

L'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION AU SERVICE DE L'INDUSTRIE

P. LEVEQUE

*Section des Applications des Radioéléments, C.E.N., Saclay,
Seine et Oise, France*

A main feature of activation analysis is its extreme sensitivity. Hence it has been principally employed for trace detection and its most extensive use has been in the control of semi-conductors and very pure metals. The need to activate the samples in an atomic reactor has, however, hindered its systematic utilization. The errors inherent in radioactivity measurements make it little suited for determining the main constituents of a sample. On the other hand, the utilization of radiation-matter interactions seems to open the way to a whole series of non-destructive and rapid analyses which are worthy of note, although they are not, strictly speaking, activation analyses.

Lorsque l'Agence Internationale de l'Energie Atomique m'a demandé de faire un exposé sur l'analyse par radioactivation au service de l'industrie, je me suis trouvé fort embarrassé pour délimiter mon sujet. En effet, le Dr C. W. Leddicotte devait traiter de l'analyse par radioactivation aux Etats-Unis et connaissant personnellement l'auteur, je savais qu'il donnerait de nombreux exemples empruntés à l'industrie et d'autre part le Dr J. Hoste devait traiter de l'analyse par activation en métallurgie. Afin d'éviter les doubles emplois, je vais essayer de vous montrer quelle est la place de l'analyse par activation parmi les autres méthodes d'analyse. De plus, je pense que le terme d'analyse par activation devient trop étroit et qu'il faudrait plutôt parler des radioéléments au service de l'analyse. Dans cet ordre d'idée, je crois que l'utilisation des propriétés du rayonnement permet d'envisager le développement de nouvelles méthodes d'analyse.

COMPARAISON AVEC LES AUTRES MÉTHODES D'ANALYSE

Comme le dit le Dr G. B. Cook dans son exposé, ce qui caractérise l'analyse par activation est son extrême sensibilité, variable évidemment suivant les éléments. L'analyse par activation trouve donc un emploi privilégié partout où il s'agit de détecter des traces. En effet, les méthodes chimiques classiques seraient bien incapables de doser certaines terres rares (Dy, Eu, Sm) dans le graphite¹ à des teneurs de 10^{-9} g/g, ou les contaminants des semi-conducteurs à des teneurs du même ordre de grandeur² ou enfin les contaminants de métaux très purs³. Les autres méthodes physico-chimiques: polarographie, colorimétrie, ou physiques: spectrographie d'émission, ont des sensibilités moindres. De plus, dès qu'il y a mise en solution, les risques de perte par adsorption, par coprécipitation, deviennent très grands et les résultats n'ont plus de sens. Le fait qu'après activation il soit possible d'ajouter la quantité d'entraineur que l'on veut, permet de faire toutes

les séparations chimiques sans danger. Cependant, il s'agit le pluspart du temps d'activer le matériau dans un réacteur nucléaire, ce qui freine un peu le développement de la méthode. Bien sûr, il existe d'autres modes d'activation tels que les accélérateurs et les sources de neutrons (Ra + Be par exemple), mais les flux dont on dispose sont moindres. On perd en effet un facteur 10^3 en passant d'un réacteur moyen à un Van de Graaff et d'un facteur 10^8 en utilisant une source de Ra + Be de 1 curie. Notons en passant qu'une telle source vaut 100.000 nouveaux francs français, ce qui décourage d'éventuels utilisateurs. Les sources polonium-béryllium sont plus accessibles et nécessitent une plus petite protection gamma, mais la demi vie trop courte du polonium amène un remplacement périodique des sources. Evidemment, les appareils peuvent être utilisés comme sources de particules chargées ou comme sources de photons énergiques, ce qui permet d'étendre l'analyse par activation aux éléments légers. Je citerai par exemple le dosage du bore dans le germanium.⁴

L'analyse par activation est accompagnée d'un certain nombre d'erreurs inhérentes à la méthode, si bien que la précision globale de la détermination ne dépasse que rarement le un pour cent fatidique. Dans certains cas de déterminations de faibles traces, il faut parler le plus souvent de 10 pour cent. Dans ces conditions, la méthode devient moins intéressante pour la détermination des constituants principaux d'un échantillon. Les autres méthodes sont concurrentielles. Cependant, l'analyse par activation peut apporter un gain de temps important dans tous les cas où la mise en solution est longue. C'est ainsi que nous avons déterminé le fluor et le chlore dans des trifluorochloroéthylènes. Il faut citer aussi le dosage de certains constituants des verres⁵. D'autre part, l'analyse par activation peut rendre de grands services dans tous les cas où les séparations chimiques sont difficiles ou incomplètes.

L'INTERACTION RAYONNEMENT MATIÈRE COMME MOYEN D'ANALYSE

Un des obstacles au développement de l'analyse par activation est, nous l'avons déjà vu, la nécessité de posséder un moyen puissant d'activation. On ne se procure pas un réacteur atomique ou un Van de Graaff comme on se procure un spectrographe à réseau! Par contre, il est possible d'acheter des radioéléments à longue période et d'utiliser leur rayonnement. Je voudrais faire un inventaire aussi complet que possible de nos moyens actuels.

Méthodes par absorption

Le propre de cette méthode est de mesurer l'affaiblissement d'un faisceau de rayonnement ou de particules. On peut citer de nombreux exemples. Les plus anciens peut-être furent ceux de l'industrie du pétrole:

dosage du soufre dans les pétroles bruts⁶ par absorption de la raie X de 6 keV émise par le fer-55; plus récemment, cette source a été remplacée par une source de rayonnement de freinage: tritium adsorbé sur titane⁷;

dosage du plomb tétraéthyle dans l'essence par absorption du rayonnement de freinage d'une source de tungstate de prométhium⁸;

L'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION DANS L'INDUSTRIE

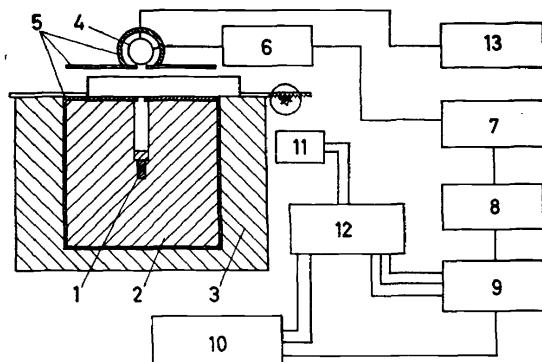


Figure 1. Dispositif pour la mesure d'humidité par absorption de neutrons thermiques: 1 source de neutrons; 2 parafine; 3 plomb; 4 détecteur de neutrons lents; 5 cadmium; 6 préamplificateur; 7 amplificateur; 8 discriminateur d'amplitude; 9 échelle de comptage; 10 enregistreur automatique; 11 moteur; 12 programmeur; 13 haute tension

mesure du rapport C/H par l'analyse fine de l'absorption du rayonnement bêta⁹.

Mais on peut utiliser aussi l'absorption des neutrons thermiques. La Figure 1 montre le dispositif utilisé dans ce cas. Les neutrons thermiques sont produits par un classique " canon à neutrons ". Le relevé des résultats numériques est fait automatiquement.

La Figure 2 est un exemple de l'utilisation de cette méthode pour le dosage de l'humidité dans des produits divers¹⁰. Nous avons pu mettre en évidence la diffusion de l'eau d'un sable humide vers un sable sec. On a aussi utilisé cette méthode pour le dosage du bore dans le pyrex⁵.

Il suffit alors d'utiliser des sources de (Ra + Be) de quelques millicuries seulement.

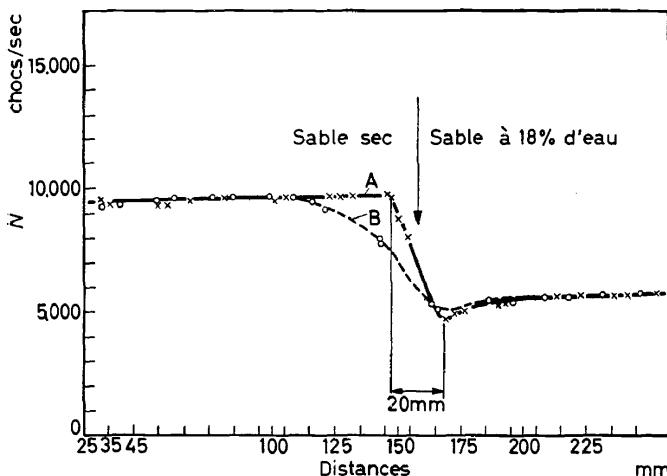


Figure 2. Diffusion de l'eau dans le sable: A, exploration automatique d'un échantillon immédiatement après sa préparation; B, exploration automatique du même échantillon 3 h après sa préparation

Méthode par diffusion

L'étude systématique de la rétrodiffusion du rayonnement bêta a permis de mettre au point un certain nombre d'analyses non destructives. On utilise dans tous les cas le fait que la rétrodiffusion des électrons est proportionnelle à \mathcal{Z}^2 . On peut citer:

le dosage du tungstène dans les aciers¹¹;

l'analyse de solutions binaires^{12, 13}.

Sous cette rubrique il faut rappeler le dosage de l'humidité par thermalisation de neutrons rapides.

Méthode par excitation

On peut exciter les raies X caractéristiques d'un élément soit par des électrons provenant d'une source bêta^{14, 15}, soit par les raies X émises par certains radioéléments¹⁶ qui décroissent par capture K. Sur la *Figure 3* on peut voir la raie X caractéristique du plomb. Les raies X des autres éléments sont en dessous du seuil de l'appareil. L'utilisation d'un compteur proportionnel à remplissage krypton ou argon, ou d'un photomultiplicateur d'électrons associé à un cristal mince permet de sélectionner les énergies X voulues et d'obtenir aussi des analyses rapides. Cette méthode est en cours d'exploration au Commissariat à l'Energie Atomique et déjà nous avons mis au point, en collaboration avec l'Institut de Recherches Sidérurgiques, le dosage du fer et du calcium dans les minerais de fer¹⁷. Pour cette application, nous avons réalisé un ensemble représenté par la *Figure 4*. L'aimant permanent nous permet d'éliminer les électrons rétrodiffusés qui donneraient un bruit de fond trop élevé.

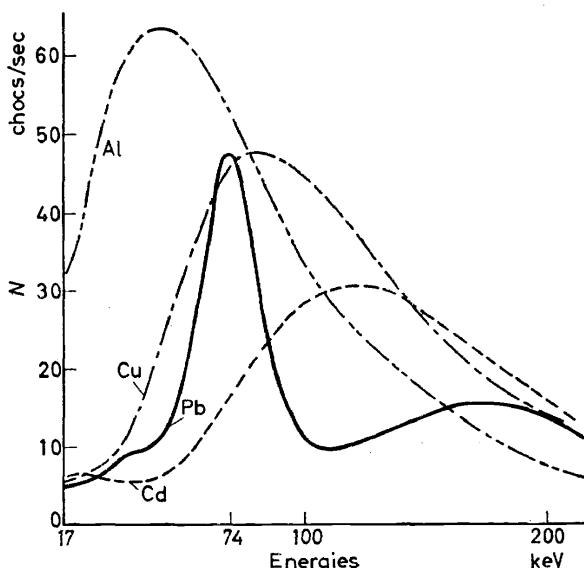


Figure 3. Spectres de bremsstrahlung de $^{90}\text{Sr} + \text{Y}$ (β^- de 2·18 MeV) transmis par des cibles de 1 g/cm^2

L'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION DANS L'INDUSTRIE

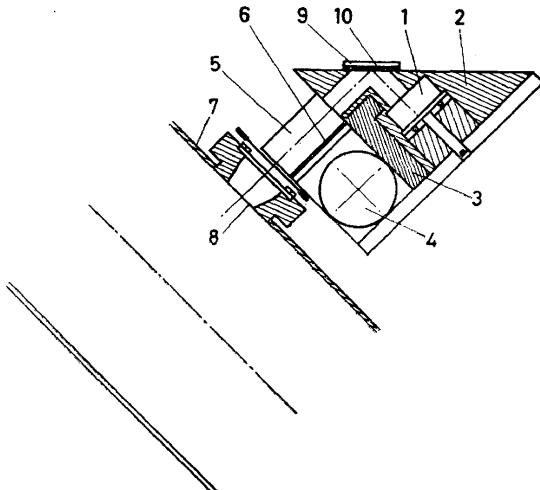


Figure 4. Tête de mesure pour la fluorescence β, X : 1, source β ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$); 2, corps en aluminium; 3, bouclier en plomb; 4, aimant permanent; 5, entrefer; 6, écran en Plexiglass; 7, compteur proportionnel; 8, beryllium: 20 mg/cm^2 ; 9, support; 10, dépôt

On peut classer également dans cette catégorie le dosage isotopique du lithium. Le sel à analyser est mélangé à du sulfure de zinc et le tout est irradié par les neutrons thermiques provenant d'une source (Ra + Be) noyée dans la parafine. Un photomultiplicateur détecte les éclairs émis par le sulfure de zinc lorsque les produits de la réaction $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ heurtent une particule de ZnS.

Rappelons également le dosage du bore dans les aciers¹⁸ par réaction (n,α) et détection de ceux-ci par plaques photographiques.

Comme on le voit, l'utilisation des propriétés du rayonnement amène toute une gamme variée d'analyses qu'il est difficile d'appeler par activation et qui pourtant font appel à des radioéléments.

Pour être complet il faudrait signaler également tous les services qu'a pu rendre à l'analyse l'emploi des radioéléments pour la mise au point de méthodes et pour l'étude de la chromatographie. Ce bel ensemble de réalisations montre combien le développement de l'énergie atomique a été bénéfique à l'analyse.

Bibliographie

- ¹ P. Leveque. *Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 1st, Geneva, 1955, 8/P/342
- ² G. H. Morisson et S. F. Cosgrove. *Anal. Chem.*, **28**, 320-323 (1956)
- ³ J. Gaitet et P. Albert. *Compt. rend.*, **247**, 1861-1863 (1958)
- ⁴ R. A. Gill. *A.E.R.E./C.R.* 2758
- ⁵ P. Le Clerc et M. Bonnaud. *Symposium sur la fusion du Verre. Union scientifique continentale du verre*. Bruxelles, oct. 1958
- ⁶ H. K. Hughes et J. W. Wilczowski. *Anal. Chem.*, **26**, 1889-1899 (1954)
- ⁷ M. Kannuna et J. F. Cameron. *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **2**, 76 (1957)
- ⁸ P. Martinelli et D. McPherson. Dosage du plomb tétraéthyle dans l'essence (à paraître)
- ⁹ V. N. Smith et J. W. Otvos. *Anal. Chem.*, **26**, 359-366 (1954)
- ¹⁰ P. Leveque et al. *Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd, Geneva, 1958, 15/P/1231
- ¹¹ J. Fodor et Ch. Varga. *Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd, Geneva, 1958, 15/P/2241

P. LEVEQUE

- ¹² L. Danguy et F. Grard. *Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd, Geneva, 1958, 15/P/125
¹³ Anonyme. *Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd, Geneva, 1958, 15/P/1286
¹⁴ P. Leveque, P. Martinelli et S. May. *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, 4, 41-44 (1958)
¹⁵ L. Reiffel. *Nucleonics*, 13, No. 3, 22-24 (1955)
¹⁶ G. B. Cook, C. E. Mellish et J. A. Payne. *Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd, Geneva, 1958, 15/P/285
¹⁷ P. Martinelli et Seibel. "Applications de la fluorescence excitée au moyen des rayons β à la mesure des épaisseurs de dépôts et à l'analyse", Communication au 8e Colloque International de spectroscopie, Lucerne, sept. 1959, (à paraître)
¹⁸ I. Curie. *Bull. soc. chim. France*, 1953 C 94-97

DISCUSSION

J. HOSTE (*Belgium*): In connection with radioactivation analysis involving particles other than neutrons, we have used 12 MeV deuterons at the University of Ghent to determine magnesium in nodular cast iron in amounts of 0.1-0.01 per cent. As it is difficult to monitor deuterons produced in a cyclotron precisely, an internal standard has been used. The magnesium produced sodium-22 by the (d,α) reaction, the reaction for the internal standard being $^{56}\text{Fe}(d,\alpha)^{54}\text{Mn}$. Sodium-22 is a long-lived isotope, which is essential as the cyclotron at Louvain is more than 50 miles away from Ghent. After irradiation, the target is dissolved in strong hydrochloric acid, the iron extracted with isoamyl acetate and the aqueous solution passed through an anion-exchange column to separate the sodium-22 from the manganese-54. From the ratio of the activities of ^{22}Na and ^{54}Mn a calibration curve can be constructed. When ten minute irradiations are used with a beam strength of 100 μA , it is possible to measure down to 0.01 per cent of magnesium in nodular cast iron.

G. B. COOK (*U.K.*): I should like to add a few comments on the subject of X-ray fluorescent spectroscopy which has some interesting applications to analysis in industry.

Where a β -source such as ^{35}S is used to excite the target, the bremsstrahlung produced has a wide energy range with non-characteristic interactions with the target, for instance the Compton effect. Much lower background effects are obtained if the β -sources are replaced by K -capture isotopes, where only monoenergetic photons are concerned. With a barium target, for example, a characteristic barium curve with a sharp peak and very little background is obtained.

If a proportional counter is used to distinguish the energies of the induced X-radiation, the essential requirements of X-ray fluorescent spectrometry are met. Although the resolution of the proportional counter is not as high as that of an instrument using an X-ray tube and crystal spectrometer, it is sufficient to permit separation of elements differing in atomic number by three or more, but it is difficult to separate elements differing in atomic number by two, and impossible if they differ by only one.

While this technique is not sufficiently sensitive for the detection of trace elements, it is adequate for the purposes of many simple analyses and has many industrial applications, such as measuring the thickness of a layer of chromium-plating on nickel down to 10^{-6} in., or rapidly distinguishing various types of steel in factory stocks by measuring the molybdenum content, which we have determined down to 0.1 per cent in a series of specimens.

L'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION DANS L'INDUSTRIE

This result was equal to those obtained by a non-dispersive system with an X-ray tube as exciter and a proportional counter for energy resolution; at the same time, the background/signal ratio was better in the *K*-capture isotope system because only a single energy-line was measured.

The use of this technique is somewhat restricted by the difficulty in obtaining suitable exciter sources. ^{131}Cs (with a rather short half-life of 10 days), ^{55}Fe , ^{241}Am and some others have been used. On the other hand, 100 μc of active material is usually enough for a source.

This work has been performed by C. E. Mellish and J. A. Payne of the Isotope Division at Harwell.

D. MAPPER (U.K.): Since Dr Leveque has mentioned methods of analysis other than neutron activation, I should like to mention an example of proton activation analysis carried out by R. A. Gill in the Analytical Chemistry Group, Harwell*. A method is described of determining boron in silicon in quantities down to 10^{-9} g by proton activation analysis. The method is of importance in semi-conductor work.

Samples were irradiated in the synchro-cyclotron at Harwell with protons of a maximum energy of 20 MeV. The principal reactions were $^{11}\text{B}(\text{p},\text{n})^{11}\text{C}$, a positron-emitter with a half-life of 20.4 min, and $^{30}\text{Si}(\text{p},\text{n})^{30}\text{P}$, also a positron-emitter with a half-life of 2.5 min. The ^{11}C was chemically separated from the silicon in the presence of carrier and the ratio of the activities of ^{11}C and ^{30}P was determined.

E. SOMER (Denmark): Has activation analysis been used in France for the determination of poisonous trace elements in wines and spirits, *e.g.*, arsenic, zinc, copper and mercury, which may be introduced by the use of pesticides in the growing of the grapes? In many countries there are strict regulations on the maximum permissible amounts of these elements in foodstuffs. We have found that activation analysis is important in this field.

We have developed a systematic analysis for the determination of arsenic, zinc and copper in vegetables, fruit juices and cherry brandy.

Samples and standards are irradiated at a flux of 10^{12} neutrons cm^{-2} sec^{-1} for 1-3 days. After addition of arsenic, copper and zinc carrier, organic matter in the sample is destroyed by treatment with fuming nitric acid and concentrated sulphuric acid. The sample is evaporated with hydrochloric acid and is made 0.4N with regard to hydrochloric acid after neutralization with sodium carbonate. Sulphides are then precipitated with hydrogen sulphide. The washed precipitate is dissolved in aqua regia. After neutralization sodium sulphide is added and copper is determined in the precipitate. Sulphuric acid is added to the filtrate and arsenic is determined in the precipitate. Hydrogen sulphide is removed from the filtrate of the hydrogen sulphide precipitation and sodium hydroxide and sodium peroxide are added. The solution is kept at 80°C for 15 min and centrifuged. Sodium sulphide is added to the filtrate and zinc is determined in the precipitate.

* R. A. Gill. "Proton activation analysis in the determination of sub-microgram amounts of boron in silicon", *A.E.R.E. Report No. C/R 2758*, 1958.

P. LEVEQUE

The activity of the precipitates is measured in a gamma spectrometer to ensure radiochemical purity or to discriminate against activities from other elements.

The concentrations usually found are 0·1–5 parts/million and the accuracy is better than 20 per cent.

M. Leveque mentioned that only tritium bremsstrahlung sources had been used in the oil industry for the determination of sulphur and lead. We have used these sources in the paper industry in thickness gauges for the measurement of P.V.C. and Saran coatings on paper (water-vapour-tight paper). Owing to the chlorine content of the coating the radiation is absorbed more strongly in the coating than in the paper. The absorption in 1 mg/cm² Saran is the same as in 5 mg/cm² of paper and the method is thus insensible against variations in the paper thickness.

P. LEVEQUE (*France*): I have had no experience in determining trace elements in wine.

J. M. A. LENIHAN (*U.K.*): The possibility of arsenic contamination of wine is not to be lightly dismissed. In the early years of this century a serious outbreak of arsenical poisoning among beer-drinkers in the United Kingdom was investigated under Lord Kelvin and found to be due to arsenic introduced into the beer with glucose in the manufacture of which impure sulphuric acid was used.

Quite recently, a number of hair samples provided by female laboratory workers were found to be rich in arsenic, the origin of which was traced to the laboratory detergent which they sometimes used to wash their hair. The two widely used synthetic detergents concerned were found to contain up to 100 parts/million of arsenic. They were produced from shale oil by means of sulphuric acid made from pyrites by the lead chamber process. In spite of the additional cost, the manufacturers concerned now use arsenic-free sulphuric acid.

H. SELIGMAN (*I.A.E.A.*): Machine analysis presents a difficult problem in that the need to heat the target may affect the target material.

G. W. LEDDICOTTE (*U.S.A.*): Our laboratory has not yet been approached by the wine industry but we have done much work of a similar kind, such as the analysis of yeasts, the localization of various trace substances in sugar cane, testing for the presence of selenium in cattle food (which is important in areas where cattle suffer from white mitosis), and the analysis of vitamin products originating in cereals. In the last case our laboratory has been able to make a semi-quantitative analysis of about seventy substances in hay. Many problems of this general nature can best be solved by radioactivation analysis.

J. GILAT (*Israel*): Dr Steiger of the Technion in Haifa reported at the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy on a method of gauging the thickness of histological and other biological specimens by using the absorption of α -particles from polonium. It was also possible to calculate the elemental composition at various points on the samples and its variation.