

# Principales causes d'erreur rencontrées lors du dosage des éléments de la mine du platine

A. A. SAMADI et M. FEDOROFF

Centre d'Études de Chimie Métallurgique 15, rue Georges-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine

## SUMMARY

Main error sources in the determination of platinum elements

Four main sources of error were found during a study on the determination of Au, Ir, Os, Pd, Pt and Ru in several metals by neutron activation. An error in standardization may be caused by use of non-stoichiometric compounds or by evaporation. The best method is using diluted alloys of each platinum element in aluminium as standards. A second error is caused by uncomplete dissolution of the impurities while the sample is dissolved. This phenomenon depends on the nature of impurities and samples. The conditions which lead to the complete dissolution of platinum elements are given. A third error is caused by evaporation of osmium and ruthenium. The precautions required for avoiding this evaporation, as the conditions for a quantitative distillation of these two element were studied. A last important error is caused by low fixation yields of Os, Ru and Ir on anion exchange resins in HCl and HBr solution. Ion exchange in nitrite medium at controlled pH leads to a quantitative fixation of platinum elements.

## RÉSUMÉ

Une étude sur le dosage de Au, Ir, Os, Pd, Pt et Ru dans plusieurs métaux par activation neutronique a permis de déceler quatre causes d'erreur principales. L'étalonnage peut être surtout faussé par l'utilisation de composés non stœchiométriques ou par des pertes par évaporation. La meilleure méthode consiste à utiliser comme étalon des alliages dilués des métaux nobles dans de l'aluminium. Une deuxième cause d'erreur provient d'une mauvaise dissolution des impuretés au cours de la mise en solution des échantillons. L'importance de ce phénomène dépend de la nature de l'impureté et de l'échantillon. Les conditions qui permettent une dissolution complète des éléments de la mine du platine sont données. Une troisième cause d'erreur provient des pertes par évaporation de l'osmium et du ruthénium. Les précautions requises pour éviter ces pertes ainsi que les conditions d'une distillation quantitative de ces deux éléments ont été établies. Une dernière erreur importante étudiée est celle due aux mauvais rendements de fixation de Os, Ru et Ir sur les résines échangeuses d'anions en milieu HCl ou HBr. L'échange d'ions en milieu nitrite à pH contrôlé permet de fixer quantitativement les éléments de la mine du platine.

Nous avons récemment achevé un travail sur le dosage des éléments de la mine du platine dans quelques métaux de haute pureté. La méthode mise au point permet de déterminer la teneur en Au, Ir, Os, Pd, Pt et Ru dans des métaux tels que Al, Mg, Cu, Fe, Ni et Ti [1] [2] [3]. Ce dosage est réalisé par activation dans les neutrons thermiques, séparations chimiques et spectrométrie  $\gamma$ . Les séparations chimiques sont presque toujours nécessaires pour éliminer la radioactivité gênante produite à partir du métal analysé et de ses autres impuretés. Les limites de détection atteintes dans nos conditions d'irradiation varient de  $10^{-12}$  g pour l'iridium à  $10^{-8}$  g pour le palladium.

Ce travail pouvait sembler au départ être une recherche classique sur la mise au point du dosage d'un groupe d'éléments dans quelques métaux. Des difficultés dues aux propriétés particulières des métaux nobles sont rapidement apparues. L'utilisation de

traceurs radioactifs et de l'analyse par activation a été le facteur déterminant qui nous a permis d'étudier ces difficultés et d'éliminer les causes d'erreur qui en résultaient. Une part très importante de notre travail expérimental a été consacrée à ces études. Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'en regrouper les résultats.

Nous parlerons surtout des trois éléments pour lesquels nous avons rencontré le plus de difficultés : iridium, osmium et ruthénium. Nous n'avons pas abordé l'étude du dosage du rhodium en raison de la période de décroissance trop courte de cet élément lorsqu'il est irradié dans les neutrons. Les difficultés rencontrées avec le platine, ainsi qu'avec l'or, sont moins nombreuses et assez bien connues. Quant au palladium, il a des propriétés sensiblement différentes de celles des autres éléments du même groupe.

Le plan du mémoire suivra les différentes phases de l'analyse dans lesquelles nous avons relevé des sources d'erreur. Nous décrirons successivement les problèmes d'étalonnage, de mise en solution, de distillation et de fixation par échange d'ions.

### 1. — ÉTALONNAGE

Dans de nombreuses méthodes d'analyse, la teneur se mesure en comparant l'intensité du signal produit par l'élément dosé dans l'échantillon à celui produit par des quantités connues du même élément. Ceci est vrai pour l'analyse par activation, où des étalons constitués de quantités connues des éléments à doser sont irradiés en même temps que les échantillons à analyser. L'analyse proprement dite consiste à comparer les radioactivités des mêmes radio-éléments produits dans les échantillons et dans les étalons. Une méthode courante de préparation des étalons consiste à déposer un volume connu d'une solution titrée sur un petit morceau de papier-filtre, qui est ensuite séché. Les étalons doivent remplir certaines conditions :

— l'élément ou un de ses composés doit être soluble dans l'eau ou dans un milieu dont les composants ne produisent pas de radioisotopes gênants;

— s'il s'agit d'un composé, il faut que sa composition soit bien connue;

— la teneur en élément ne doit pas varier au cours du séchage, du stockage et de l'irradiation.

Ces conditions sont difficiles à réunir simultanément dans le cas des métaux nobles, particulièrement pour l'iridium, l'osmium et le ruthénium. Le palladium, le platine et l'or peuvent être facilement mis en solution, le premier dans l'acide nitrique, les deux autres dans l'eau régale. Leurs solutions peuvent être déposées sur papier-filtre et séchées sans pertes notables. Toutefois, il faut faire attention à la stabilité des solutions notamment dans le cas de l'or et du platine.

La mise en solution de l'iridium, de l'osmium et du ruthénium est beaucoup plus difficile. Aussi beaucoup d'auteurs ont utilisé des composés solubles de ces trois éléments [4 à 8]. Les composés solubles couramment utilisés :  $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  ont souvent une certaine quantité de chlorure d'ammonium en excès comme l'a montré Morgan [9].

Dans le cas de l'iridium, nous avons utilisé un procédé électrolytique de dissolution [10]. Une vitesse de dissolution de 5 à 10 mg de métal par heure a pu être obtenue en appliquant un courant alternatif de 4 A sous 3 V entre deux fils d'iridium plongeant dans une solution de HCl 6M. Nous avons vérifié que les dépôts de cette solution sur papier-filtre restent stables au cours du séchage et de l'irradiation (8 jours dans un débit de fluence de neutrons de  $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ).

Les tétr oxydes d'osmium et de ruthénium étant volatils, une perte de ces éléments au cours du séchage et de l'irradiation semblait probable. C'est ce que nous avons effectivement constaté. Comme le montrent les résultats reportés sur le *tableau I*, une goutte d'une solution de chloro-osmiate déposée sur papier-filtre perd plus de 40 % de l'osmium au cours d'un séchage à 75°C. Une méthode qui permet de résoudre partiellement ce problème consiste à ajouter au papier-filtre avant séchage une goutte d'une solution de chlorhydrate d'hydrazine. Il n'y a alors plus de pertes ni d'osmium, ni de ruthénium, à condition de ne pas

dépasser un temps d'irradiation de quelques minutes dans un débit de fluence de neutrons de  $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . On voit que l'utilisation des étalons Os et Ru sur papier-filtre est très limitée.

TABLEAU I. — Pertes d'osmium par évaporation au cours du séchage d'étalons déposés sur papier-filtre.

TABLE I. — Osmium lost during evaporation of standards deposited on filter paper.

Température °C	Réactif ajouté	Perte d'osmium %
75	Non traité	42
75	HCl	23
75	$\text{NH}_2 \text{ NH}_2\text{HCl}$	0
200	»	0
400	»	0
700	»	75

Pour toutes les raisons précédentes et le fait que, quel que soit l'élément, les étalons déposés sur papier se dégradent lorsque le débit de fluence de neutrons dépasse  $10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  pendant quelques heures, nous préconisons l'utilisation d'alliages dilués. Nous avons préparé des alliages à base d'aluminium contenant 1 à 50  $\mu\text{g/g}$  de chacun des métaux nobles [11]. En raison de la haute température de fusion et de la faible solubilité des éléments d'addition dans l'aluminium, il est nécessaire de porter le mélange liquide à très haute température puis de le refroidir brusquement. Nous avons utilisé pour cela la fusion dans un four à plasma sur creuset refroidi. Quelquefois, nous avons fait une deuxième dilution par fusion avec lévitation, méthode qui produit une plus grande quantité d'alliage à chaque opération : quelques dizaines de grammes contre quelques grammes pour la fusion au four à plasma.

### 2. — MISE EN SOLUTION

Dans de nombreuses méthodes d'analyses et chaque fois qu'une séparation chimique est utilisée, il est nécessaire de mettre l'échantillon en solution. Cette opération implique la mise en solution quantitative des impuretés à doser, ainsi que leur passage sous une forme bien définie. Ceci n'est pas toujours évident à obtenir lorsque l'impureté est moins électropositive que les éléments majeurs de l'échantillon. Nous avons étudié ce problème dans le cas d'une matrice d'aluminium ou de nickel contenant 0,5 à 20 000  $\mu\text{g/g}$  de Os, Ru ou Ir. Tous les détails expérimentaux ont été donnés dans une autre publication [12]. Comme critère de dissolution nous avons choisi le rendement d'une séparation chimique : la distillation pour Os et Ru, l'échange d'ions pour Os, Ru et Ir. Bien entendu, nous n'avons retenu que les méthodes de séparation dont nous avons vérifié que le rendement est quantitatif avec des composés solubles de ces éléments. Nos expériences ont montré que la mise en solution des

éléments de la mine du platine dépend du métal constituant l'échantillon.

#### *Échantillons à base d'aluminium*

Lorsqu'un échantillon d'aluminium est dissous en solution aqueuse acide ou basique, les trois impuretés étudiées : Os, Ru et Ir ne sont pas mises en solution et précipitent, fort probablement à l'état métallique. Toutefois, un traitement ultérieur d'oxydation, par exemple à l'eau régale, permet de dissoudre l'osmium et le ruthénium mais pas l'iridium. Cette possibilité de pouvoir dissoudre l'osmium et le ruthénium est en contradiction avec les propriétés habituelles de ces deux métaux en poudre ; nous l'avons expliquée, à la suite d'études par diffraction des rayons X et par microscopie électronique, par la granulométrie extrêmement faible des précipités obtenus (grains de 35 à 100 Å de diamètre). Le précipité d'iridium, bien qu'ayant une granulométrie comparable, ne peut pas être mis en solution.

Une méthode en général efficace pour mettre les métaux nobles en solution est l'attaque alcaline. Toutefois, cette méthode est impossible à utiliser pour l'aluminium. Nous proposons alors la procédure de dissolution suivante pour doser l'iridium dans l'aluminium : dissoudre l'échantillon dans de l'acide chlorhydrique dans un creuset de nickel, évaporer ensuite la solution à sec puis attaquer le résidu par du peroxyde de sodium, dissoudre le résidu obtenu dans une solution aqueuse acide.

#### *Échantillon à base de nickel*

Comme dans le cas de l'aluminium, nous avons préparé des alliages à base de nickel contenant 0,5 à 20 000 µg/g d'osmium, de ruthénium ou d'iridium. Nous avons dissous ces alliages dans de l'acide nitrique 6M. La mesure des rendements de séparation par échange d'ions nous a montré que ces trois éléments de la mine du platine sont quantitativement passés en solution. Les résultats sont ainsi opposés à ceux obtenus avec l'aluminium. Le *tableau II* donne

TABLEAU II. — *Fixation de l'iridium sur une résine échangeuse de cations après dissolution d'alliages dilués à base d'aluminium ou de nickel. Dans le cas de l'aluminium, la résine a servi de filtre.*

TABLE II. — *Iridium absorption on a cation exchange resin after dissolution of diluted aluminium and nickel base alloys. In the case of aluminium, the resin behaves as a filter.*

Métal de base	Alliage	
	Ir µg/g	Ir fixé sur résine %
Al	5	94
Al	50	97
Al	2 900	84 à 98
Ni	744	2 à 4

à titre d'exemple les rendements de fixation de l'iridium sur une résine échangeuse de cations. Le rendement normal devrait être très faible : c'est ce que l'on observe avec un alliage à base de nickel. Avec un alliage à base d'aluminium, l'iridium n'est pas passé en solution et la résine l'a retenu par filtration.

Le comportement différent des alliages à base de nickel et d'aluminium peut être dû à une différence de structure des alliages ou bien, plus généralement, à une différence de mécanisme de dissolution. Il est difficile de discuter de l'influence de la structure de ces alliages, car leurs diagrammes de phase sont mal connus. On peut penser qu'il existe une différence de mécanisme d'attaque des métaux : le nickel est dissous dans une solution oxydante à base d'acide nitrique, alors que la dissolution de l'aluminium est effectuée généralement dans une solution acide ou alcaline réductrice avec dégagement d'hydrogène. Toutefois, cette interprétation n'est pas évidente car l'utilisation de solutions plus oxydantes à base de  $H_3PO_4 - H_2SO_4 - HNO_3$  ou  $HF - HNO_3$  pour l'aluminium conduit aussi à une précipitation des métaux nobles.

### 3. — DISTILLATION DE L'OSMIUM ET DU RUTHÉNIUM

Nous avons étudié ce problème à deux points de vue : d'une part, mettre au point une méthode de distillation simple et quantitative pour l'osmium et le ruthénium, d'autre part, éviter de perdre une partie de ces deux éléments par une évaporation involontaire.

#### *Méthode quantitative de distillation*

La distillation de l'osmium et du ruthénium a été étudiée depuis de nombreuses années [13 à 17]. En accord avec les travaux les plus récents sur ce sujet, nos expériences ont montré qu'il n'était pas possible, tout au moins avec des réactifs courants, de distiller en même temps et avec un rendement quantitatif le ruthénium et l'osmium. Tout au plus est-il possible de les distiller successivement.

Les conditions qui permettent une séparation quantitative sont les suivantes : milieu sulfurique concentré avec addition d'eau oxygénée pour l'osmium et avec addition d'une solution de bromate de sodium pour le ruthénium. Les éléments distillés sont recueillis dans une solution refroidie de NaOH 6M. Les détails de ces opérations sont donnés dans une autre publication [3].

#### *Pertes par évaporation*

Nous avons déjà signalé les pertes par évaporation d'osmium et de ruthénium lors de l'étude sur la préparation des étalons. D'une façon plus générale, il y a évaporation notable à partir de toute solution acide oxydante chauffée même modérément. En fait, comme nous l'ont montré des essais effectués avec des traceurs radioactifs, des pertes pouvant atteindre

plusieurs % de la quantité introduite se produisent à partir de solutions acides non oxydantes et aussi au cours des fusions alcalines. Comme cela a déjà été souligné quelquefois [18], un grand nombre de procédures décrites dans la bibliographie conduisent à des pertes notables en ruthénium et en osmium.

Des pertes notables ont lieu, par exemple, au cours de la dissolution des échantillons dans lesquels l'osmium et le ruthénium doivent être dosés. Pour éviter ces pertes, il faut effectuer cette opération dans un appareil fermé et récupérer le distillat. Le plus simple est d'ailleurs de poursuivre ensuite la distillation jusqu'à la rendre quantitative. C'est pourquoi nous pensons que la distillation reste la méthode de séparation la plus sûre pour l'osmium et le ruthénium.

#### 4. — SÉPARATION PAR ÉCHANGE D'IONS

Un trait caractéristique du comportement des éléments de la mine du platine avec une résine échangeuse d'anions est leur fixation non quantitative et non reproductible. En milieu chlorhydrique [9] [16] [19] ou en milieu bromhydrique [20], bien que les coefficients de partage soient élevés, nous avons observé que les rendements de fixation sur une colonne de résine Dowex 1 × 8 varient couramment entre 70 et 95 % (tableau III). Beamish [21] a expliqué ce phénomène par une réduction partielle des éléments par la matrice organique de la résine, suivie d'une hydrolyse. Toutefois, l'addition d'un oxydant tel que le cérium (IV) ou le brome n'élève que très légèrement le rendement de fixation.

TABLEAU III. — Pourcentage de Ru, Os et Ir fixés sur une résine Dowex 1 × 8 dans divers milieux.

TABLE III. — Percentage of Ru, Os, Ir absorbed on a Dowex 1 × 8 ion exchange resin in various media.

Élément	Milieu		
	HCl + Ce (IV)	HBr - Br <sub>2</sub>	NaNO <sub>2</sub>
Ru	—	85	100
Os	—	68	99
Ir	87 à 95	85 à 98	100

Signalons par ailleurs que l'élution des éléments fixés sur la résine est très difficile, particulièrement pour l'iridium. Même en faisant bouillir la résine dans une solution réductrice, l'iridium n'est pas élué quantitativement.

Certains auteurs ont étudié la fixation des éléments de la mine du platine sur une résine chélatante sélective (styrène divinylbenzène à groupement guanidine) commercialisée sous le nom de Srafion NMRR [22] [23] [24]. Dans ce cas encore, les rendements de fixation ne sont pas quantitatifs.

Pour rendre la fixation quantitative nous avons pensé utiliser un milieu qui complexe fortement les éléments de la mine du platine. Nous avons choisi

les ions nitrite et nous avons étudié la fixation de Au, Pt, Ir, Ru, Pd et Os sur une résine Dowex 1 × 8 en fonction de la concentration des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et du pH. Nous avons ainsi trouvé une méthode de fixation des métaux nobles sur une colonne de résine avec un rendement toujours supérieur à 99,5 % [1] [3]. Ces résultats ont été obtenus avec une concentration de 0,1M en nitrite de sodium à pH 6.

Nous rappelons par ailleurs qu'il est possible de séparer les métaux de la mine du platine d'un grand nombre d'autres éléments en fixant ces derniers sur une résine échangeuse de cations [25]. Les conditions les plus favorables consistent à utiliser une colonne de résine Dowex 50 × 8 en milieu HCl 0,1M-éthanol 90 %. Les métaux de la mine du platine passent dans l'éluat avec un rendement supérieur à 99,5 %. Des éléments tels que Fe, Ni, Mn, Cu, Al, Mg, Ti, Sc, Co, Zn, Ag, Cd, les alcalinoterreux et les terres rares sont fixés sur la résine. Quelques éléments tels que Mo, As, Tc, Sb, Cr et les alcalins se partagent entre la résine et la solution ou ne sont pas du tout fixés. Ces éléments sont facilement séparés lorsque les métaux nobles sont fixés sur une résine échangeuse d'ions en milieu nitrite.

#### CONCLUSION

Nous avons passé en revue les causes d'erreur que nous avons rencontrées lors de la mise au point du dosage des éléments de la mine du platine. Elles conduisent à chaque fois à des erreurs par défaut qui peuvent dépasser parfois 80 %. Cette valeur peut être facilement atteinte lorsque l'iridium est mal dissous et que la solution est passée sur une résine échangeuse de cations. Celle-ci joue alors le rôle de filtre et fixe une grande partie de l'iridium. Un fort pourcentage peut être perdu par évaporation dans le cas de l'osmium et du ruthénium. Enfin, les méthodes classiques de fixation sur résine échangeuse d'anions conduisent à des pertes de 10 à 30 %.

Dans chaque cas nous proposons un moyen d'éviter ces erreurs. Ainsi pour l'étalonnage, nous conseillons l'utilisation d'alliages dilués, sauf dans quelques cas particuliers. Nous avons précisé les conditions qui évitent les pertes dues à une mauvaise mise en solution ainsi que la procédure qui permet une distillation quantitative de l'osmium et du ruthénium. Enfin, nous avons mis au point une méthode quantitative de fixation des éléments de la mine du platine sur une résine échangeuse d'anions.

Toutes ces études ont été menées dans le cadre du dosage par activation neutronique des éléments de la mine du platine; nous pensons toutefois que leurs conclusions s'appliquent à la chimie analytique de ces éléments en général.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] SAMADI (A. A.). — *Thèse*, Paris, 1976.
- [2] SAMADI (A. A.), FEDOROFF (M.). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1976, 282, 667.
- [3] SAMADI (A. A.), FEDOROFF (M.). — *Analisis* (à paraître).

- [4] CROCKET (J. H.), KEAYS (R. R.), HSIEH (S.). — *J. Radioanal. Chem.*, 1968, 1, 487.
- [5] GIJBELS (R.). — *Talanta*, 1971, 18, 587.
- [6] BATE (G. L.), HUIZENGA (J. R.). — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, 27, 345.
- [7] MORRIS (D. E. C.), KILLICK (R. A.). — *Talanta*, 1961, 8, 129.
- [8] ROWE (J. J.), SIMON (F. O.). — *Talanta*, 1971, 18, 121.
- [9] MORGAN (J. W.). — *Anal. Chim. Acta*, 1965, 32, 8.
- [10] EHMANN (W. D.), MCKOWN (D. M.). — *Anal. Letters*, 1969, 2 (1), 49.
- [11] SAMADI (A. A.), GRYNSZPAN (R.), FEDOROFF (M.). — *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1974, 19 (3), 171.
- [12] SAMADI (A. A.), GRYNSZPAN (R.), FEDOROFF (M.). — *Talanta*, 1976, 23, 829.
- [13] WESTLAND (A. D.), BEAMISH (F. E.). — *Anal. Chem.*, 1954, 26, 739.
- [14] PAYNE (S. T.). — *Analyst*, 1960, 85, 698.
- [15] CROCKET (J. H.), KEAYS (R. R.), HSIEH (S.). — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, 33, 1615.
- [16] MILLARD (H. T.), BARTEL (A. J.). — *Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry*, Brunfelt A. O. and Steines E. ed., *Universitetsforlaget*, Oslo, 1971, 353.
- [17] GIJBELS (R.), HOSTE (J.). — *Anal. Chim. Acta*, 1963, 29, 289.
- [18] APT (K. E.), GLADNEY (E. S.). — *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1484.
- [19] RUSHBROOK (P. R.), EHMANN (W. D.). — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1962, 26, 649.
- [20] DYBCZYNSKI (R.), MALESZEWSKA (H.). — *J. Radioanal. Chem.*, 1974, 21, 229.
- [21] BEAMISH (F. E.). — *Talanta*, 1960, 5, 1.
- [22] KOSTER (G.), SCHMUCKLER (G.). — *Anal. Chim. Acta*, 1967, 38, 179.
- [23] NADKARNI (R. A.), MORRISON (G. H.). — *Anal. Chem.*, 1974, 46, 232.
- [24] DAS (H. A.), JANSSEN (R.), ZONDERHUIS (J.). — *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1971, 8, 257.
- [25] STRELOW (F. W. E.), VANZYL (C. R.), BOTHMA (C. J. C.). — *Anal. Chim. Acta*, 1969, 45, 45.