

ANALYSE SYSTÉMATIQUE DE L'ALUMINIUM ET DU FER DE "ZONE FONDUE" APRÈS IRRADIATION À LA PILE ATOMIQUE

PH. ALBERT*

C.N.R.S., 15 rue G. Urbain, Vitry, Seine, France

Radioactivation analysis has been used in studies on the preparation of metals of high purity, and on the influence of minute amounts of impurities in metals. Since only small quantities of material have been available for examination, a scheme has been developed which permits the separation of a large number of radioisotopes from one analytical sample.

Examples are given of the analysis of impurities in specimens of aluminium and iron.

Au laboratoire du Professeur Chaudron à Vitry, une part importante des recherches porte sur la préparation de métaux à un très haut degré de pureté et sur l'étude de l'influence de très faibles concentrations d'impuretés sur les propriétés physiques et chimiques de ces métaux, en particulier l'aluminium et le fer.

C'est pourquoi nous avons entrepris d'utiliser les radioisotopes pour ces études et en particulier pour déterminer la pureté de nos échantillons et suivre les différentes étapes de leur purification.

Disposant seulement de petites quantités de métal pour l'analyse, nous avons dès le début de nos essais en 1950 recherché à isoler le plus grand nombre possible de radioisotopes sur une prise d'essai. Nous voulons vous présenter le schéma des séparations chimiques que nous utilisons actuellement et vous donner quelques exemples des résultats obtenus.

CAS DE L'ALUMINIUM

Nous irradiions environ 1 g de métal pendant une semaine dans EL_2 à Saclay et si nous voulons éviter la réaction (n,α) sur l'aluminium nous ne pouvons utiliser qu'un flux de 10^{12} neutrons $cm^{-2} sec^{-1}$ environ. L'échantillon est décapé à la soude, puis dissout dans l'acide chlorhydrique contenant quelques mg de chlorure mercurique. Nous séparons alors les radioisotopes produits en grands groupes principaux par des précipitations par des réactifs simples :

(1) Hydrogène sulfuré en milieu acide chlorhydrique sur du cuivre et de l'arsenic entraîneurs. Nous séparons à ce moment l'aluminium en chlorure d'aluminium hydraté ($6H_2O$).

(2) Ammoniaque en milieu réducteur pour obtenir le chrome, puis en milieu oxydant pour précipiter le manganèse en bioxyde de manganèse sur du lanthane et du manganèse entraîneurs.

(3) Hydrogène sulfuré en milieu ammoniacal sur nickel, cobalt, zinc et cadmium entraîneurs.

* Travail effectué en collaboration avec M. J. Gaittet.

(4) Carbonate d'ammonium sur calcium et strontium entraîneur.

(5) Enfin il reste en solution les éléments du groupe des alcalins, car nous poussons chaque séparation jusqu'à épuisement des ions de chaque groupe de la solution en effectuant autant de précipitations qu'il est nécessaire (trois ou quatre, s'il le faut).

Au moment de sa séparation, chaque grand groupe chimique est pris en charge par un chercheur qui entreprend alors la séparation des radioisotopes selon les processus que vous montre le schéma de la *Figure 1*.

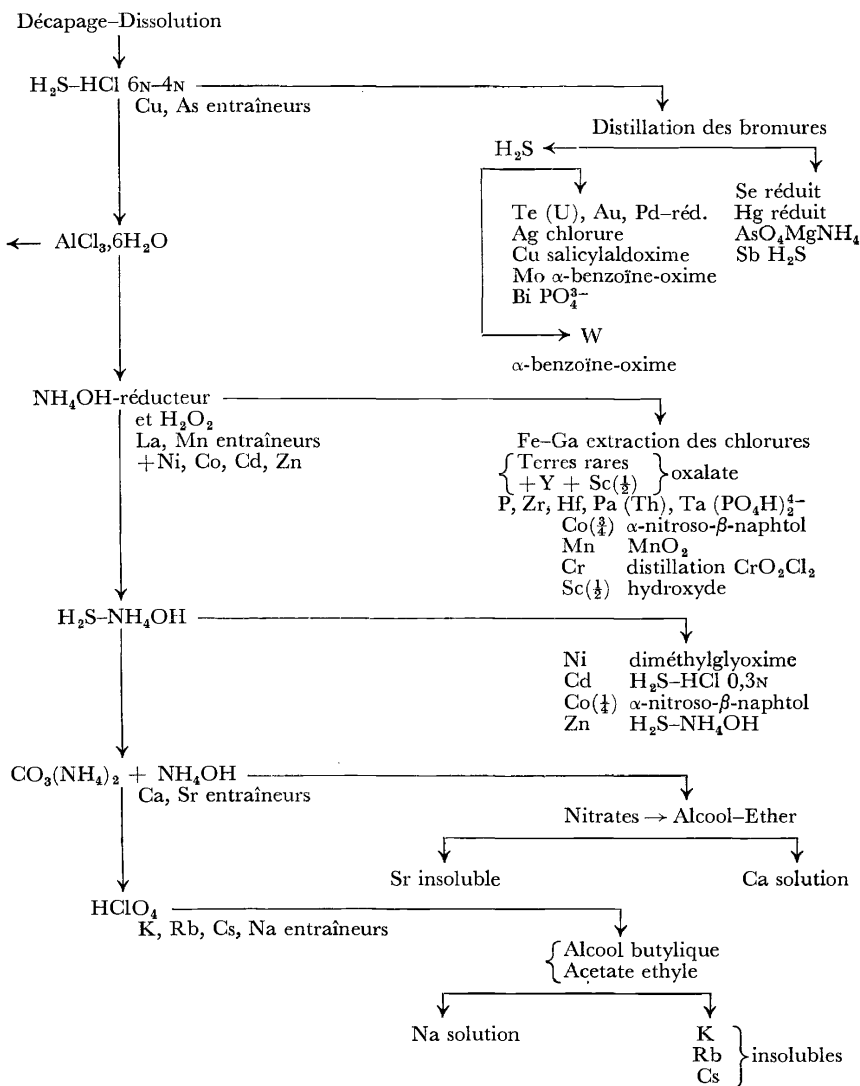


Figure 1. Analyse systématique de l'aluminium pur. Schéma des séparations chimiques effectuées pour isoler les radioisotopes produits pendant l'irradiation aux neutrons

Groupe des éléments dont les sulfures précipitent en milieu acide chlorhydrique

En général sur trois à cinq précipités successifs nous récupérons la totalité du cuivre, tellure, or, palladium, bismuth, tungstène, molybdène, sélénium, mercure, arsenic et antimoine. Une première séparation en deux sous groupe des radioisotopes de ce groupe est obtenue par distillation des bromures de sélénium, mercure, arsenic et antimoine. Dans le résidu on reprécipite en milieu acide sulfurique dilué le tellure, or, palladium, cuivre, molybdène, le bismuth par hydrogène sulfuré tandis que le tungstène reste en solution. Le tellure, l'or et le palladium sont séparés par extraction du bromure d'or par l'éther et dans la phase aqueuse on effectue la séparation de la diméthylglyoxime de palladium. Du tellure reprécipité on sépare l'iode par distillation, ce qui permet de détecter la présence, nuisible pour l'analyse, d'uranium par le ^{132}I ($t_{\frac{1}{2}} = 2.4 \text{ h}$). Après un ou deux traitements de purification de chacun des isotopes isolés on obtient des courbes de décroissances pures.

Groupe des éléments dont les hydroxydes précipitent en milieu ammoniacal

Le premier hydroxyde de "lanthane entraîneur" est précipité en milieu réducteur car nous avons constaté que le chrome est bien mieux entraîné dans ces conditions. Les deux ou trois autres hydroxydes de "lanthane + manganèse entraîneurs" sont précipités par l'eau oxygénée de façon à entraîner manganèse en bioxyde de manganèse. Ensuite sur la dissolution de ces hydroxydes nous séparons successivement:

(1) Le fer et le gallium par extraction des chlorures par l'éther. Le fer et le gallium sont séparés par traitement à la soude.

(2) Les terres rares et environ un tiers à une moitié du scandium et l'yttrium sous forme d'oxalates de lanthane; ensuite ce groupe est séparé par échange d'ion sur résine "Dowex 50".

(3) Le zirconium, le hafnium et le protactinium venant du thorium, le tantalum et le phosphore qui sont précipités ensemble par les triphosphates de zirconium "entraîneur".

(4) 75 pour cent du cobalt (ce qui est entraîné par les hydroxydes) sur une alpha-nitroso-bêta-naphtol.

(5) Le manganèse sous forme de bioxyde de manganèse en milieu acide chlorhydrique (0,1N).

(6) Le chrome et la seconde moitié du scandium sur un hydroxyde de zirconium entraîneur en milieu réducteur. Ensuite le chrome est séparé du scandium par distillation du chlorure de chromyle.

Séparation des terres rares, yttrium, scandium

C'est, croyons-nous, pour la première fois en 1950 que nous avons montré la présence de terres rares dans l'aluminium même de très haute pureté. Par l'éluion, suivant le procédé de Nerwick, par le lactate d'ammonium des radioisotopes du groupe des terres rares fixées sur une résine "Dowex 50", nous avons pu séparer, dans un type d'aluminium raffiné par double électrolyse, dix éléments. Le *Tableau 1* montre les isotopes identifiés et les activités mesurées. Le schéma de la *Figure 2* présente dans un diagramme

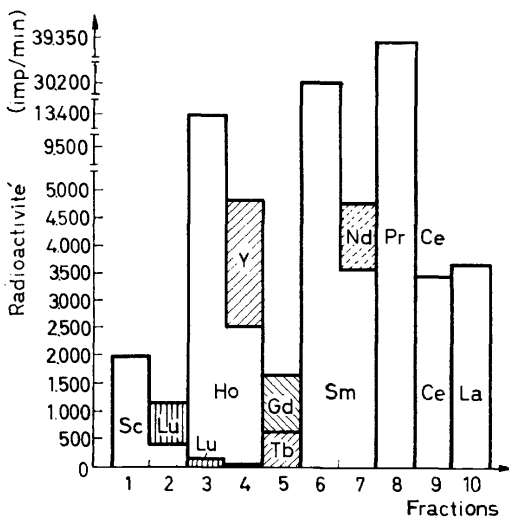


Figure 2. Diagramme schématisique montrant l'ordre d'élution des éléments des terres rares détectés dans un échantillon d'aluminium de titre conventionnel 99,9992 pour cent

plus suggestif ces résultats. Nous préciserons que l'identification du scandium dans les premières fractions élues est très facilitée par emploi de la spectrométrie gamma (Figure 3). Nous mentionnerons tout de suite que ces dosages sont très importants; en effet, si le scandium est à une teneur de l'ordre de 0,5 à 1 parties/million dans l'aluminium pur industriel,

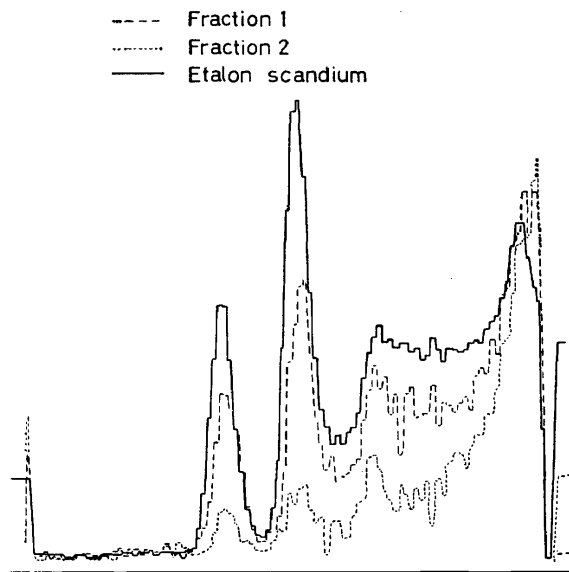


Figure 3. Comparaison des spectres du rayonnement γ des fractions 1 et 2 de l'élution des terres rares au spectre du rayonnement γ d'un étalon de scandium-46

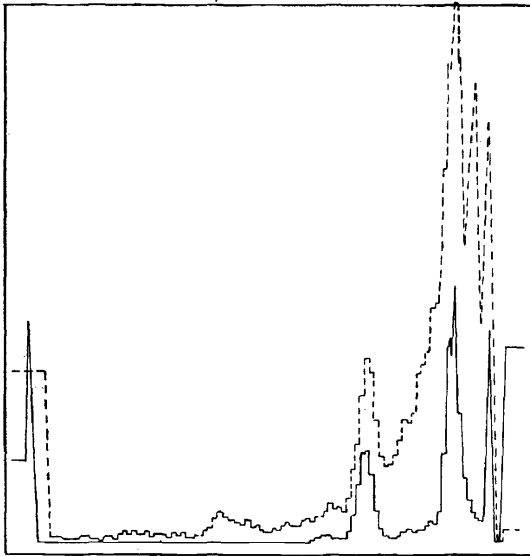


Figure 4. Analyse d'un échantillon d'aluminium raffiné de titre conventionnel 99,9992 pour cent: --- Spectre du rayonnement γ du groupe des phosphates insolubles $(\text{PO}_4\text{H})_2 \text{Zr}$ sur Al 6174 \rightarrow Th: 2×10^{-3} parties/million); — spectre du rayonnement γ du protactinium-233 ($^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa}$; Th: 3 μg)

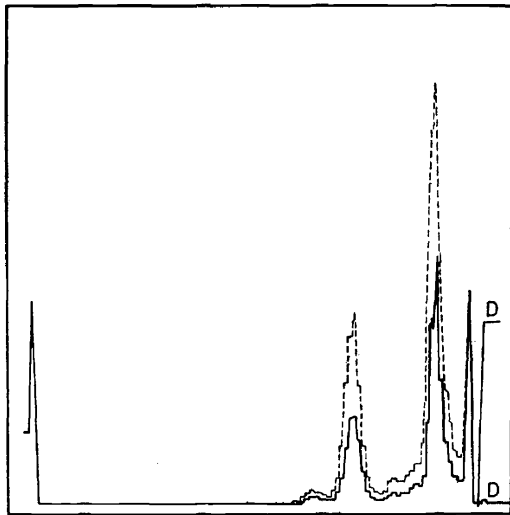


Figure 5. Analyse d'un échantillon d'aluminium prélevé en queue d'un barreau traité par "zone fondue". Comparaison du spectre du rayonnement γ du groupe des phosphates insolubles (---) et du spectre du rayonnement γ d'un étalon protoactinium 6 parties/million de thorium (—)

Autres groupes chimiques

En ce qui concerne les autres groupes, les séparations décrites dans le tableau de la *Figure 1* sont simples et ne nécessitent pas de commentaires.

Dans le groupe des alcalins nous avons isolé le sodium des éléments dont les perchlorates sont insolubles afin de séparer éventuellement le ^{42}K ($t_{1/2} = 12,4$ h) du ^{24}Na ($t_{1/2} = 15$ h). Le groupe des perchlorates ne contient pas de radioactivité; par contre, nous trouvons dans les aluminiums industriels de 2 à 4 parties/million de sodium. Dans l'aluminium de "zone fondue" la teneur en sodium est inférieure ou égale à 0,2 parties/million; en effet, nous ne pouvons dire encore actuellement s'il y a 0,2 parties/million "d'essai à blanc" dû à la réaction (n, α) produite par la petite fraction de neutrons rapides qui peuvent se trouver dans le flux de neutrons thermiques.

CAS DE L'ANALYSE DU FER PUR

Nous avons commencé nos essais sur le fer en ne changeant que le procédé de séparation de l'élément de base: le fer est extrait par l'éther en chlorure ferrique. Dans l'extrait à l'éther on isole le gallium par traitement à la soude et donc le premier sous-groupe du groupe des hydroxydes disparaît.

Pendant, nous avons dû changer très vite la technique d'attaque du fer car, si le fer est pur, il ne s'attaque que très lentement dans l'acide chlorhydrique.

Nous dissolvons le fer par l'acide nitrique, chassons l'excès d'acide par l'acide formique et complexons le fer par l'acide oxalique. Dans ces conditions, il y a quelques modifications nécessaires du schéma analytique de la *Figure 1*.

Le cadmium précipite par hydrogène sulfuré en milieu acide oxalique et vient prendre la place du tungstène qui, lui, ne précipite plus.

On isole alors le tungstène sur un nouveau groupe qui se place après l'extraction du chlorure ferrique à l'éther et avant la précipitation du groupe des hydroxydes. En milieu chlorhydrique 6N, on précipite le tungstène sur "entraîneurs" cuivre et arsenic par hydrogène sulfuré en trois à quatre précipitations successives.

RÉSULTATS DES ANALYSES SYSTÉMATIQUES

Le *Tableau 2* réunit à titre d'exemple les résultats de quelques analyses d'aluminium et de fer de très haute pureté.

Nous noterons que la teneur en molybdène du fer s'explique par la présence de cette impureté dans la nacelle de chaux utilisée; le fer électrolytique d'origine ne contient que 2 parties/million de molybdène. La teneur en cuivre est également anormalement élevée, actuellement nous trouvons 0,5 parties/million de cuivre environ dans le fer de "zone fondue".

Pour l'aluminium il est important de savoir que l'aluminium dont l'analyse est réunie dans la première colonne est un métal très pur industriel raffiné par double électrolyse dont le titre conventionnel, tenant compte seulement du cuivre, fer et silicium est de 99,9992 pour cent (Fe = 3, Cu = 2, Si = 3 parties/million) alors que son titre réel est de l'ordre de 99,9950 pour cent (~ 50 à 60 parties/million).

Tableau 2. Résultats montrant les concentrations en impuretés trouvées dans des échantillons d'aluminium et de fer très purs. Pour un grand nombre d'éléments nous ne détectons que de très faibles radioactivités et selon les conditions expérimentales des mesures nous pouvons préciser que les concentrations d'impuretés sont \leq ou $<$ ou \ll , aux valeurs numériques du tableau. Les concentrations sont exprimées en parties par million (10^{-6})

Eléments dosés	Aluminium 99,9992%	Aluminium nacelle "Al ₂ O ₃ "	"zone fondue" nacelle "graphite"	Fer "zone fondue"
Selenium	<0,1	—	<0,02	<0,02
Mercure	\leq 0,01	—	<0,004	\leq 0,01
Arsenic	0,15	0,001	0,001 ₅	\leq 0,002
Antimoine	1,2	0,002	0,002 ₆	\leq 0,002
Cuivre	1,9	0,080	0,020	4,8
Molybdène	\leq 0,2	—	—	5.
Tungstène	\leq 0,01	—	—	0,03
Bismuth	<0,1	—	—	<0,1
Argent	<0,1	—	\leq 0,1	\leq 0,1
Or-Pd	\leq 0,001	\leq 0,001	\leq 0,001	\leq 0,001
Tellure	\leq 0,1	—	—	<0,05
Uranium (Tef)	0,002	—	—	<0,002
Fer	3.	\leq 1	\leq 1	—
Gallium	0,3	0,05	0,02	0,02
Manganèse	0,25	0,15	0,12	\leq 0,5
Tantale	\leq 0,01	\leq 0,01	\leq 0,01	\leq 0,01
Zirconium	<0,2	<0,2	<0,2	1.
Hafnium	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Thorium (Pa)	\leq 0,1	—	—	<0,002
Chrome	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Scandium	0,4-0,5	0,4-0,5	0,4-0,5	\leq 0,01
Yttrium	0,02-0,04	\leq 0,001	\leq 0,001	\leq 0,001
Lutecium	0,002-0,004	\leq 0,0001	\leq 0,000.1	\leq 0,000.1
Holmium	0,005-0,010	\leq 0,0001	\leq 0,000.1	\leq 0,000.1
Gadolinium	0,02-0,04	\leq 0,01	\leq 0,01	\leq 0,01
Terbium	0,003-0,006	\leq 0,001	\leq 0,001	\leq 0,001
Samarium	0,005-0,010	\leq 0,000.1	\leq 0,000.1	\leq 0,000.1
Néodyme	0,10-0,20	\leq 0,01	\leq 0,01	\leq 0,01
Praséodyme	0,05-0,10	\leq 0,001	\leq 0,001	\leq 0,001
Cerium	0,30-0,60	\leq 0,01	\leq 0,01	\leq 0,01
Lanthane	\sim 0,01	\leq 0,001	\leq 0,001	\leq 0,001
Nickel	2,5	\leq 1.	\leq 0,5	0,5
Cadmium	3,5	0,025-0,070	\leq 0,002	\leq 0,01
Cobalt	\leq 0,010	\leq 0,010	\leq 0,01	0,25
Zinc	17-20	1.	\leq 0,05	<0,01
Calcium	4-5	\leq 0,5	\leq 0,5	<0,5
Strontium	\leq 1	\leq 0,5	\leq 0,5	<0,5
Sodium	2	\leq 0,2	\leq 0,2	<0,01
Potassium	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rubidium	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Caesium	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>Dosages sur prises séparées</i>				
Baryum	6 \pm 1	0,03 \pm 0,005	0,03 \pm 0,005	—
Chlore	\leq 0,01	\leq 0,01	\leq 0,01	\leq 0,01
Brome	\leq 0,01	\leq 0,01	\leq 0,01	\leq 0,01
Iode	\leq 0,001	\leq 0,001	\leq 0,001	\leq 0,001
Phosphore	3	—	0,04	\leq 0,02
Soufre	15	—	1 \pm 0,5	\leq 0,5
Carbone	1-2*	1-2*	—	10-25†

* Dosage par irradiation dans les Deutons.

† Dosage par oxydation de C en CO₂.

