ^{47}Sc est de $2,3 \cdot 10^3 \text{ cpm}/\mu\text{g}$. On peut donc espérer doser $10^{-2} \mu\text{g}$ (23 cpm) en l'absence d'interférences.

Par la réaction $^{48}\text{Ti} (n, p) ^{48}\text{Sc}$, il doit être possible de doser $10^{-1} \mu\text{g}$ de titane, mais il faut tenir compte de la réaction parasite :



4.2. — Plomb.

Dans les mêmes conditions d'irradiation que pour le Ti, l'activité mesurée sur le pic de 73 KeV est de $1,5 \cdot 10^2 \text{ cpm}/\mu\text{g}$ (voir spectre γ , fig. 4). La limite de

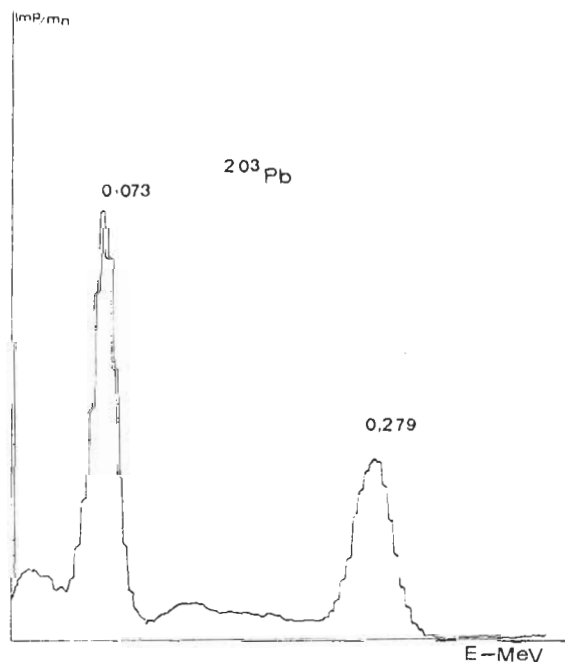


Fig. 4. — Spectre du ^{203}Pb .

dosage est d'environ 5 ppm. Cette sensibilité est incompatible avec les teneurs en Pb dans Al et Fe de zone fondue ($< 1 \text{ ppm}$). Cette méthode ne pourra donc être exploitée que pour des métaux commerciaux.

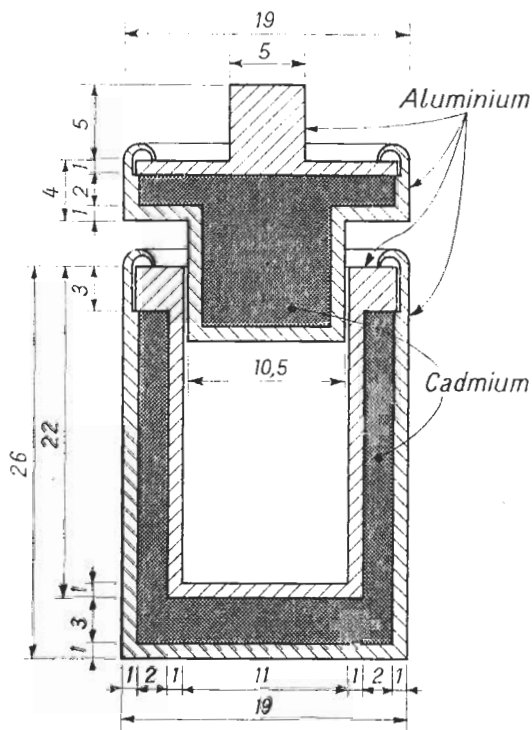
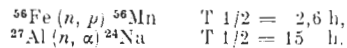


Fig. 5. — Schéma du conteneur pour irradiation sous cadmium (cotes en mm).

V. — Détermination du Ti dans Fe et Al.

5.1. — Préparation des échantillons.

1 à 2 g de fer ou d'aluminium sont irradiés sous forme de feuilles minces, en présence d'un étalon de titane (3 à 5 mg feuille métallique). L'échantillon et l'étalon enrobés dans une petite feuille d'aluminium très pur sont conditionnés dans un conteneur de cadmium. L'irradiation est effectuée dans un canal hydraulique du réacteur Osiris pendant environ 72 h dans un flux moyen de $4 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\sim 10^{14} \text{ n}_{\text{th}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Après irradiation les échantillons sont séparés des conteneurs dans une enceinte blindée. On attend ensuite 24 h avant les traitements pour atténuer les activités parasites dues aux matrices :

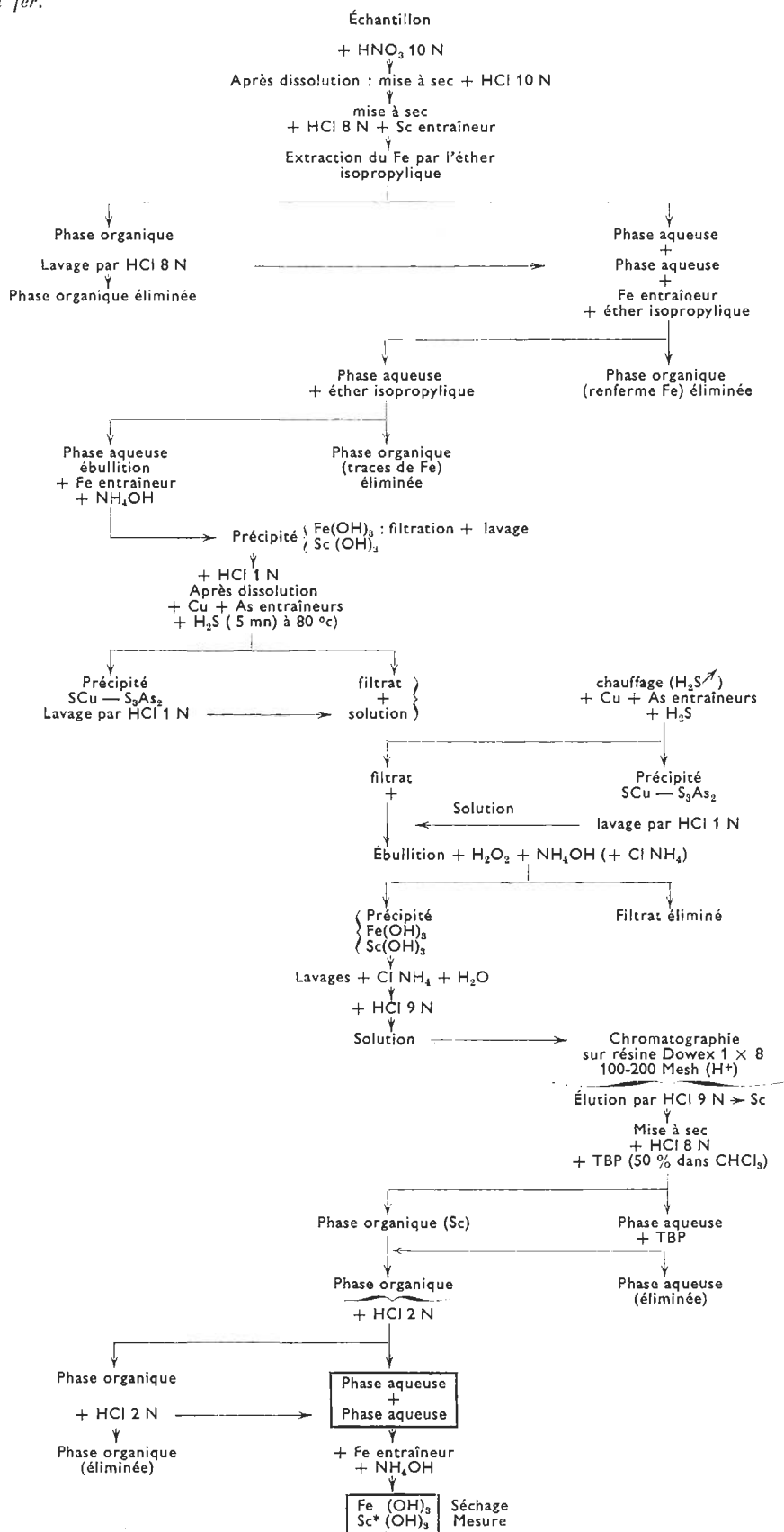


5.2. — Séparations chimiques.

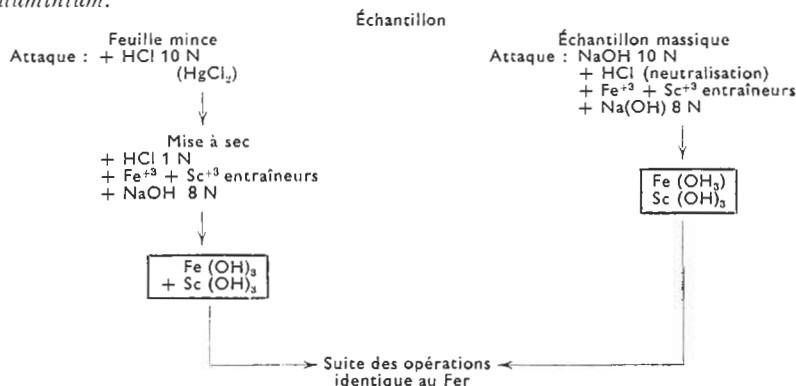
Après irradiation un décapage superficiel élimine les impuretés de surface. Dans le cas du fer on fait une attaque par HCl 6N pendant 5 mn, suivie d'un lavage à l'eau. Pour l'aluminium, le décapage est réalisé à l'aide d'une solution de Na (OH) 5N.

Dans les deux cas les échantillons sont traités ensuite par HNO₃ dilué, puis par l'eau. Après séchage les échantillons sont pesés.

5.2.1. — Cas du fer.



5.2.2. — Cas de l'aluminium.



5.2.3. — Fer.

L'échantillon de fer est attaqué par 2 fois 10 ml de HNO₃ 10 N. Après attaque, on amène à sec et reprend par deux fois 10 ml HCl 10 N. La solution est amenée à sec et l'on reprend par 30 ml HCl 8 N en présence de 2 mg de Sc entraîneur.

Fe est extrait ensuite par l'éther isopropylique (50 ml). La phase organique est lavée par 10 ml HCl 8 N. Aux phases aqueuses réunies on ajoute 30 mg de fer et le cycle d'extraction et de lavage est répété deux fois.

A la solution restante, après l'extraction du fer, on ajoute 10 mg de fer entraîneur. Les hydroxydes de fer et de scandium sont précipités par NH₄OH à l'ébullition. Après lavage (ClNH₄ et H₂O), le précipité est mis en solution par HCl 1 N. 10 mg de cuivre et 10 mg d'arsenic entraîneurs sont ajoutés et l'on précipite les sulfures de cuivre et d'arsenic par H₂S à 80 °C. Après filtration et lavage des sulfures (HCl 1 N), H₂S est chassé et l'opération de précipitation des sulfures est répétée. Le filtrat porté à l'ébullition (15 mn) est additionné de quelques gouttes de H₂O₂ et les hydroxydes de fer et scandium sont de nouveau précipités par NH₄OH en présence de ClNH₄.

Le précipité filtré et lavé est remis en solution par 20 ml de HCl 9 N.

Chromatographie sur résine échangeuse d'ions :

Résine anionique Dowex 1 × 8—100-200 Mesh, forme H⁺
Colonne : section 1 cm², hauteur 25 cm.

La solution finale de l'étape précédente est versée sur le sommet de la colonne. L'élution (2 gouttes/s) est réalisée par 125 ml de HCl 9 N. Les éléments : Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Co²⁺, Ga³⁺, Pa⁵⁺, Fe³⁺, U⁶⁺, Mo⁶⁺, In³⁺ et Zn²⁺ sont fixés et le scandium est élué quantitativement (9).

Extraction par le tributylphosphate (TBP) :

L'éluat de la séparation chromatographique est amené à sec et repris par 20 ml. HCl 8 N. L'extraction du scandium est réalisée par 50 ml de TBP (dilué à 50 % dans CHCl₃) (10, 11). Après 15 mn d'agitation la phase organique est séparée. La phase aqueuse est soumise à une seconde extraction par le TBP. Les fractions organiques réunies sont lavées, le scandium est extrait par deux fois 50 ml de HCl 2 N.

Finalement, le scandium est coprecipité sous forme d'hydroxyde avec 10 mg de fer entraîneur. Le précipité est mesuré après séchage.

5.2.4. — Aluminium.

Si l'échantillon irradié est une feuille mince, on peut opérer une attaque chlorhydrique (voir schéma). Cependant, dans la plupart des cas, une attaque alcaline par la soude est plus rapide. Elle s'effectue par 20 ml. de Na (OH) 10 M. Après complète dissolution de l'échantillon, la solution est neutralisée par HCl. 30 mg de Fe³⁺ et 2 mg de Sc³⁺ entraîneurs sont ajoutés. Fe et Sc sont précipités sous forme

d'hydroxydes par Na (OH) 8 N. La séparation est ensuite identique à celle utilisée dans le cas du fer.

Étalon.

L'étalon de titane métallique irradié est découpé par HCl 6 N, HNO₃ dilué et Na (OH) 5 N, lavé, séché et pesé. La mise en solution est réalisée, soit par HCl 10 N, soit par H₂SO₄ dilué. Après dissolution, on volume à 100 ml. 5 ml sont prélevés auxquels on ajoute 2 mg de Sc³⁺ et 30 mg de Fe³⁺ entraîneurs.

Les hydroxydes de Fe et de Sc sont précipités par NH₄OH (en présence de ClNH₄). Le précipité filtré est remis en solution par HCl 8 N. La suite des purifications est la même que pour les échantillons :

précipitation des sulfures par H₂S, chromatographie, extraction par TBP.

Les activités des précipités provenant des échantillons et des étalons sont comparées par spectrométrie γ.

Le rendement chimique de séparation est voisin de 80 %. Dans le cas où l'étalon subit le même cycle de purifications que l'échantillon on ne tient pas compte de ce facteur de rendement.

Les mesures sont faites par détermination quantitative (par spectrométrie γ) de l'intensité du pic photoélectrique de 155 keV du ⁴⁷Sc.

La masse de titane dans l'échantillon est donnée par la formule :

$$\text{Masse de titane dans l'échantillon} = \frac{\text{Masse de Ti dans l'étalon} \times \text{Activité } ^{47}\text{Sc de l'étalon}}{\text{Activité } ^{47}\text{Sc échantillon}}$$

VI. — Résultats.

Voir tableaux V, VI et VII.

TABLEAU V

Résultats des dosages de titane dans différents échantillons de fer.

Échantillon de fer	Produit par la méthode	Teneur en Ti ppm 1 ^{er} essai	Teneur en Ti ppm 2 ^e essai
424 BC	Échange d'ion puis d'électrolyse	4,6 ± 0,5	
310 BC	—	3,85 ± 0,40	
424 AB	—	2,27 ± 0,20	
OKIA	1 ^{re} électrolyse	0,60 ± 0,06	0,64 ± 0,06
OH	Fer industriel	0,62 ± 0,06	0,69 ± 0,07
MJ 6	Zone fondue queue de B	0,73 ± 0,07	0,69 ± 0,07
Fe (Battel)	Zone fondue queue de B	1,2 ± 0,1	1,45 ± 0,15

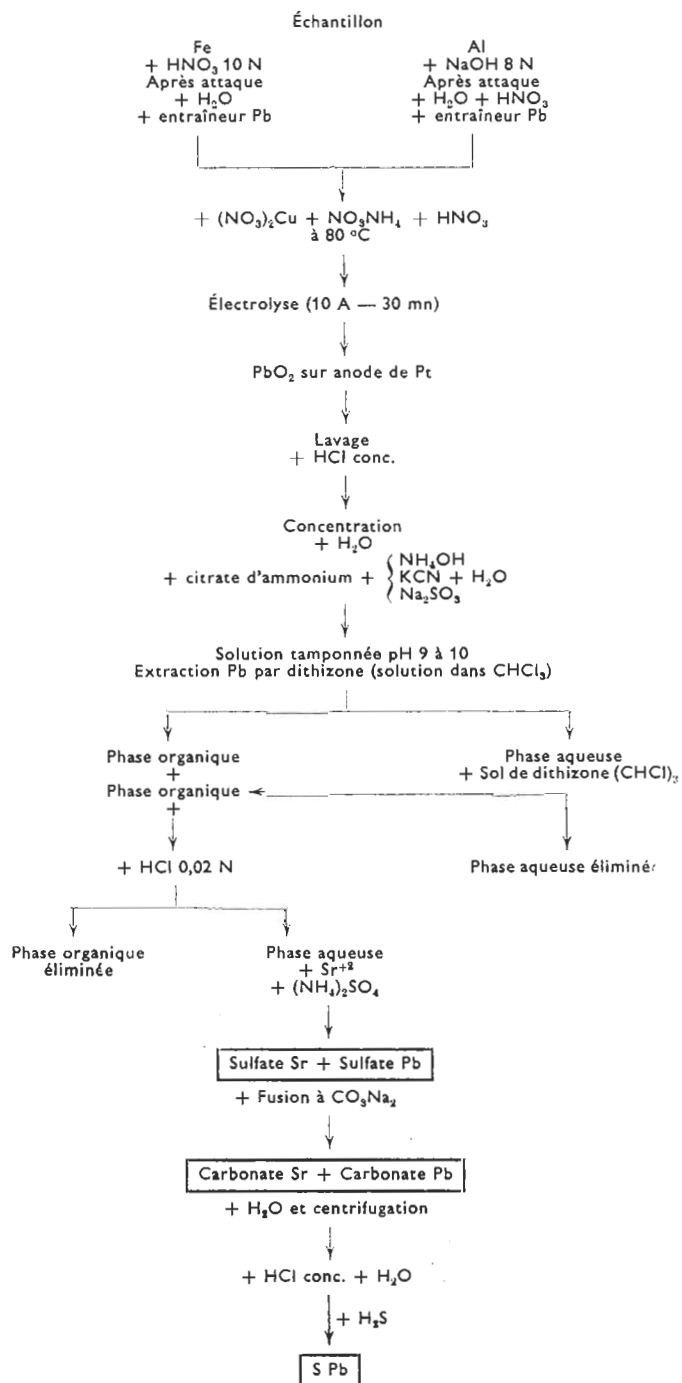


TABLEAU VI

Résultat des dosages de titane
dans différents échantillons de fer purifiés par zone fondue.

Échantillon de fer	Produit par la méthode	Teneur en Ti	Teneur en Ti
		ppm 1 ^{er} essai	ppm 2 ^e essai
JS 5	Zone fondue	0,17 ± 0,02	0,16 ± 0,02
JF 5 n° 17 . . .	Zone fondue	0,19 ± 0,02	—
Fe (IE-2 Fe) . .	Zone fondue milieu de B	0,010 ± 0,001	0,010 ± 0,001

TABLEAU VII

Résultats des dosages de titane
dans différents échantillons d'aluminium.

Échantillon d'Aluminium	Produit par la méthode	Teneur en Ti	Teneur en Ti
		ppm 1 ^{er} essai	ppm 2 ^e essai
Al 99,7	1 ^{re} électrolyse	0,17 ± 0,02	0,17 ± 0,02
Al Tête de barreau	Zone fondue Double électrolyse sélectionné	2,03 ± 0,02	—
Al Super 62		0,010 ± 0,001	0,010 ± 0,001
Al 99,99	Double électrolyse	0,010 ± 0,001	0,010 ± 0,001

VII. — Détermination du plomb dans fer et aluminium.

1 à 2 g de Fe ou d'Al sont irradiés en présence d'un étalon de Pb métallique (quelques milligrammes) sous écran de cadmium dans un flux d'environ $4 \cdot 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (environ $10^{14} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pendant 72 h.

Après irradiation, échantillon et étalon sont décapés comme dans le cas du dosage du titane.

7.1. — Mise en solution.

7.1.1. — Fer.

L'échantillon est attaqué par deux fois 10 ml de HNO_3 10 N en chauffant doucement. On amène à sec et reprend par l'eau en présence de 10 à 20 mg de Pb entraîneur.

7.1.2. — Aluminium.

Mise en solution de l'échantillon par 10 à 20 ml de Na OH 8 N. Après avoir ajouté 200 ml d'eau et neutralisé par HNO_3 , 10 à 20 mg de Pb entraîneurs sont ajoutés.

7.2. — Schéma de séparation du plomb (voir page précédente).

7.2.1. — Dépôt anodique de Pb.

Après la mise en solution de l'échantillon, Pb est séparé sous forme de PbO_2 par électrolyse à 80 °C (12) (Intensité 10 A, 30 mn). Auparavant on avait ajouté 1 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 20 g de NH_4NO_3 , 25 ml de HNO_3 conc., et dilué à 300 ml PbO_2 se dépose sur l'anode de platine qui est lavée ensuite. PbO_2 est dissous par 5 ml de HCl conc. On amène presque à sec et reprend par l'eau.

7.2.2. — Extraction de Pb par la dithione (10, 13, 14).

La solution précédente est traitée par 20 ml de citrate d'ammonium à 10 %, puis 75 ml. du mélange suivant: 350 ml NH_4OH conc. + 30 ml. Solution de KCN à 10 % + 1,5 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$: q.s.p./l. Dans ces conditions la solution est tamponnée (pH 9 à 10).

L'extraction est réalisée par environ 50 ml d'une solution à 0,25 % de dithione dans le chloroforme. La phase aqueuse est extraite une seconde fois. Pb est réextrait de la phase organique par 50 ml de HCl 0,02 N.

7.2.3. — Transformations en sulfure de Pb (12, 15).

Le sulfure de Pb est précipité de la solution précédente par un excès de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en présence de Sr^{+2} . Le sulfate de Pb est transformé en carbonate par fusion alcaline avec CO_3Na_2 . Après reprise par l'eau et lavage de l'insoluble, le résidu est dissous par 2 ml de HCl conc. et dilué (Sol. 0,5 N).

Pb est finalement précipité sous forme de sulfure par passage de H_2S dans la solution portée à 80 °C. Le précipité est lavé, filtré, séché et compté sur sélecteur multicanal.

Le rendement de séparation est de l'ordre de 65-70 %. L'étalon est soumis au même cycle de purification. La sensibilité est de l'ordre 5 µg de Pb.

7.3. — Résultats.

Dans les échantillons de fer ou d'aluminium de zone fondue, le plomb n'est pas déterminable par cette méthode. Par contre dans un acier industriel (n° 271, Mild Steel) on a déterminé 20 ppm de plomb avec une précision d'environ 10 %.

VIII. — Conclusion.

La sensibilité pour le dosage du titane en utilisant la réaction $^{47}\text{Ti} (n, p) ^{47}\text{Sc}$ est de l'ordre de 10^{-8} g. Dans les échantillons de fer industriel, la quantité de titane est de l'ordre du ppm (10^{-6}) tandis que dans les échantillons purifiés par zone fondue, la quantité de titane varie selon la position du prélèvement d'environ 0,2 à < 0,01 ppm.

Dans l'aluminium les teneurs varient entre < 0,01 et 2 ppm. Les analyses, faites en double sur le même échantillon, montrent une bonne reproductibilité des résultats. Pour le dosage du plomb par radioactivation on peut utiliser la réaction $^{204}\text{Pb} (n, 2n) ^{203}\text{Pb}$ avec une sensibilité de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ g. Cette méthode n'est donc utilisable que dans le cas d'analyse d'échantillons industriels. Dans les métaux de haute pureté les teneurs en plomb sont trop faibles pour être dosables par activation neutronique. Le dosage du titane et du plomb par activation neutronique a été rendu possible en utilisant des réactions nucléaires faisant appel à des neutrons rapides et en utilisant un réacteur à haut flux.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ph. ALBERT, Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté. Colloque International du CNRS., Paris, 1960, pp. 11-43.
- (2) O. DIMITROV, *Nucleus*, 1967, n° 8, vol. 4, 357.
- (3) G. REVEL et Ph. ALBERT, *Colloque sur la fusion de zone*, Kernforschungs, Zentrum, 1963, p. 181; — G. REVEL, *Thèse*, Paris, Juin 1965.
- (4) D. M. KEMP et A. A. SMALES, *Anal. Chim. Acta*, 1960, **23**, 410.
- (5) T. ATHAYALE et H. B. DESI, *Analyt.*, 1966, **91**, 638.
- (6) A. BROOKSBANK, *Anal. Chem.*, 1958, **30**, 1785.
- (7) C. E. MELLISH, S. A. PAYNE et R. L. OTLET, *Unesco Int.*

Conf. on Radioisotopes in *Scientific Research*. Paris, 1957. Vol. 1, p. 35-48.

(8) M. SCHWEIKERT et Ph. ALBERT, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, **262**, Série C, 87.

(9) K. A. KRAUS et F. NELSON, *Symposium on ion exchange*, A.S.T.M., Spec. Tech. Public. 1956, **195**, 27.

(10) G. H. MORRISON et H. FREISER, *Solvent extraction in analytical chemistry*. John Wiley and Sons, New York, 1957.

(11) E. F. PEPPARD, G. W. MASON et J. L. MAIER, *J. inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **3**, 245.

(12) G. CHARLOT, *Analyse quantitative minérale* (5^e édition), Masson et Cie, Paris, 1966.

(13) E. B. SANDELL, *Colorimetric determination of traces of metals*, 3rd. Ed. Interscience Publishers Inc., New York, 1959, p. 557.

(14) W. M. GIBSON, *The radiochemistry of lead*, NAS-NS, 1961, 3040.

(15) G. W. REED, K. KIGOSHI et A. TURKEWICH, 2nd United Nations International Conference on the peaceful uses of Atomic Energy, Geneve, 1958, Paper A/col. 15/P 953.