

# Dosage de Au, Ir, Os, Pd, Pt, Ru, dans les métaux de haute pureté par activation neutronique

A. A. SAMADI et M. FEDOROFF

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

## SUMMARY

Determination of Au, Ir, Os, Pd, Pt, Ru in high-purity metals by neutron activation

The purpose of this study was a better knowledge of high-purity metals by determining the platinum group elements in them. This determination was achieved by thermal neutron activation, chemical separations and radioactivity measurements by  $\gamma$  spectrometry.

In order to develop chemical separations, some studies on the distillation and ion exchange of platinum group elements were performed. The fixation of these elements on an anion exchange resin in a nitrite medium was studied more particularly. This method enables a fully quantitative fixation which was not possible in the previously studied media.

A chemical separations procedure was thus achieved. One part of the dissolved sample is submitted to distillation and flowing through an anion exchange resin in nitrite medium at pH 6 in order to determine Os and Ru. Another part is allowed to flow through a cation exchange resin in a HCl 0.1 N - ethanol 90 % solution and then through an anion exchange resin in a nitrite solution in order to determine Au, Ir, Pd and Pt. Due to the simplicity of this procedure from 4 to 6 samples can be analysed in a day. The method was applied to metals as different as Al, Mg, Ti, Cu, Ni and Fe. The detection limits in our irradiation conditions varied from  $10^{-12}$  g for Ir to  $10^{-8}$  g for Pd.

## INTRODUCTION

L'étude des métaux de très haute pureté permet de mieux connaître les propriétés fondamentales des éléments. Elle aboutit aussi à une meilleure compréhension des propriétés des métaux et alliages industriels. Des méthodes d'élimination des éléments étrangers, telles que l'échange d'ions, l'électrolyse, la fusion de zone sont utilisées pour obtenir ces métaux de grande pureté [1]. Ces méthodes, qu'il est souvent utile d'associer, permettent l'élimination d'impuretés jusqu'à des teneurs de l'ordre de  $10^{-6}$  et  $10^{-12}$ .

Le contrôle de la pureté peut être fait par la mesure de propriétés physiques comme la résistivité électrique à basse température. Toutefois les impuretés ont une influence variable sur ces propriétés et seule l'analyse permet de caractériser réellement la pureté atteinte.

## RÉSUMÉ

Cette étude a pour but de compléter la connaissance des métaux de haute pureté en y dosant les éléments de la mine du platine. Ce dosage est réalisé par activation dans les neutrons thermiques, séparation chimique et mesure de la radioactivité par spectrométrie gamma.

Pour mettre au point les séparations chimiques un certain nombre d'études sur la distillation et l'échange d'ions des éléments de la mine du platine ont été réalisées. L'étude la plus importante porte sur la fixation de ces éléments sur une résine échangeuse d'anions en milieu nitrite. Il a été ainsi possible de réaliser une fixation quantitative, ce qui n'était pas le cas dans les milieux étudiés jusqu'à présent.

Une procédure de séparations chimiques a ainsi été établie. Une fraction de l'échantillon dissous est soumise à une distillation puis à un passage sur résine échangeuse d'anions en milieu nitrite à pH 6 ce qui permet de doser Os et Ru. Une autre fraction est passée sur une colonne de résine échangeuse de cations en milieu HCl 0,1 N - éthanol 90 %, puis sur une résine échangeuse d'anions en milieu nitrite ce qui permet de doser Au, Ir, Pd et Pt. La simplicité de cette procédure permet de traiter 4 à 6 échantillons en une journée. Cette méthode a été appliquée à des métaux aussi différents que Al, Mg, Ti, Cu, Ni, Fe. Les limites de détection atteintes dans nos conditions d'irradiation varient entre  $10^{-12}$  g pour l'iridium à  $10^{-8}$  g pour le palladium.

Pour connaître aussi complètement que possible la teneur en impuretés d'un métal très pur il est toujours souhaitable de faire appel à plusieurs méthodes d'analyse, telles que la spectrométrie d'émission, la spectrométrie de masse, la spectroscopie ou l'analyse par activation. Pour parvenir à détecter avec une très grande sensibilité une teneur en impuretés comprise entre  $10^{-9}$  et  $10^{-13}$  g/g, l'analyse par activation reste la méthode la plus efficace.

L'avantage essentiel de l'analyse par activation est d'être, malgré sa grande sensibilité, à l'abri des risques de pollution. Les impuretés provenant du milieu ambiant n'interviennent pas dans le dosage puisque les mesures ne portent que sur les radioisotopes créés au cours de l'irradiation.

Les méthodes d'analyse systématique par activation neutronique mises au point depuis de nombreuses années dans le laboratoire d'analyse par activation du C. E. C. M. de Vitry permettent de doser un grand

nombre d'éléments sur un seul prélèvement [2], [3], [4], [5]. Cependant, les analyses systématiques sur une seule prise d'essais ne permettent pas de déterminer toutes les impuretés dont la présence dans le métal est *a priori* possible. C'est notamment le cas des éléments conduisant après irradiation neutronique à des radioisotopes de période trop courte ou difficiles à détecter par spectrométrie gamma. C'est aussi le cas des éléments de la mine du platine. Jusqu'alors le dosage de ces éléments n'avait pas été abordé 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 semblait faible.

Nous avons d'abord étudié les possibilités de dosage des éléments de la mine du platine par activation neutronique sans séparation chimique. Nous avons montré qu'il était possible de doser l'osmium, le ruthénium et l'iridium dans des métaux de haute pureté donnant après irradiation une faible radioactivité de longue période : Cu, V, Pb, Mg, Al et Ni [6]. Pour analyser d'autres métaux et pouvoir doser tous les éléments de la mine du platine des séparations chimiques sont nécessaires préalablement aux mesures des radioactivités.

Les propriétés chimiques des éléments de la mine du platine présentent de nombreuses particularités, notamment à cause de leur faible électro-positivité. Comme nous l'avons montré dans deux précédents articles [7], [8] ces propriétés particulières peuvent conduire à de nombreuses causes d'erreur. Nous avons appliqué dans le présent travail les conditions qui permettent d'éviter ces erreurs.

La première partie de ce travail est consacrée au choix des meilleures conditions d'irradiation et de mesure de la radioactivité. Nous aborderons ensuite la préparation des étalons. La partie la plus importante de ce travail sera consacrée aux séparations chimiques. Une étude bibliographique approfondie nous a montré qu'il était intéressant de développer de nouvelles méthodes de séparation des éléments de la mine du platine. Nous avons voulu apporter des améliorations dans le sens de la simplicité et aboutir à des résultats plus quantitatifs. Nous décrirons ensuite les méthodes de séparation mises au point et leur application à divers métaux.

Bien que le dosage de l'or ait été déjà réalisé dans les métaux purifiés au C. E. C. M. de Vitry, il nous a paru nécessaire de connaître la teneur en or dans les métaux à analyser puisque d'une part le dosage du platine se fait par  $^{199}\text{Au}$  et que d'autre part l'or se trouve souvent parmi les éléments de la mine du platine. Pour ces raisons nous avons également dosé l'or au cours de nos analyses.

## 1. — DONNÉES NUCLÉAIRES

### 1.1. Réactions nucléaires sur les éléments à doser

Nous avons présenté dans le *tableau I* les principales réactions nucléaires dans les neutrons thermiques et

les caractéristiques des radioisotopes produits par les différents isotopes stables des éléments de la mine du platine. La sensibilité des réactions est exprimée en impulsions par minute et par microgramme. Elle a été déterminée expérimentalement par irradiation de quantités de 1 à 10  $\mu\text{g}$  d'éléments purs, pendant un temps donné dans le *tableau*, avec un débit de fluence de neutrons thermiques de  $7.10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les radioactivités de chaque radioisotope ont été mesurées sur un détecteur à semi-conducteur Ge-Li de 50  $\text{cm}^3$  de volume utile, de 2,3 keV de résolution pour 1332 keV, relié à un analyseur d'amplitude d'impulsions. Les mesures obtenues sur les différentes raies  $\gamma$  des radioisotopes après un temps de comptage de 10 à 100 minutes ont été calculées pour la fin de l'irradiation après correction de la décroissance.

Ces mesures nous ont permis de choisir les radioisotopes et les raies  $\gamma$  qui conduisent à la limite de détection la plus basse (*tableau I*). Dans le cadre de cette étude nous n'avons pas utilisé de radioisotopes de période de décroissance inférieure à quelques heures. Pour cette raison nous n'avons pas dosé le rhodium, qui conduit à un radioisotope de 4,4 minutes de période. D'autre part, des essais effectués par irradiation dans les neutrons rapides par la réaction  $^{103}\text{Rh}(n, 2n)^{102}\text{Rh}$  et dans les photons  $\gamma$  par la réaction  $^{103}\text{Rh}(\gamma, n)^{102}\text{Rh}$  n'ont pas conduit à des limites de détection inférieure à 1  $\mu\text{g/g}$  ce qui est insuffisant pour l'analyse des métaux de haute pureté.

### 1.2. Réactions nucléaires sur les métaux analysés

Dans le *tableau II* nous avons présenté les radioisotopes produits par la réaction  $(n, \gamma)$  sur les différents métaux à analyser. Nous les avons divisés en deux groupes :

Au premier groupe appartiennent les métaux dont la radioactivité devient négligeable après décroissance de quelques jours : Al, Mg, Cu, Pb, V et Ni. Le dosage sans séparation chimique des trois éléments Ir, Os et Ru qui produisent des radioisotopes de période supérieure à 15 jours est possible dans ces métaux lorsqu'ils sont suffisamment purs.

Au deuxième groupe appartient le fer et les métaux précédents lorsqu'ils contiennent des impuretés donnant des radioisotopes de longue période de décroissance. Une séparation chimique est alors nécessaire même pour doser Ir, Os et Ru.

Pour doser l'ensemble des éléments Au, Ir, Os, Pd, Pt et Ru il est nécessaire d'effectuer une séparation chimique quel que soit le métal analysé.

### 1.3. Possibilités d'interférence

#### 1.3.1. Réactions $(n, p)$ et $(n, \alpha)$

Les neutrons rapides, toujours présents dans les réacteurs nucléaires utilisés, peuvent provoquer des réactions  $(n, p)$  ou  $(n, \alpha)$  sur le métal analysé ou une de ses impuretés. Les métaux analysés ne conduisent pas à des isotopes des éléments de la mine du platine

TABLEAU I. — *Caractéristiques nucléaires des éléments de la mine du platine et de l'or pour la réaction (n, γ).* La radioactivité a été mesurée à l'aide d'un détecteur Ge(Li) de 50 cm<sup>3</sup> de volume et de 2,3 keV de résolution pour la raie 1 332 keV après irradiation dans un débit de fluence de neutrons thermiques de 7.10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

TABLE I. — *Nuclear characteristics of the platinum mine elements and gold for the reaction (n, γ).* The radioactivity has been measured with a Ge(Li) detector of 50 cm<sup>3</sup> of volume and 2.3 keV of resolution for the 1,332 keV line after irradiation in a flux of thermal neutrons of 7.10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Isotope naturel	Abondance isotopique [9]	Section efficace (barn) [10]	Radionucléide	Période [11]	Énergie γ keV (intensité absolue %) [11]	Radioactivité détectée : impulsions mn <sup>-1</sup> .μg <sup>-1</sup> (temps d'irradiation)
<sup>96</sup> Ru	5,51	0,27	<sup>97</sup> Ru	2,88 j	215 (91)	4,9 (1 h)
<sup>102</sup> Ru	31,61	1,3	<sup>103</sup> Ru	39,6 j	(*) 497 (89)	290 (72 h)
<sup>104</sup> Ru	18,58	0,47	<sup>105</sup> Ru	4,44 h	724 (44,5)	68,4 (1 h)
<sup>104</sup> Rh	100	11	<sup>104m</sup> Rh	4,4 mn	99 (2,6)	—
		139	<sup>104</sup> Rh	43 s	555 (2)	—
<sup>102</sup> Pd	0,96	4,8	<sup>103</sup> Pd	17 j	398 (0,078)	≤ 2,9 (72 h)
					358 (0,037)	2,16 (72 h)
<sup>105</sup> Pd	26,71	0,2	<sup>106m</sup> Pd	4,69 mn	189 (58)	—
		12	<sup>109</sup> Pd	13,47 h	(*) 88 (5)	4 000 (18 h)
<sup>110</sup> Pd	11,81	0,02	<sup>111m</sup> Pd	5,5 h	172 (32,4)	3,1 (1 h)
		0,04	<sup>111</sup> Pd	22 mn	580 (0,82)	≤ 2,6 (1 h)
<sup>184</sup> Os	0,018	3 000	<sup>185</sup> Os	94 j	646 (82)	280 (72 h)
					616 (99)	—
<sup>184</sup> Os	16,1	0,26 mb	<sup>190m</sup> Os	9,9 mn	503 (98)	—
					361 (94)	—
					186 (70)	—
					63 (47)	277 (1 h)
<sup>190</sup> Os	26,4	12	<sup>191m</sup> Os	13 h	63 (47)	277 (1 h)
		4	<sup>191</sup> Os	15 j	(*) 129,5 (33)	4 100 (72 h)
<sup>192</sup> Os	41	2	<sup>192</sup> Os	30 h	65 (4,7)	157,7 (1 h)
					139 (4)	37,9 (1 h)
					460 (4)	10,5 (1 h)
<sup>191</sup> Ir	37,3	610	<sup>192m</sup> Ir	1,42 mn	β <sup>-</sup>	—
		300	<sup>192</sup> Ir	74,2 j	(*) 468 (50,5)	41 000 (72 h)
		(*) 316,5 (86)			112 000 (72 h)	
		(*) 308 (30)			—	
<sup>193</sup> Ir	62,7	110	<sup>194</sup> Ir	19,15 h	(*) 296 (29)	40 000 (72 h)
					(*) 328,5 (13)	83 000 (18 h)
					(*) 293,6 (2,9)	—
					172 (3,5)	≤ 2 (18 h)
<sup>190</sup> Pt	0,0127	90	<sup>191</sup> Pt	3 j	360 (5,9)	≤ 2 (18 h)
					409 (7,8)	1,44 (18 h)
					539 (13,4)	28,8 (18 h)
					135 (0,13)	≤ 1,8 (18 h)
<sup>192</sup> Pt	0,78	2	<sup>193m</sup> Pt	4,3 j	129,7 (2,8)	6,8 (18 h)
<sup>194</sup> Pt	32,9	0,087	<sup>195m</sup> Pt	4,1 j	99 (11,1)	12,4 (18 h)
		0,06	<sup>197m</sup> Pt	86 mn	346 (11)	5,1 (1 h)
<sup>196</sup> Pt	25,3	0,9	<sup>197</sup> Pt	18 h	(*) 77 (20)	450 (18 h)
		0,03	<sup>199</sup> Pt	14,1 s	(*) 191 (5,7)	102 (18 h)
		4	<sup>199m</sup> Pt	31 mn	393 (86)	—
<sup>198</sup> Pt	7,21	4	<sup>199</sup> Pt	31 mn	542,7 (16,4)	—
					493,5 (6,2)	55,6 (1 h)
					317 (5,6)	76,5 (1 h)
<sup>197</sup> Au	100	98,8	<sup>199</sup> Au	3,15 j	(*) 158,4 (76,8)	430 (18 h)
					(*) 208,2 (16,6)	62 (18 h)
<sup>198</sup> Au	—	25 800	<sup>199</sup> Au	3,15 j	(*) 412 (95,5)	83 800 (18 h)
<sup>198</sup> Au	—	25 800	<sup>199</sup> Au	3,15 j	158,4 (76,8)	≤ 291 (18 h)
<sup>198</sup> Au	—	25 800	<sup>199</sup> Au	3,15 j	208,2 (16,6)	≤ 48 (18 h)

(\*) Raies γ utilisées pour le dosage.

TABLEAU II. — *Caractéristiques nucléaires des métaux à analyser pour la réaction (n, γ). La radioactivité induite a été calculée d'après les caractéristiques nucléaires pour un débit de fluence de neutrons thermiques de 7.10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> .s<sup>-1</sup>.*

TABLE II. — *Nuclear characteristics of analysed metals for the (n, γ) reaction. The induced radioactivity has been calculated from the nuclear characteristics for a flux of thermal neutrons of 7.10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> .s<sup>-1</sup>.*

Isotope naturel	Abondance isotopique % [9]	Section efficace en barn [10]	Radionucléide	Période [11]	Énergie γ en keV (intensité absolue %) [11]	Activité induite en μCi/g
<sup>26</sup> <sub>12</sub> Mg	11,17	0,034	<sup>27</sup> Mg	9,48 mn	843,7 (72) 1 014,4 (28)	0,433
<sup>27</sup> <sub>13</sub> Al	100	0,235	<sup>28</sup> Al	2,31 mn	1 778,8 (100)	26,8
<sup>51</sup> <sub>22</sub> V	99,76	18,2	<sup>52</sup> V	3,75 mn	1 434 (100)	2,07 × 10 <sup>3</sup>
<sup>50</sup> <sub>23</sub> Ti	5,34	0,14	<sup>51</sup> Ti	5,79 mn	320 (95) 928 (5) 846,6 (99)	0,85
<sup>55</sup> <sub>25</sub> Mn	100	13,3	<sup>56</sup> Mn	2,576 h	1 811 (30) 2 112,6 (15) 1 115,4 (15) 1 481,7 (25,4)	1,5 × 10 <sup>3</sup>
<sup>64</sup> <sub>28</sub> Ni	1,08	1,52	<sup>65</sup> Ni	2,544 h	1 039 (9)	1,87
<sup>65</sup> <sub>29</sub> Cu	30,91	2,3	<sup>66</sup> Cu	5,1 mn	511 (37)	0,81 × 10 <sup>2</sup>
<sup>63</sup> <sub>29</sub> Cu	69,09	4,51	<sup>64</sup> Cu	12,8 h	β <sup>-</sup> i <sup>7</sup> <sub>1</sub>	0,35 × 10 <sup>3</sup>
<sup>208</sup> <sub>82</sub> Pb	52,3	0,0006	<sup>209</sup> Pb	3,3 h	192 (2,8) 1 099,3 (56) 1 291,6 (44)	0,036
<sup>58</sup> <sub>26</sub> Fe	0,33	1,2	<sup>59</sup> <sub>26</sub> Fe	44,6 j		0,02058

par ces réactions. Les risques dus aux impuretés sont limités à cause des faibles concentrations de celles-ci.

### 1.3.2. Réactions de second ordre

Nous appelons réaction du second ordre une réaction nucléaire sur un isotope déjà produit par une réaction nucléaire. La quantité de radioisotopes produits par une réaction du second ordre est en général faible. Cependant, pour des réactions ayant une grande section efficace et pour des débits de fluence d'irradiation élevés, il est possible d'observer la production de radioisotopes par une réaction du second ordre. Si le radioisotope produit est le même que celui utilisé pour le dosage d'un élément, il se crée une interférence.

A partir de l'or les réactions <sup>197</sup>Au (n, γ) <sup>198</sup>Au (n, γ) <sup>199</sup>Au dont la section efficace est respectivement de 98,8 et 25 800 barns, produisent le radioisotope <sup>199</sup>Au qui est utilisé pour le dosage du platine par la réaction <sup>198</sup>Pt (n, γ) <sup>199</sup>Pt  $\xrightarrow[\text{T}_{1/2} = 31 \text{ mn}]{\beta^-}$  <sup>199</sup>Au. Dans certaines conditions nous ne pouvons négliger cette interférence. Nous avons calculé la teneur apparente en platine obtenue par mesure de la radioactivité de <sup>199</sup>Au.

### 1.4. Autoabsorption des neutrons

Par suite de la capture des neutrons par les noyaux de l'échantillon, le débit de fluence de neutrons thermiques sera atténué. Cet effet est important pour les matériaux à forte section efficace de capture. Il ne

dépasse pas 2 % dans le cas du cuivre qui est le plus défavorable, à condition de limiter l'épaisseur des échantillons à 1 ou 2 mm.

## 2. — PRÉPARATION DES ÉTALONS

La méthode d'étalonnage la plus précise consiste à comparer la radioactivité des éléments recherchés dans l'échantillon avec celle de quantités connues des mêmes éléments irradiés dans les mêmes conditions. Ces étalons sont souvent préparés par dépôt sur papier-filtre d'un volume connu d'une solution de l'élément à doser.

Comme nous l'avons dit dans un article précédent ce type d'étalon est difficile à réaliser et peut conduire à des erreurs importantes dans le cas des éléments de la mine du platine [8].

Dans une autre publication [12] nous avons décrit la préparation d'alliages à base d'aluminium contenant des teneurs connues en impuretés par fusion au four à plasma. Nous avons montré que cette méthode permet de préparer des alliages entre des éléments dont la température de fusion est très différente.

Pour augmenter la quantité d'alliage préparé, nous avons également utilisé la méthode de fusion avec lévitation [13]. Un alliage mère (2 à 3 g) est d'abord préparé par fusion au four à plasma. Il est ensuite soumis à une deuxième dilution dans de l'aluminium par fusion avec lévitation suivie d'une coulée dans un creuset de cuivre refroidi. Des masses d'alliage de 50 g ont pu ainsi être obtenues.

Ces alliages sont ensuite mis sous forme de fils à

TABLEAU III. — Résultats d'analyses par activation des alliages préparés par fusion au four à plasma et par lévitation. Les valeurs moyennes et les écarts-types ont été calculés d'après des dosages effectués sur 6 à 12 prélèvements pour chaque alliage.

TABLE III. — Analysis results by the activation of the alloys prepared by fusion in the plasma oven or by levitation. The average values and the standard deviations have been calculated from the determinations effected on 6 to 12 samples of each alloy.

Élément ajouté	Concentration prévue 10 <sup>-6</sup> g/g	Concentration obtenue 10 <sup>-6</sup> g/g	Écart relatif de la concentration prévue %	Écart-type relatif % (homogénéité)
Pd	42,0	40,9	- 2,8	1,9
Ru	41,2	41,1	- 0,17	2,4
Ir	1,01	1,01	0,5	2,4
Pt	50,8	51,8	2,0	6,2
Os	52,1	53,7	3,1	1,4

l'aide d'un laminoir à gorges. Des dosages par activation effectués sur des prélèvements permettent d'en déterminer l'homogénéité et la teneur moyenne (tableau III). C'est ce type d'étalon que nous avons systématiquement utilisé au cours de nos analyses.

### 3. — ÉTUDE DES SÉPARATIONS CHIMIQUES

Des revues bibliographiques sur les méthodes de séparation des éléments de la mine du platine ont déjà été faites [10] [14 à 17]. Dans un article précédent nous avons discuté des difficultés de séparation quantitative rencontrées avec les résines échangeuses d'anions dans les milieux acides halogénés [8]. Nous n'avons pas retenu ces méthodes.

Quelques auteurs ont tiré partie de la stabilité des complexes formés en solution aqueuse par les métaux de la mine du platine et les ions nitrites [18], [19]. Leur procédé consistait à précipiter un hydroxyde en milieu nitrite. Le précipité entraîne un grand nombre d'éléments alors que les platinoïdes restent en solution. Nous avons vérifié ce procédé à l'aide de traceurs radioactifs et nous avons constaté que 30 % des éléments de la mine étaient entraînés sur le précipité. Nous avons rejeté ce procédé. Par contre, nous avons pensé que l'existence de ces complexes permettrait une séparation quantitative en utilisant une résine échangeuse d'ions. Pour vérifier cette possibilité nous avons entrepris l'étude du partage des platinoïdes entre une résine échangeuse d'anions et une solution de nitrite en faisant varier les conditions de concentration et de pH.

Un autre procédé permet de séparer les platinoïdes d'un grand nombre d'éléments formant des cations en solution acide diluée. Il suffit de fixer ces derniers sur une résine échangeuse de cations [20 à 23]. Cette fixation est encore plus intense dans une solution contenant de l'éthanol [24], [25]. C'est l'une des méthodes que nous avons adoptées pour séparer les métaux de la mine du platine d'un grand nombre d'autres éléments.

En ce qui concerne la séparation du ruthénium et de l'osmium, nous pensons que la distillation reste la méthode la plus sûre. Étant donné que l'appareillage utilisé doit permettre de récupérer les pertes

d'osmium et du ruthénium par évaporation, il nous paraît plus simple de poursuivre cette évaporation jusqu'à la rendre quantitative. Dans un article précédent nous avons discuté des méthodes permettant une distillation quantitative de ces deux éléments [8].

#### 3.1. Mesure des coefficients de partage sur résine Dowex 1 X 8 forme NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Nous avons étudié l'influence de la concentration en ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et du pH sur la fixation des éléments de la mine du platine. Pour cela nous avons suivi la variation du coefficient de partage, défini comme le rapport entre la concentration de l'élément fixé dans la résine et la concentration en solution.

Sachant que les ions nitrites se décomposent dans les solutions dont le pH est inférieur à 5, nous avons déterminé le coefficient de partage des éléments de la mine du platine dans la gamme de pH 6 à 13.

##### 3.1.1. Mise en forme de la résine

Nous avons utilisé pour chaque série d'expériences 500 g de résine Dowex 1 X 8, de granulométrie 71-125 μm, initialement sous forme Cl<sup>-</sup>. La résine a été d'abord mise sous forme OH<sup>-</sup> par passage de NaOH 2 M. Le contrôle de l'élimination des ions Cl<sup>-</sup> a été effectué par précipitation du chlorure d'argent. Dans une deuxième étape la résine a été mise sous forme nitrite par passage de 5 litres de NaNO<sub>2</sub> 1 M. La résine a été ensuite lavée par de l'eau distillée, puis séchée à 40° C.

##### 3.1.2. Préparation des traceurs radioactifs

*Platine et palladium* : 50 mg de platine et 25 mg de palladium ont été irradiés pendant 30 minutes avec un débit de fluence de neutrons thermiques de 3.10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Après l'irradiation chaque échantillon a été mis en solution par de l'eau régale. La solution obtenue a été évaporée presque à sec et reprise par HNO<sub>3</sub> concentré qui a été porté à nouveau presque à sec. Le résidu a été traité par 25 cm<sup>3</sup> de solution NaNO<sub>2</sub> 1 M. La concentration du palladium et du platine dans la solution obtenue est de 10<sup>-2</sup> M.

**Iridium :** 1 cm<sup>3</sup> de solution IrCl<sub>4</sub> (5 mg Ir/cm<sup>3</sup>) dans un tube en polyéthylène scellé a été irradié pendant 5 minutes avec un débit de fluence de neutrons thermiques de 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Après l'irradiation nous avons ajouté 9 cm<sup>3</sup> de solution IrCl<sub>4</sub> comme entraîneur inactif puis nous avons évaporé la solution presque à sec. Le résidu traité par HNO<sub>3</sub> concentré a été ensuite porté presque à sec et traité par 25 cm<sup>3</sup> de NaNO<sub>2</sub> 1 M. La concentration en Ir de la solution obtenue est de 10<sup>-2</sup> M.

**Osmium et ruthénium :** Nous avons irradié (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RuCl<sub>6</sub> dans des tubes en polyéthylène scellés. L'irradiation a été effectuée pendant 30 minutes avec un débit de fluence de neutrons thermiques de 7.10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Après irradiation nous avons ajouté la quantité nécessaire d'entraîneur inactif de façon à disposer de solutions contenant 0,25.10<sup>-3</sup> M de chaque élément. Chaque solution a été modérément évaporée presque à sec. Nous avons ensuite ajouté 25 cm<sup>3</sup> de NaNO<sub>2</sub> 1 M sur le résidu.

### 3.1.3. Méthodes de mesure des coefficients de partage

Parmi les méthodes de détermination du coefficient de partage nous avons choisi la méthode statique, c'est-à-dire par agitation de la résine avec la solution dans un flacon. C'est la méthode la plus rapide et sa précision est généralement suffisante pour prévoir des séparations entre éléments. Chaque mesure a été faite par agitation pendant 24 heures de 1 g de résine pesée à l'atmosphère ambiante (ce qui correspondait à 0,824 g de résine séchée à 100° C) avec 26 cm<sup>3</sup> d'une solution comprenant 1 cm<sup>3</sup> de traceur radioactif et dont la concentration et le pH ont été ajustés à des valeurs prévues. Après agitation la résine a été séparée de la solution par filtration sur verre fritté n° 4 et 20 cm<sup>3</sup> de solution ont été prélevés sur chaque filtrat. Des mesures de radioactivité ont été effectuées sur ces prélèvements à l'aide d'un détecteur NaI (TI) forme puits relié à un analyseur à 400 canaux. Des prélèvements identiques servant d'étalons ont été effectués sur des solutions qui n'ont pas été au contact avec de la résine.

Le coefficient de partage a été calculé par la formule :

$$K = \frac{V(A_0 - A)}{Am}$$

où V est le volume de la solution (26 cm<sup>3</sup>), A la radioactivité d'un prélèvement, A<sub>0</sub> la radioactivité d'un prélèvement de l'étalon et m la masse de résine séchée à 100° C.

### 3.1.4. Influence du pH

Une série de mesures de coefficients de partage a été effectuée en fonction du pH pour une concentration en nitrite de sodium constante et égale à 0,5 M. Les résultats, reportés sur la figure 1, mettent en évidence le coefficient de partage très élevé à pH 6 pour les éléments de la mine du platine, ce qui nous donne la possibilité de les fixer quantitativement sur la résine.

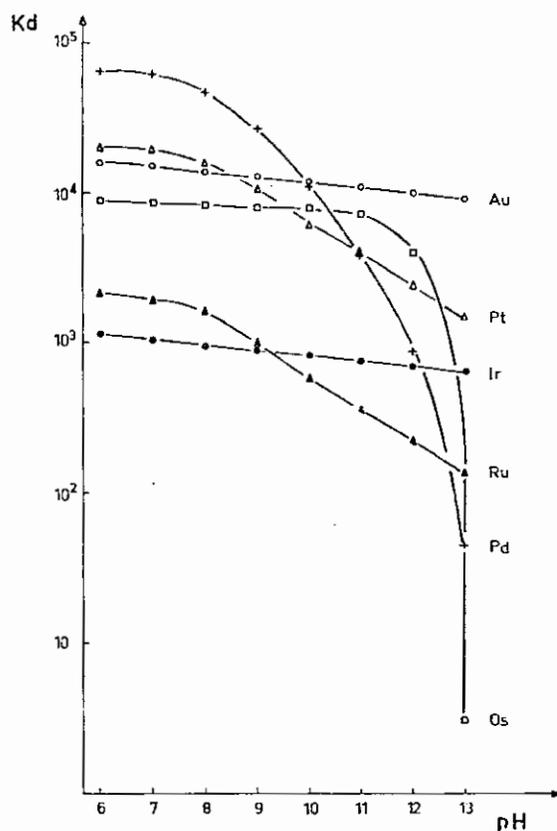


FIG. 1. — Variation du coefficient de partage (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) des éléments de la mine du platine sur résine Dowex 1 X 8 form<sub>2</sub> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en fonction du pH en solution NaNO<sub>2</sub> 0,5 M.

FIG. 1. — Distribution coefficient variation (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) of the platinum mine elements on resin Dowex 1 X 8 in NO<sub>2</sub><sup>-</sup> form in function of the pH in solution NaNO<sub>2</sub> 0.5 M.

Mais du fait que les courbes sont très proches et correspondent à des coefficients de partage assez élevés même à pH 13, il nous semble très difficile de pouvoir séparer entre eux les éléments de la mine du platine par élution.

### 3.1.5. Influence de la concentration des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Nous avons pensé qu'en faisant varier la concentration des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> il serait possible de modifier l'allure des courbes. Lors de la préparation des traceurs d'osmium et de ruthénium la volatilité de leur tétraoxyde n'a pas permis d'éliminer totalement les ions Cl<sup>-</sup>, nous avons décidé d'avoir une concentration en ions Cl<sup>-</sup> fixe pour tous les éléments et étudier l'influence des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> sur le coefficient de partage.

Nous avons ainsi déterminé le coefficient de partage de ces éléments en fonction de la concentration des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> à pH 8 et à une concentration constante de 0,1 M en ions Cl<sup>-</sup> par addition de chlorure d'ammonium.

Les résultats des mesures ont été reportés sur les courbes de la figure 2. En comparant les courbes des figures 1 et 2 nous constatons que la présence des

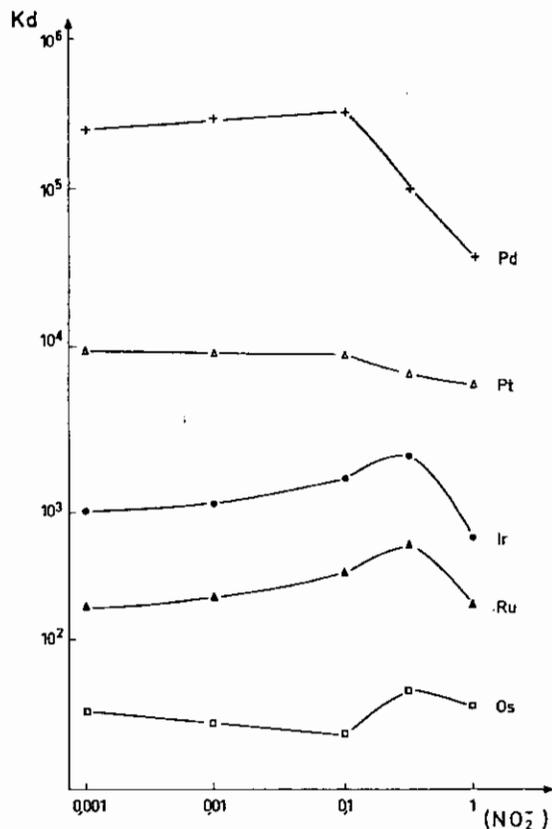


FIG. 2. — Variation du coefficient de partage (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) des éléments de la mine du platine sur résine Dowex 1 X 8 forme NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en fonction de la concentration des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> à pH 8 et Cl<sup>-</sup> 0,1 N.

FIG. 2. — Distribution coefficient variation (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) of the platinum mine elements on resin Dowex 1 X 8 in NO<sub>2</sub><sup>-</sup> form in function of the concentration of ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> at pH 8 and Cl<sup>-</sup> 0.1 N.

ions Cl<sup>-</sup> a une grande influence sur le coefficient de partage, surtout sur celui de l'osmium qui a été diminué d'un facteur de 200. Les coefficients de partage de Ru, Pt et Ir ont été diminués respectivement d'un facteur de 10, 3 et 2; celui du palladium n'a pratiquement pas changé. Par contre, les coefficients de partage de ces éléments ne varient pas beaucoup en fonction de la concentration de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Les coefficients de partage sont pratiquement constants pour des concentrations de 0,001 à 0,1 M en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> puis diminuent légèrement au-delà de 0,1 M; cette diminution dans le cas du palladium est plus importante que pour les autres éléments.

3.1.6. Influence de la concentration en ions Cl<sup>-</sup>

Pour préciser l'influence des ions Cl<sup>-</sup> sur le coefficient de partage, nous avons étudié la variation de celui-ci en fonction de la concentration des ions Cl<sup>-</sup> à pH constant égal à 6 et à une concentration en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> constante égale à 0,5 M. Les résultats sont présentés sous forme de courbes dans la figure 3.

L'influence de la concentration des ions Cl<sup>-</sup> est très importante dans le cas du palladium : le coefficient de partage de cet élément est abaissé d'un facteur 10<sup>5</sup>

quand la concentration en ions Cl<sup>-</sup> passe de 0,01 à 1 M. L'effet de variation du pH sur le coefficient de partage est inversé suivant que la solution contient ou non des ions Cl<sup>-</sup>. En comparant les figures 1 et 2 nous avons constaté qu'à pH 8 le coefficient de partage du palladium en milieu NH<sub>4</sub>Cl 0,1 M, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 1 M est de 10<sup>5</sup> cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (fig. 3), tandis qu'à pH 6 il est de 300. En l'absence de NH<sub>4</sub>Cl, l'effet du pH fait varier le coefficient en sens inverse (6 200 à pH 6 et 4 700 à pH 8). Ce comportement pourrait être expliqué par la formation de complexes cationiques avec les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Pour les autres éléments la croissance de la concentration des ions Cl<sup>-</sup> abaisse le coefficient de partage. Cette diminution pour l'osmium est plus importante de sorte que la position de la courbe de l'osmium est inversée par rapport à celle du ruthénium.

Les coefficients de partage obtenus au cours de ces expériences nous permettent de conclure que les éléments de la mine du platine sont fortement fixés sur la résine Dowex 1 X 8 forme NO<sub>2</sub><sup>-</sup> à différentes concentrations des ions Cl<sup>-</sup> ou NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Seuls l'effet du pH et la présence des ions Cl<sup>-</sup> (concentration supérieure à 0,1 M) font varier fortement le coefficient de partage du palladium et de l'osmium.

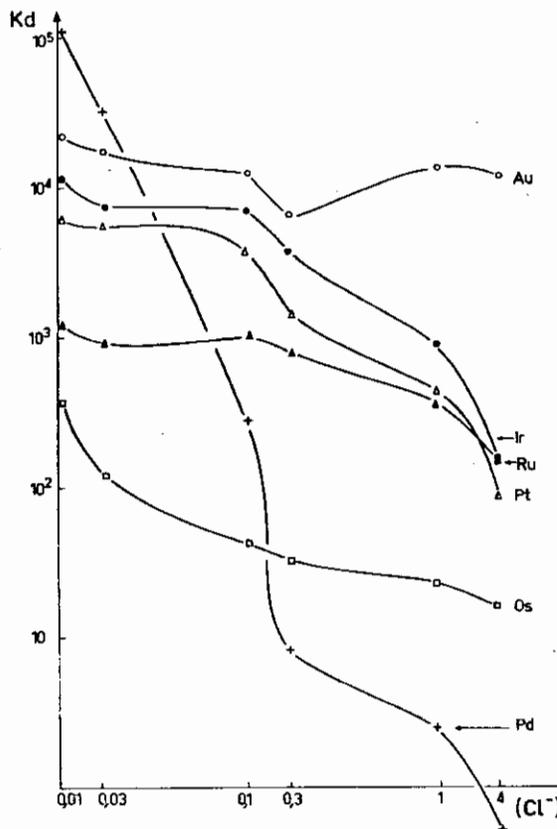


FIG. 3. — Variation du coefficient de partage (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) des éléments de la mine du platine sur résine Dowex 1 X 8 forme NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en fonction de la concentration des ions Cl<sup>-</sup> à pH 6 et NaNO<sub>2</sub> 0,5 M.

FIG. 3. — Distribution coefficient variation (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) of the platinum mine elements on resin Dowex 1 X 8 in NO<sub>2</sub><sup>-</sup> form in function of the concentration of ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> at pH 6 and NaNO<sub>2</sub> 0.5 M.

### 3.2. Fixation sur une colonne de résine Dowex 1 X 8

En raison de la forte variation du coefficient de partage de l'osmium en fonction du pH et des ions  $\text{Cl}^-$ , nous avons pensé qu'il y avait une possibilité de séparation Ru-Os sur une colonne de résine. Pour voir si cette séparation est possible, nous avons introduit des traceurs Ru ou Os sur une colonne de résine Dowex 1 X 8 forme  $\text{NO}_2^-$  et nous avons étudié l'influence de facteurs tels que le pH et la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_2^-$  sur l'élution de ces deux éléments. La figure 4 donne quelques exemples de courbes d'élution. Bien que dans certains cas le coefficient de partage de l'un des éléments soit très faible, nous n'avons pas réussi à réaliser une séparation quantitative. Par contre, nous avons profité du rendement élevé de fixation de tous les éléments de la mine du platine pour en mesurer directement la radioactivité sur la résine. Cette méthode permet de concentrer ces éléments sous un faible volume en éliminant en même temps un grand nombre d'impuretés.

Nous avons déterminé le pourcentage et la reproductibilité de fixation de Os, Ru, Ir, Pt, Au et Pd sur une colonne de résine Dowex 1 X 8, forme  $\text{NO}_2^-$  en milieu  $\text{NO}_2^-$  0,1 M à pH 6. Le rendement de fixation est toujours compris entre 99,3 et 100 %. Le milieu nitrite permet ainsi une fixation réellement quantitative, contrairement par exemple aux milieux chlorhydrique ou bromhydrique.

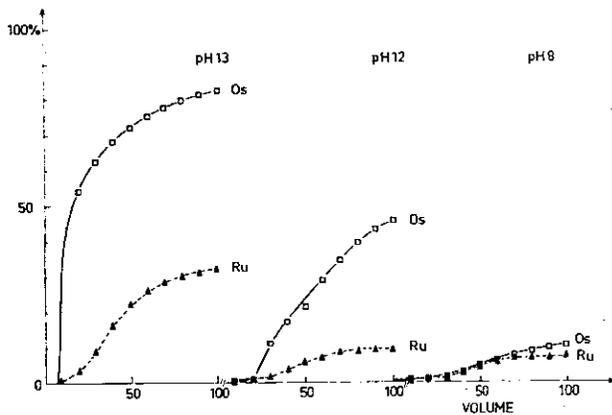


FIG. 4. — Pourcentage d'osmium et de ruthénium élués à partir d'une colonne de résine Dowex 1 X 8 forme  $\text{NO}_2^-$ , de granulométrie 71 à 125  $\mu\text{m}$ , de 6 mm de diamètre, de 10 cm de hauteur à différents pH en milieu  $\text{NO}_2^-$  1 N et  $\text{Cl}^-$  0,1 N.

FIG. 4. — Percentage of osmium and ruthenium eluted from a resin Dowex 1 X 8 column in  $\text{NO}_2^-$  form bean size 71 to 125  $\mu\text{m}$ , of 6 mm of diameter, of 10 cm of height at different pH in a  $\text{NO}_2^-$  1 N and  $\text{Cl}^-$  0.1 N medium.

## 4. — MÉTHODES DE DOSAGE

A cause des séparations chimiques prévues, les échantillons sont divisés en deux fractions. La première est utilisée pour le dosage de Au, Ir, Pd et Pt, la deuxième pour le dosage de Os et de Ru (fig. 5).

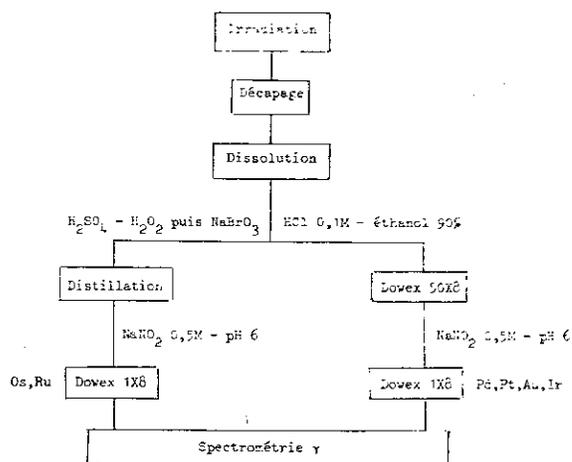


FIG. 5. — Schéma des opérations effectuées au cours de l'analyse.

FIG. 5. — Scheme of the operations effected during the analysis.

### 4.1. Irradiation

Les échantillons (environ 500 mg) sont irradiés avec environ 20 mg d'alliages étalons de chaque élément à doser (environ  $2 \cdot 10^{-9}$  d'iridium et  $5 \cdot 10^{-7}$  g de Os, Ru, Pt, Au et Pd), dans le réacteur  $\text{EL}_3$  de Saclay pendant 3 à 7 jours avec un débit de fluence de neutrons thermiques de  $2$  à  $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les échantillons sont traités quelques heures après irradiation dans le cas général ou après quelques jours de décroissance si seuls Os, Ru et Ir sont dosés. Les échantillons de nickel et de fer sont traités derrière un écran de plomb, tandis que les échantillons de cuivre et de manganèse sont traités à l'aide de télémanipulateurs dans une sorbonne blindée.

### 4.2. Décapage

Pour éliminer les impuretés de surface, les échantillons sont décapés après irradiation. Les conditions de décapage sont précisées dans le tableau IV. Il est à noter que ces conditions ne sont qu'indicatives car la vitesse de dissolution du métal dépend de sa pureté. Après décapage les échantillons sont rincés à l'eau et à l'acétone puis séchés.

TABLEAU IV. — Conditions de décapage.

TABLE IV. — Etching conditions.

Métal	Composition du bain	Température	Durée (mn)
Fe, Ni, Mn, Cu	$\text{HNO}_3$ 6 M	ambiante	0,1 à 2
Al	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 70 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ 25 % $\text{HNO}_3$ 5 %	70-80	5
Mg	$\text{HNO}_3$ 5 % dans le méthanol	ambiante	2
Ti	$\text{HNO}_3$ 15 % HF 5 %	ambiante	1 à 2

**4.3. Mise en solution**

Le procédé utilisé doit assurer une solubilisation complète non seulement du métal de base mais aussi des impuretés à doser. D'autre part, il faut éviter les pertes d'osmium et de ruthénium par évaporation. Pour éviter les pertes d'osmium et de ruthénium nous effectuons la mise en solution dans un appareil comportant un ballon surmonté d'un réfrigérant et deux barboteurs remplis de NaOH 6 M (fig. 6). Cet appareil servira ensuite à la distillation de ces deux éléments.

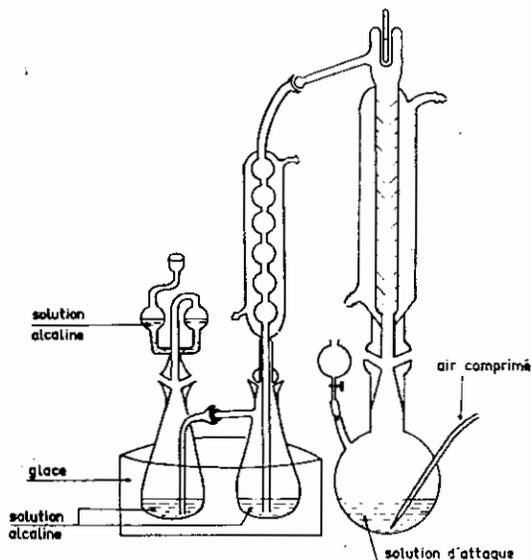


FIG. 6. — Schéma de l'appareillage utilisé pour la distillation de l'osmium et du ruthénium.

FIG. 6. — Scheme of the apparatus used for the osmium and the ruthenium distillation.

Nous avons montré que lors de la mise en solution de l'aluminium, l'iridium n'était pas dissous [7]. Comme l'aluminium n'est pas attaqué par fusion alcaline, nous avons appliqué la procédure de dissolution suivante : l'échantillon est mis en solution par HCl 6 M dans un creuset en zirconium avec addition d'entraîneurs des éléments de la mine du platine. La solution est ensuite évaporée à sec et le résidu attaqué par du peroxyde de sodium au rouge terne pendant 10 minutes. Le résidu de fusion est repris par de l'eau, puis par de l'eau régale. Une méthode analogue a été utilisée pour les échantillons de magnésium.

Les expériences de mise en solution [7] ont montré que les éléments de la mine du platine, y compris l'iridium, se dissolvaient bien dans le cas du nickel. Nous n'avons pas fait d'essais aussi systématiques dans le cas du fer, du manganèse et du cuivre. Il faut toutefois noter, que ces trois métaux font partie du même groupe que le nickel et se dissolvent comme celui-ci dans l'acide nitrique. La reproductibilité des résultats de dosage semble justifier la supposition que l'iridium est bien dissous dans le cas de ces trois métaux. Pour ces quatre métaux nous effectuons la mise en solution dans HNO<sub>3</sub> 6 M.

Pour la mise en solution du titane nous utilisons une solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 M avec addition d'eau oxygénée à 30 % dans le cas du dosage de Os et Ru et une solution HNO<sub>3</sub> 50 %-HF 50 % dans le cas du dosage des autres éléments.

**4.4. Dosage des éléments Pd, Au, Pt, Ir**

**4.4.1. Fixation sur résine Dowex 50 X 8**

La solution provenant de la dissolution est traitée deux fois par de l'acide chlorhydrique et évaporée presque à sec. Le résidu est repris par 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 1 N et 90 cm<sup>3</sup> d'éthanol. La solution ainsi obtenue est passée sur une colonne de résine Dowex 50 X 8 forme H<sup>+</sup>, de granulométrie comprise entre 71 et 125 μm obtenue par tamisage en milieu aqueux, à un débit de 5 cm<sup>3</sup>/minute (colonne de 1,8 cm de diamètre et de 20 cm de hauteur). La résine est ensuite lavée par 60 cm<sup>3</sup> d'une solution HCl 0,1 M-éthanol 90 %. Toutes les solutions qui ont traversé la colonne sont réunies : elles contiennent les éléments de la mine du platine. Les matrices Fe, Ni, Mn, Cu, Al, Mg, Ti et leurs impuretés telles que les alcalino-terreux, Sc, Co, Zn, Ag, Cd, les terres rares sont fixées sur la résine.

Quelques impuretés se partagent entre la résine et la solution ou ne sont pas du tout fixées : Na, K, W, Mo, As, Tc, Sb, Cr. Elles seront séparées au cours de l'étape suivante.

**4.4.2. Fixation sur résine Dowex 1 X 8**

L'éluat précédent est évaporé presque à sec et traité par 10 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique à l'ébullition pour détruire les matières organiques qui proviennent du traitement de la résine en milieu alcoolique. Après addition de 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, la solution est évaporée presque à sec. Le résidu est traité par 20 cm<sup>3</sup> d'une solution NaNO<sub>2</sub> 0,5 M, puis par 30 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. La solution est ajustée à pH 6 et passée sur une colonne de résine Dowex 1 X 8 forme NO<sub>2</sub><sup>-</sup> de granulométrie 56-125 μm à un débit de 1,5 cm<sup>3</sup>/minute (colonne de 10 cm de hauteur et de 0,6 cm de diamètre). La résine est ensuite lavée par 20 cm<sup>3</sup> de NaNO<sub>2</sub> 0,1 M à pH 8. Dans le cas où les métaux analysés contiennent beaucoup de molybdène et de chrome la résine est lavée par 50 cm<sup>3</sup> de NaNO<sub>2</sub> 0,2 M à pH 8 contenant 10 mg d'entraîneurs Mo et Cr. La mesure de la radioactivité de Pd, Pt, Au et Ir est effectuée directement sur la résine.

**4.5. Dosage de l'osmium et du ruthénium**

**4.5.1. Distillation**

Cette opération est effectuée dans l'appareil qui a été utilisé au cours de la mise en solution (fig. 6). Le refroidissement du réfrigérant surmontant le ballon est déconnecté. Les deux barboteurs, remplis de soude 6 M sont refroidis par de la glace. L'appareil est balayé par de l'air à un débit de 200 cm<sup>3</sup>/minute;

30 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 M sont ajoutés dans le ballon et celui-ci est chauffé jusqu'à élimination des vapeurs d'oxyde d'azote (opération inutile dans le cas du titane). Puis 30 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée sont ajoutés goutte à goutte et l'osmium distillé à 100° C.

Après récupération et changement des barboteurs, 5 cm<sup>3</sup> de NaBrO<sub>3</sub> 20 % sont ajoutés dans le ballon. Le ruthénium est distillé à 100° C en introduisant goutte à goutte dans le ballon 15 cm<sup>3</sup> de NaBrO<sub>3</sub> 20 % pendant 30 minutes.

#### 4.5.2. Fixation sur Dowex 1 X 8

Chaque fraction du distillat est additionnée de 20 cm<sup>3</sup> de NaNO<sub>2</sub> 1 M et diluée à 200 cm<sup>3</sup>. Le pH est ajusté à 6 par addition de HNO<sub>3</sub> dilué. Cette opération est effectuée sous reflux dans un appareillage analogue à celui utilisé pour la mise en solution. Le ballon est refroidi par de la glace. La solution est ensuite passée sur une colonne de résine Dowex 1 X 8 forme NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans des conditions analogues à celles utilisées pour la séparation de Pd, Au, Pt et Ir.

#### 4.6. Mesure de la radioactivité

Les mesures de la radioactivité sont effectuées sur les raies gamma les plus intenses des radioisotopes correspondant aux éléments à doser qui sont présentés dans le *tableau I*. Nous avons utilisé un détecteur semi-conducteur Ge-Li, volume 50 cm<sup>3</sup>, résolution 2,25 keV pour la raie gamma de 1 332 keV de <sup>60</sup>Co, relié à un analyseur d'amplitude d'impulsions. La mesure de la radioactivité est effectuée sur la résine qui a fixé les éléments à doser. Les étalons sont dissous en solution aqueuse et leur radioactivité mesurée sous cette forme.

Dans le cas de l'analyse non destructive, la radioactivité des échantillons a été mesurée plusieurs fois; d'abord à l'état solide puis après la mise en solution des échantillons et des étalons. La mise en solution permet de mieux égaliser les conditions géométriques de mesure. Le traitement numérique des spectres gamma a été effectué à l'aide d'une calculatrice programmable Hewlett-Packard 9810A en utilisant un programme mis au point au C. E. C. M. de Vitry [26].

### 5. — RÉSULTATS

Le rendement d'une séparation chimique se mesure souvent en introduisant un traceur radioactif en solution aqueuse au début de la séparation. Les études effectuées sur la dissolution des échantillons [7] nous ont montré que de tels traceurs ne se comportent pas comme les impuretés du métal analysé. Aussi pour déterminer le rendement des séparations chimiques nous avons utilisé des alliages dilués contenant chacun des éléments radioactifs.

Ces alliages ont été soumis à l'ensemble des séparations chimiques et la mesure de la radioactivité des diverses fractions obtenues nous a permis de calculer le rendement. Le rendement de la distillation de Os et de Ru varie entre 98 et 100 %. Lors du passage sur résine Dowex 50 X 8, des quantités inférieures à 1 % restent fixées. Au cours de la fixation sur résine Dowex 1 x 8, aucune radioactivité n'a été décelée dans l'éluat. Il en résulte que le rendement global des séparations est supérieur ou égal à 98 %.

Nous avons appliqué ces méthodes de dosage à des métaux de haute pureté et, à titre de comparaison, à des métaux de pureté commerciale. Dans le *tableau V* nous avons présenté les résultats d'analyse des métaux

TABLEAU V. — Résultats du dosage des éléments de la mine du platine dans quelques métaux sur lesquels une séparation chimique a été effectuée (10<sup>-9</sup> g/g).

TABLE V. — Determination results of the platinum mine elements in some metals on which a chemical separation has been effected (10<sup>-9</sup> g/g).

Échantillon	Ru	Pd	Os	Ir	Pt	Au
Ni I.N.C.O. électro 66	55,4 ± 0,9	≤ 5	7,6 ± 1,1	77 ± 1	637 ± 70	0,63 ± 0,02
Ni carbonyle 63	≤ 1,7	16 ± 2	≤ 0,5	0,85 ± 0,08	30 ± 5	5,6 ± 0,1
Ni carbonyle 65	≤ 3,9	18 ± 3	≤ 0,25	0,26 ± 0,01	28 ± 5	6 ± 0,1
Ni ZF 18C	1,1 ± 0,4	7,1 ± 0,4	0,16 ± 0,06	0,48 ± 0,02	18,8 ± 1,8	1,9 ± 0,02
25 mm de queue						
Fe OH	≤ 3,2	≤ 520	0,64 ± 0,12	0,64 ± 0,07	100 ± 15	6,2 ± 0,1
Fe ZF	≤ 3,6	6,2 ± 2,3	≤ 0,6	0,2 ± 0,07	134 ± 19	3 ± 0,03
S5 (NF) 3						
Queue de barreau						
Fe ZF	≤ 5	2,6 ± 1,2	≤ 0,4	0,18 ± 0,04	108 ± 14	0,64 ± 0,01
S5 (NF) 3						
Tête de barreau						
Al 1 <sup>re</sup> électrolyse 73	258 ± 3	≤ 3	≤ 8,9	0,17 ± 0,06	24,0 ± 1,4	0,03 ± 0,004
Al double électrolyse 73	181 ± 2	≤ 2	≤ 2,8	0,22 ± 0,05	11 ± 1,3	0,05 ± 0,01
Al zone fondue	≤ 0,6	0,4 ± 0,1	≤ 0,2	0,0078 ± 10 <sup>-4</sup>	0,9 ± 0,3	0,003 ± 10 <sup>-4</sup>
Mg Marignac	≤ 2,9	—	0,5 ± 0,03	0,02 ± 0,002	—	≤ 0,01
Mn industriel	≤ 5,4	≤ 40	≤ 0,9	0,2 ± 0,03	≤ 15	0,1 ± 0,4
Ti industriel	≤ 2,3	≤ 76	≤ 0,39	≤ 0,23	0,11 ± 0,01	0,01 ± 0,006
TiO <sub>2</sub>	≤ 1	—	≤ 1	≤ 0,02	—	≤ 0,2
Cu industriel	40 ± 2	56 ± 10	≤ 0,4	1,5 ± 0,2	187 ± 40	259 ± 2
Cu Johnson Mathay	14,1 ± 1,8	≤ 18	≤ 0,6	2,9 ± 0,5	≤ 36	8,9 ± 0,1
Cu Asarco	≤ 0,5	—	≤ 0,23	≤ 0,002	—	≤ 0,0002

sur lesquels une séparation chimique a été effectuée. Le tableau VI contient les résultats des analyses non destructives des éléments osmium, iridium et ruthénium dans différents métaux.

TABLEAU VI. — Résultats du dosage non destructif de l'osmium, du ruthénium et de l'iridium dans quelques métaux ( $10^{-9}$  g/g).

TABLE VI. — Results of the non-destructive determination of the osmium, ruthenium and iridium in some metals ( $10^{-9}$  g/g).

Échantillon	Os	Ir	Ru
Al super Suisse	$\leq 0,88$	$\leq 0,01$	$\leq 4,5$
Al ZF	$\leq 2$	$\leq 0,03$	$\leq 11$
Queue de barreau			
Al ZF	$9 \pm 1$	$\leq 0,25$	$302 \pm 15$
Queue de barreau			
Départ			
1 <sup>re</sup> électrolyse			
10 + 5 passages			
20 mn/heure			
Al double électrolyse	$1,6 \pm 0,2$	$0,03 \pm 0,004$	$86 \pm 7$
Al TY1	$\leq 2,8$	$\leq 0,12$	$\leq 19$
10 passages			
20 mn/heure			
Mg R71	$\leq 0,75$	$0,04 \pm 0,004$	$\leq 4,3$
Mg B	$2 \pm 0,2$	$\leq 0,05$	$\leq 8$
Cu OFHC 99,99	$\leq 14$	$0,7 \pm 0,02$	$\leq 5,7$
Pb Prolabo	$\leq 0,84$	$\leq 0,014$	$3,9 \pm 0,8$
V Prolabo	$\leq 370$	$0,5 \pm 0,04$	$120 \pm 8$
Mn Prolabo	$\leq 0,66$	$0,03 \pm 0,005$	$\leq 3,1$

Comme les propriétés nucléaires permettaient de le prévoir, les éléments étudiés peuvent être dosés avec une grande sensibilité. Dans le cas de l'iridium et de l'or des limites de  $10^{-12}$  et  $10^{-11}$  g respectivement ont été atteintes sans utiliser les débits de fluence de neutrons les plus élevés actuellement disponibles. Pour l'osmium et le ruthénium après séparation chimique, nous avons obtenu des limites de détection de  $10^{-10}$  et  $10^{-9}$  g respectivement. Ces limites sont 10 fois plus petites que dans le cas d'analyse non destructive. Dans le cas du palladium, la limite de détection dépend de la pureté de l'échantillon et surtout de la nature des impuretés, car la raie gamma de 88 keV utilisée pour le dosage de cet élément est masquée facilement par le fond Compton et les raies X des impuretés. Nous avons obtenu une limite de détection de quelques  $10^{-9}$  g dans certains métaux. La teneur en palladium dans les échantillons de nickel et de fer purifiés par la méthode de fusion de zone varie de 16 à  $2 \cdot 10^{-9}$  g. En raison de la concentration élevée des impuretés du fer industriel (fer OH), la limite de détection du dosage du palladium est plus élevée; elle atteint  $0,5 \cdot 10^{-6}$  g. Si une sensibilité plus grande est nécessaire il faut ajouter une étape supplémentaire au procédé de séparation chimique de cet élément. Après fixation du palladium sur la résine Dowex 1 X 8 forme  $\text{NO}_2^-$ , il faut par exemple faire une élution du palladium et le précipiter ensuite par la diméthylglyoxime [27]. La limite de détection pour le platine, qui est l'élément le plus abondant du groupe dans les métaux analysés, est d'environ  $10^{-8}$  g.

La précision des dosages dépend essentiellement des statistiques de comptage. L'écart-type varie en général de 2 à 20 % selon la concentration de l'élément dosé. Il faut aussi tenir compte de l'influence de la géométrie de mesure et de l'erreur provenant de la différence de géométrie entre l'étalon et l'échantillon. Les éléments à doser sont fixés sur une résine tandis que les étalons sont en solution aqueuse. Cette différence de géométrie de mesure a pu être corrigée avec une précision de 5 à 10 %. Pour cela, nous avons mesuré la radioactivité d'un témoin radioactif d'abord en solution aqueuse puis après fixation sur une résine Dowex 1 X 8 forme  $\text{NO}_2^-$ . Les limites d'erreur sont reportées dans les tableaux V et VI, en prenant un intervalle égal à deux fois l'écart-type, c'est-à-dire avec une confiance de 95 %.

Les limites de détection représentent les concentrations limites détectables en présence du bruit de fond mesuré dans la zone de la raie  $\gamma$  du radioisotope recherché. La contribution des autres radioisotopes présents dans l'échantillon au moment de la mesure est incluse dans ce bruit de fond. Les limites de détection ont été calculées avec une confiance de 95 % d'après la méthode de Currie [28].

### CONCLUSION

Les méthodes de dosage que nous avons mises au point ont permis de compléter notre connaissance des métaux de haute pureté. La concentration des éléments de la mine du platine est en général faible : inférieure à  $10^{-6}$  g/g et le plus souvent égale ou inférieure à  $10^{-9}$  g/g. L'élément le plus abondant est le platine. Dans quelques cas particuliers nous avons décelé la présence non négligeable d'un autre élément : le ruthénium dans l'aluminium de première et de double électrolyse, l'iridium dans le nickel.

Ces méthodes de séparation chimique se caractérisent par leur simplicité, leur généralité et leur rendement quantitatif. Pour tous les métaux analysés, la séparation est réalisée en deux étapes simples : soit deux passages sur résine, soit une distillation suivie d'un passage sur résine. Il est possible de traiter 4 à 6 échantillons dans une seule journée. Comme nous l'ont montré des essais préliminaires cette méthode peut être facilement généralisée à d'autres matériaux tels que les roches dans lesquelles les métaux de la mine du platine semblent jouer un rôle intéressant d'indicateur géochimique.

Le rendement quantitatif n'a pu être atteint qu'à la suite d'études sur certaines propriétés des éléments de la mine du platine : pertes par volatilisation, mise en solution incomplète, fixation partielle sur résines échangeuses d'ions. Nous avons montré que la présence d'ions nitrite en solution permettait une fixation quantitative de tous les platinoïdes sur une résine échangeuse d'anions. Ce procédé mériterait d'être étudié de façon encore plus approfondie afin d'aboutir à une élution sélective permettant l'extraction industrielle et l'analyse classique de ces éléments dans leurs minerais.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] CHAUDRON (G.). — Monographies sur les métaux de haute pureté. *Masson*, Paris, 1972-1977.
- [2] ALBERT (Ph.), GAITTET (J.). — Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry. *I. A. E. A.*, Vienne, 1962, 243.
- [3] DESCHAMPS (N.). — *Thèse*, Paris, décembre 1966.
- [4] BLOURI (J.), FEDOROFF (M.), REVEL (G.). — *J. Radioanal. Chem.*, 1973, 17, 185.
- [5] LESBATS (A.). — *Ann. Chim.*, 1968, 3, 293 et 1969, 4, 29.
- [6] SAMADI (A. A.), FEDOROFF (M.). — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1976, 282, 667.
- [7] SAMADI (A. A.), GRYNSZPAN (R.), FEDOROFF (M.). — *Talanta*, 1976, 23, 829.
- [8] SAMADI (A. A.), FEDOROFF (M.). — *Analisis*, 1978, 6, 70.
- [9] SEELMANN-EGGEBERT (W.), PFENNIG (G.), MUNZEL (H.). — *Tableau des Nucléides. Kernforschungszentrum, Karlsruhe*, 1974.
- [10] GIJBELS (R.), HOSTE (J.). — *Eurisotop Report n° 66*, Bruxelles. 16 novembre 1971.
- [11] ERDTMANN (G.), SOYKA (W.). — *Table des raies gamma des radionucléides, Jülich 1003-AC*, 1973.
- [12] SAMADI (A. A.), GRYNSZPAN (R.), FEDOROFF (M.). — *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1974, 19, 171.
- [13] BOUVY (E.). — *Thèse*, Paris, février 1975.
- [14] BEAMISH (F. E.). — *Talanta*, 1960, 5, 1.
- [15] BEAMISH (F. E.), CHUNG (K. S.), CHOW (A.). — *Talanta*, 1967, 14, 1.
- [16] BEAMISH (F. E.). — *Ibid.*, 991.
- [17] BEAMISH (F. E.). — *Ibid.*, 1133.
- [18] PAYNE (S. T.). — *Analyst.*, 1960, 85, 698.
- [19] HERAK (M. J.), MORRIS (D. F. C.). — *Croatica Chemica Acta*, 1964, 36, 67.
- [20] PLUMMER (M. E. V.), LEWIS (C. L.), BEAMISH (F. E.). — *Anal. Chem.*, 1959, 31, 254.
- [21] TERTIPLIS (G. G.), BEAMISH (F. E.). — *Anal. Chem.*, 1962, 34, 108.
- [22] ANISIMOV (S. M.), SHULAKOV (P. G.), ALYANCHIKOVA (V. N.), KLYPENKOV (V. M.), GURIN (P. A.). — *Analiz. Blagorod. Metals*, Akad. Nauk SSSR, Inst. Obschei i Neorg. Khim., 1959, 88.
- [23] SILVANOVITSH (Yu A.), RAKHIMOV (Kh.), GANIEV (A. G.), LABRUKHINA (A. K.). — *Geokhimija*, 1972, 10, 1577.
- [24] STRELOW (F. W. E.), VANZYL (C. R.), BOYHMA (C. J. C.). — *Anal. Chim. Acta*, 1969, 45, 45.
- [25] MARINSKY (J. A.), MARCUS (J.). — *Ion exchange and solvent extraction*, Ed. Dekker Inc., New York, 1973, 5, 155.
- [26] FEDOROFF (M.), BLOURI (J.), REVEL (G.). — *Nuclear Instr. and Methods*, 1973, 113, 589.
- [27] FEDOROFF (M.). — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1970, 271, 399.
- [28] CURRIE (L. A.). — *Anal. Chem.*, 1968, 40, 586.