

Die vorliegenden Berechnungen wurden zum Teil auf der automatischen Rechenanlage ERMETH des Instituts für angewandte Mathematik an der Eidg. Technischen Hochschule (Leitung Prof. Dr. E. STIEFEL) durchgeführt. Herrn A. REBER, Leiter der Lochkarten-Sektion der Eidg. Post-, Telephon- und Telegraphenverwaltung danken wir für die Erlaubnis zur Benützung der IBM-650-Anlage und Herrn W. DÜRIG für seine Hilfe bei der Ausführung der Rechnungen. Schliesslich dankt E. HEILBRONNER dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. HANSRUEDI STRAUSS dankt der GEIGY-JUBILÄUMS-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums.

#### SUMMARY

The HÜCKEL-type LCAO-MO's  $\Phi_j$  and their corresponding eigenvalues  $E_j$  have been tabulated for the seven lowest members of the benzologous tropylium cations, together with their charge densities, bond orders and free valencies.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---

### 158. Macro- et microdosage de traces de cobalt

#### VII<sup>1)</sup> Microdosage polarographique, spectrophotométrique et par activation aux neutrons, du cobalt dans une fonte. Etude comparative

par J. Vogel, D. Monnier et W. Haerdi

(18 V 60)

Parmi les impuretés des alliages utilisés dans la fabrication des réacteurs atomiques, l'une des plus gênantes est le cobalt qui, lors de l'irradiation, donne du  $^{60}\text{Co}$ , radio-isotope de longue période, émetteur de rayons gamma pénétrants. Aussi cherche-t-on à obtenir des aciers et des fontes de très faible teneur en cobalt.

Pour le contrôle de ces matériaux et en particulier le microdosage du  $\text{Co}^{2+}$ , nous avons étudié et mis au point différentes méthodes physico-chimiques et plus spécialement des procédés polarographiques, spectrophotométriques et par activation aux neutrons thermiques.

Ces méthodes, basées sur des principes totalement différents, présentent chacune des caractéristiques propres en ce qui concerne la sensibilité, la précision, la sûreté, la simplicité et la rapidité. Selon l'équipement de laboratoire dont on dispose, selon la nature du produit à analyser et selon le but du dosage, l'un ou l'autre des procédés peut être préféré, et nous avons pensé qu'il serait intéressant de faire une étude comparative en les appliquant au microdosage du cobalt dans une fonte.

Le principe de ces méthodes et les modes opératoires ayant déjà été publiés par nous<sup>1)</sup>, nous n'en donnerons ici qu'un bref résumé. Par contre, nous nous arrêterons plus longuement sur les opérations de contrôle qui permettent d'obtenir de chaque type d'analyse le maximum de sûreté et de précision.

Le produit étudié est une fonte qui nous a été envoyée par RÉACTEUR SA. à Würenlingen en vue de la détermination de sa teneur en cobalt, mais les méthodes

---

<sup>1)</sup> I à VI: Helv. 42, 1672, 1846, 2334 (1959); 43, 217, 675, 869 (1960).

décrites peuvent s'appliquer, avec ou sans modifications, au dosage du cobalt dans le fer, les aciers, l'aluminium, les alliages d'aluminium, les alliages de nickel, etc.

Un dosage spectrophotométrique préliminaire rapide de cette fonte (type GE.15.91) a indiqué une teneur approximative de **0,019%** de cobalt.

**I. Dosage polarographique**<sup>2)</sup>. – Les essais antérieurs nous ont montré que la détermination polarographique de très petites quantités de cobalt nécessite des solutions exemptes autant que possible d'ions étrangers. Le potentiel de réduction  $E_{1/2}$  du cobalt est en effet assez élevé, et la présence d'autres ions dont le potentiel  $E_{1/2}$  est voisin ou inférieur à celui de cet ion diminue notablement la sensibilité du dosage. Pour éviter cette interférence, on a proposé l'emploi de produits complexants diminuant le potentiel  $E_{1/2}$  du cobalt. Dans le cas du dosage de traces, ce processus diminue la sensibilité et la précision de la méthode, il n'est donc pas à recommander. Dès lors, nous insisterons particulièrement sur le processus de la séparation.

*Appareillage.* Polarographe à rayons cathodiques de SOUTHERN INSTRUMENTS (Camberley), modèle K 1000 avec électrode à goutte de mercure. L'anode est constituée par la surface de mercure placée au fond de la cellule de mesure. – Echelle décadique «Tracerlab», type SC 33A-1000 Scaler avec sonde à scintillation P-20 B équipée d'un cristal NaI(Tl) à puits.

*Réactifs et solutions* (Produits MERCK *pro anal.*). – Acide chlorhydrique concentré (12M) et solutions 9M, 4M, 0,01M. – Acide nitrique concentré. – Solution de KCl 0,1M. – Solution de <sup>60</sup>Co ayant une activité de 0,05  $\mu\text{C}/\text{ml}$  et une concentration de 0,007  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . Cette solution sert de traceur radioactif (provenance HARWELL). Résine Dowex 1-X8 à groupes anioniques  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  fortement basiques, de 100–200 mesh (FLUKA).

*Préparation des colonnes chromatographiques.* On lave soigneusement une quantité suffisante de résine au moyen de HCl 0,01M en éliminant les particules trop fines par décantation. On l'introduit dans des colonnes chromatographiques de 6 mm de diamètre intérieur, de manière à obtenir une hauteur de 120 mm. Cette résine est fixée au moyen de tampons de laine de verre. On laisse écouler à travers les colonnes 30 ml de HCl 0,01M puis on les sature avec 5 ml de HCl 9M. Les différentes solutions doivent traverser les colonnes à la vitesse d'environ 1 ml par minute.

*Séparations et dosage.* Le fait de travailler sur une faible prise de l'ordre de 20 mg et de disposer d'un traceur radioactif permet de simplifier notablement le procédé général de séparation<sup>3)</sup>. La séparation préalable du fer au moyen d'éther chlorhydrique devient en effet inutile (cette extraction est nécessaire à partir de 50 mg environ, les colonnes de résine n'ayant plus alors une capacité suffisante pour retenir la totalité du fer; si, pour pallier cet inconvénient, on augmente le volume de résine, les temps de passage des solutions deviennent très longs et le cobalt élué se trouve trop dilué); d'autre part, lors de l'élué du cobalt, des mesures d'activité permettent de choisir la fraction d'éluat contenant la plus grande partie du cobalt. Cette fraction (2 à 4 ml) contient de 80 à 95% du cobalt initial; elle est suffisamment pure et ne contient qu'extrêmement peu de résine, de telle sorte qu'une purification du Co par extraction au moyen de dithizone devient inutile.

La détermination du cobalt est faite sur des prises de 20 mg de fonte, ce qui correspond à environ 4  $\mu\text{g}$  de  $\text{Co}^{2+}$  (selon l'essai préliminaire). Voici les étapes du dosage:

1. La fonte, placée dans un bécher PHILIPS, est mise en solution dans 15 ml de HCl concentré. On ajoute 1 ml de  $\text{HNO}_3$  concentré pour oxyder le fer (seul le fer trivalent se fixe sur la résine,  $\text{Fe}^{2+}$  migre lentement et contamine l'éluat contenant le cobalt). Après mise en solution, on maintient l'ébullition encore un certain temps de manière à réduire le volume à quelques ml. On

<sup>2)</sup> D. MONNIER, J. VOGEL, W. HAERDI & P. E. WENGER, *Helv.* **42**, 1672 (1959).

<sup>3)</sup> J. VOGEL, D. MONNIER, W. HAERDI & P. E. WENGER, *Helv.* **43**, 217 (1960).

transvase ensuite quantitativement dans un cylindre gradué de 20 ml en lavant plusieurs fois le bécher avec HCl concentré et, par adjonction d'eau bidistillée, on rend l'acide 9M. C'est de cette solution qu'on extrait le cobalt.

2. A la solution précédente on ajoute 1 ml de la solution de  $^{60}\text{Co}$  d'activité connue + 3 ml de HCl concentré. On laisse écouler à travers la colonne chromatographique à la vitesse d'environ 1 ml/min. On lave ensuite la colonne avec 20 ml de HCl 9M.

3. Le cobalt fixé est élué au moyen de HCl 4M. L'éluat est recueilli par fractions successives d'environ 2 ml dans de petites éprouvettes (permettant le comptage dans le cristal creux du scintillateur). On veille tout particulièrement à changer d'éprouvette au moment où l'acide 4 M commence à s'écouler de la colonne, ce qui se reconnaît facilement au fait que les gouttes tombant à ce moment ne se mélangent pas à la solution 9M (de densité plus forte) qui passe au début de l'éluat. Une approximative détermination d'activité permet alors de choisir une ou deux fractions contenant les 80 à 95% du cobalt initial.

4. L'éluat sélectionné (2 à 4 ml) est transvasé quantitativement dans une capsule, on y ajoute 1 ml de solution de KCl 0,1M qui servira de support lors de l'évaporation et de solution de base lors de la polarographie. On évapore à sec sous une calotte chauffante. On reprend le résidu, qui doit être tout à fait blanc, par quelques ml d'eau bidistillée et évapore à nouveau pour chasser les dernières traces d'acide.

5. Après refroidissement, on ajoute dans la capsule 1 ml d'eau bidistillée et dissout le résidu à l'aide d'une baguette de verre. Cette solution est versée aussi quantitativement que possible dans une éprouvette tarée et l'activité du liquide transvasé est déterminée au moyen du compteur à scintillation. La proportion de solution recueillie est d'autre part déterminée par une nouvelle pesée de l'éprouvette (ici, le poids des composants dissous est négligeable).

6. La solution est versée dans une cuve polarographique et l'oxygène est chassé par passage d'azote durant 10 min. On polarographie en maintenant la solution sous atmosphère d'azote. On photographie l'écran cathodique et mesure la hauteur du saut de réduction par la méthode des trois tangentes, sur une projection agrandie du négatif<sup>2)</sup>.

*Opérations de contrôle des analyses.* Afin d'obtenir le maximum de précision et de sûreté lors de l'analyse, on fait une série de contrôles au cours du dosage. Après mise en solution, on introduit, comme il a été indiqué, du  $^{60}\text{Co}$  comme indicateur radioactif. On détermine au préalable l'activité de cette solution de marquage (1 ml) à l'aide de la sonde à scintillation en effectuant 5 comptages de 1 min, dont on prend la moyenne. Après introduction du  $^{60}\text{Co}$  dans la solution à marquer, on mesure l'activité du tube vide et par soustraction de cette dernière, on obtient la quantité de  $^{60}\text{Co}$  utilisée comme traceur. Un nouveau comptage sera fait immédiatement avant la détermination polarographique, sur la solution finale.

La différence d'activité permet de calculer exactement les pertes survenues en cours d'analyse. Afin d'augmenter encore la précision et la sûreté de la méthode, on décèle les variations éventuelles de la géométrie et du rendement du compteur durant l'analyse au moyen d'un tube étalon dont on détermine l'activité après chaque mesure faite sur l'échantillon, ce qui permet d'effectuer les corrections s'il y a lieu.

Il faut aussi contrôler l'enregistrement polarographique et les variations qui peuvent se produire dans les constantes de l'électrode à goutte. Pour ce faire, nous avons procédé de la manière suivante:

a) Polarographie, dans les mêmes conditions (milieu KCl 0,1M), d'une solution de cobalt de concentration exactement connue et voisine de celle de l'échantillon.

b) Adjonction d'une quantité connue de cobalt dans la solution de l'échantillon. Après mesure et calcul du résultat d'après (a), on soustrait la quantité de cobalt ajoutée. La valeur ainsi obtenue doit être égale à celle que donne le dosage fait sans adjonction de cobalt. De cette manière, on contrôle simultanément l'étalonnage (a) et l'absence d'effet gênant provenant du solvant (c) intervenant dans l'analyse.

c) Adjonction d'une quantité connue de cobalt dans une fraction d'éluat recueillie immédiatement après le passage du cobalt de l'échantillon. Cet étalon se trouve ainsi placé dans des conditions aussi voisines que possible de celles de l'analyse.

d) Essais à blanc effectués dans les conditions de l'analyse.

Ces contrôles nous ont montré une très bonne concordance entre les hauteurs de saut (rapport  $\mu\text{g}/\mu\text{A}$ ) obtenues dans ces différentes conditions. Les essais à blanc ne montrent aucune présence de cobalt.

La valeur moyenne du rapport  $\mu\text{g}/\mu\text{A}$  donnée par les différents essais est de 3,874 dans les conditions de réglage de l'appareil; c'est cette valeur qui a été utilisée dans nos calculs. En pratique, seuls les essais (a) et (b) sont à refaire avant chaque analyse. L'essai (c) est à refaire lorsqu'on utilise de nouveaux réactifs.

*Résultats du dosage du cobalt dans la fonte type GE.15.91 (Tabl. I et II)*

Tableau I. *Dosage polarographique du cobalt dans la fonte, avec contrôle par adjonction d'une quantité connue de Co*

Prises (mg)	Marquage au $^{60}\text{Co}$			Co ajouté *) ( $\mu\text{g}$ )	Saut ( $\mu\text{A}$ )	Co dans la prise	
	Initial (cpm)	Final (cpm)	Pertes (%)			( $\mu\text{g}$ )	(%)
20	40 855	38 795	5,1	4,70	2,160	3,86	0,0193
20	40 372	37 801	6,4	4,70	2,180	4,00	0,0200

\*) L'étalon étant ajouté au moment de la polarographie, il n'y a pas lieu de tenir compte des pertes sur ces valeurs lors du calcul

Tableau II. *Dosage polarographique du cobalt dans la fonte, sans addition de Co*

Prises (mg)	Marquage au $^{60}\text{Co}$			Volume final (ml)	Saut ( $\mu\text{A}$ )	Co trouvé ( $\mu\text{g}$ )	Co dans la prise (%)
	Initial (cpm)	Final (cpm)	Pertes (%)				
20	40 894	34 607	15,4	0,93	0,867	3,70	0,0185
20	40 656	34 506	15,1	0,95	0,867	3,76	0,0188
20	40 796	35 012	14,2	0,96	1,048	4,54	0,0227
20	41 028	36 720	10,5	0,95	0,920	3,78	0,0189
20	41 108	36 683	10,8	0,94	0,880	3,60	0,0180
20	40 514	34 407	15,1	0,95	1,027	4,44	0,0222
20	41 011	38 251	6,7	0,92	0,947	3,62	0,0181

La valeur moyenne établie sur l'ensemble des résultats trouvés donne pour la teneur en cobalt: **0,0196%**.

**II. Dosage spectrophotométrique<sup>4)</sup>.** – On effectue le dosage spectrophotométrique en mesurant à 520  $m\mu$  la densité optique du complexe que forme l'ion  $\text{Co}^{2+}$  avec le nitroso-sel R. Le coefficient d'extinction moléculaire élevé du complexe et la sélectivité de la réaction permettent d'atteindre une grande sensibilité.

*Appareillage.* Spectrophotomètre BECKMAN, modèle DU avec photomultiplicateur permettant l'extension de la zone de lecture à 90–100% sur toute la longueur de l'échelle. – Compteur «Tracerlab» (voir page 1255).

<sup>4)</sup> W. HAERDI, J. VOGEL, D. MONNIER & P. E. WENGER, *Helv.* 42, 2334 (1959).

*Réactifs et solutions.* Réactifs nécessaires pour la polarographie (page 1255). – Tampon acétique pH 6 (solution d'acétate de sodium à 10% amenée au pH 6 par de l'acide acétique glacial).

Solution de nitroso-sel R à 0,05% dans l'eau.

*Séparation et dosage.* La séparation du cobalt se fait comme pour la polarographie, mais étant donné la sensibilité de la méthode, nous avons effectué l'analyse sur une prise 10 fois plus petite (2 mg). On peut alors diminuer la dimension des colonnes chromatographiques.

Nous avons choisi des tubes de 6 mm de diamètre intérieur contenant une colonne de résine de 80 mm.

Opérations: 1. à 4. Inchangées (voir pages 5-1256).

5. Le résidu est repris comme précédemment par 1 ml d'eau bidistillée; on transvase quantitativement dans une petite éprouvette et mesure l'activité. On introduit ensuite la solution dans un tube à centrifuger jaugé de 5 ml. On rince l'éprouvette de comptage avec 2 ml de tampon acétique que l'on ajoute à la solution. On détermine ensuite l'activité pouvant éventuellement rester dans l'éprouvette et effectue la correction nécessaire.

6. On développe la coloration en ajoutant dans le tube à centrifuger 0,5 ml de solution de nitroso-sel R. On place 1 min dans un bain-marie bouillant. On ajoute ensuite rapidement 0,5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentré et laisse encore 30 s au bain-marie. L'excès de réactif se trouve ainsi détruit. On refroidit sous un courant d'eau et complète au trait de jauge.

7. On centrifuge 15 min à environ 3000 t/m. On mesure ensuite la densité optique à 520  $m\mu$  en comparant avec un blanc préparé dans les mêmes conditions.

*Opérations de contrôle des analyses.* Les contrôles ont été faits dans les mêmes conditions que pour la polarographie (voir page 2156). Nous avons pu constater que la réaction avec le nitroso-sel R s'effectue correctement après le passage des solutions sur la résine Dowex et que les densités optiques obtenues sont identiques à celles que donnent des solutions pures de cobalt à la même concentration. Les essais à blanc ont tous donné des densités optiques pratiquement nulles.

La courbe d'étalonnage que nous avons établie correspond à celle qui avait été donnée<sup>4)</sup> et dont les valeurs sont les suivantes (la densité optique  $D$  est une moyenne de 10 mesures):

Tableau III. *Dosage du cobalt par le nitroso-sel R. Courbe d'étalonnage*

$\mu\text{g Co}^{2+}/\text{ml}$	0,540	0,216	0,108	0,054	0,040	0,020	0,011	0,008
$D$	0,1350	0,0520	0,0259	0,0132	0,0099	0,0052	0,0026	0,0016

*Résultats du dosage du cobalt dans la fonte (Tabl. IV).* La fonte a été analysée avec contrôle par adjonction de cobalt. Pour le calcul des concentrations, on s'est reporté à la courbe d'étalonnage précédente en tenant compte des pertes déterminées par les mesures d'activité.

**III. Dosage par activation aux neutrons et spectrométrie gamma<sup>5)</sup>.** – Lorsqu'on soumet un alliage au flux de neutrons thermiques d'une pile atomique, la plupart de ses constituants donnent naissance à des isotopes radioactifs et la spectrométrie  $\gamma$  permet, dans des conditions déterminées, d'effectuer des dosages.

<sup>5)</sup> D. MONNIER, W. HAERDI & J. VOGEL, *Helv.* 43, 675 (1960).

Certains auteurs<sup>6)</sup> préconisent la séparation du cobalt actif après irradiation, suivie d'une mesure de l'activité totale que l'on compare à celle d'un échantillon témoin préparé dans les mêmes conditions.

Cette méthode, qui dispense de l'emploi d'un spectromètre  $\gamma$ , présente cependant des inconvénients. La séparation quantitative du cobalt est longue et doit être faite avec grand soin car aucun contrôle des pertes n'est possible. D'autre part, si l'alliage analysé contient du nickel en quantité importante, il faut travailler avec un flux de neutrons inférieur à  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/s pour éviter la formation de cobalt 58 qui fausserait les mesures. Ceci implique des temps d'irradiation longs si la teneur en cobalt est faible (jusqu'à deux semaines parfois).

Tableau IV. *Dosage spectrophotométrique du cobalt dans la fonte*  
(volume lors de la détermination = 5 ml)

Prises (mg)	Marquage au <sup>60</sup> Co			Co ajouté *) ( $\mu$ g)	D	Co trouvé **) ( $\mu$ g)	Teneur en Co (%)	
	Initial (cpm)	Final (cpm)	Pertes (%)					
1,934	40 371	31 969	20,8	–	0,01456	0,367	0,0190	
1,934	40 423	33 513	17,1	–	0,01443	0,348	0,0180	
1,934	40 605	33 668	17,1	–	0,01456	0,350	0,0181	
1,934	31 650	24 315	23,2	–	0,01435	0,375	0,0193	
1,934	40 912	37 036	9,5	0,470	0,03670	0,350	0,0181	
1,934	40 432	36 185	10,5	0,470	0,03687	0,364	0,0188	
Valeur moyenne							<b>0,0186</b>	
*) Pour contrôle du dosage (voir page 1256, § (b))								
**) Compte tenu des pertes et déduction faite du cobalt de marquage (0,007 $\mu$ g)								

On peut également doser le cobalt par spectrométrie  $\gamma$  de son isotope <sup>60m</sup>Co<sup>7)</sup>. Ce procédé a l'avantage de ne nécessiter qu'un temps d'irradiation court (5 à 10 min sous un flux de  $6 \cdot 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/s), de sorte que certains constituants gênants (Fe par exemple) n'ont pas le temps d'acquiescer une activité appréciable. Malheureusement, la période extrêmement courte du <sup>60m</sup>Co ( $T = 10,5$  min) oblige à effectuer la mesure spectrométrique à la sortie même du réacteur et de préférence avec un spectromètre multicanal. La présence de manganèse, même en faible quantité, perturbe le dosage, et des précautions spéciales doivent alors être prises.

La méthode que nous avons mise au point est basée sur la formation de l'isotope <sup>60</sup>Co ( $T = 1924$  jours); elle nécessite un temps d'irradiation relativement long (5 à 15 h sous un flux de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s), mais laisse toute latitude de temps pour le refroidissement éventuel (disparition des courtes périodes), la séparation et la mesure.

*Appareillage, réactifs et solutions.* Spectromètre gamma «SAIP», modèle SPI 3 avec sonde à scintillation équipée d'un cristal plat NaI(Tl) de 2"/2" (type D.16 de Quartz et Silice, Paris). Compteur «Tracerlab» (voir page 1255).

<sup>6)</sup> A. A. SMALES, *The Analyst* 82, 75 (1957); Actes de la 1<sup>re</sup> Conférence internationale de Genève, Vol. IX, Séance 19 B. 1 P/766 (1955); H. R. HELMHOLZ, *Analyt. Chemistry* 31, 1151 (1959).

<sup>7)</sup> T. WESTERMARK & I. FINEMAN, 2<sup>e</sup> Conférence internationale de Genève, Séance C-11 P/140 (1958).

Réactifs et solutions sont ceux utilisés en polarographie, les séparations étant faites de manière identique (voir page 1255).

*Calculs.* Les calculs d'activités ont été faits sur la base de la formule suivante:

$$A_0 = \frac{P \cdot 0,602 \cdot \varepsilon \cdot \varphi (1 - e^{-0,693 t/T})}{M}, \quad (1)$$

dans laquelle on a :

$A_0$  = Activité en cps.

$M$  = Masse atomique de l'élément irradié.

$T$  = Période de l'isotope radioactif formé.

$t$  = Temps d'activation exprimé dans la même unité que  $T$ .

$\varepsilon$  = Produit de la section efficace par le pourcentage de l'isotope considéré. Ce produit est donné dans les catalogues des fournisseurs d'isotopes radioactifs.

$\varphi$  = Flux de neutrons par  $\text{cm}^2$  et par s.

$P$  = Poids de l'élément irradié en g.

Lorsque  $t \leq T/5$ , la formule peut se simplifier et devient alors:

$$A_0 = \frac{P \cdot 0,602 \cdot \varepsilon \cdot \varphi \cdot 0,693 \cdot t}{M \cdot T}. \quad (2)$$

Pour  $t = T/5$ , l'erreur commise est de 6%.

L'activité  $A$  (en cps) de l'isotope radioactif au temps  $t'$ , compté dès la fin de l'irradiation, est donné par les expressions:

$$A = A_0 \cdot e^{-0,693 t'/T} \quad (3)$$

$$\text{ou: } \log \frac{A_0}{A} = 0,30103 \frac{t'}{T}. \quad (4)$$

Les activités sont obtenues en microcuries par division des cps par  $3,7 \cdot 10^4$ .

*Caractéristiques d'activation des constituants de la fonte.* Dans un essai préliminaire, un fragment de fonte a été irradié 5 heures sous un flux de  $1,33 \cdot 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s (réacteur «Saphir» de Würenlingen). Une mesure spectrométrique  $\gamma$  montre la présence des pics caractéristiques du <sup>54</sup>Mn, du <sup>51</sup>Cr, et ceux, confondus, du <sup>59</sup>Fe et du <sup>60</sup>Co. Ces

Tableau V. *Caractéristiques d'activation des constituants de la fonte*

	Réactions d'activation	Energies gamma (MeV)	Produits de désintégration	Période
Période longue	<sup>59</sup> Co (n, $\gamma$ ) $\rightarrow$ <sup>60</sup> Co*	1,17 (100%) 1,33 (100%)	<sup>60</sup> Ni	1924 j.
Périodes moyennes	<sup>58</sup> Fe (n, $\gamma$ ) $\rightarrow$ <sup>59</sup> Fe*	0,19 (2,5%) 1,10 (56%) 1,29 (46%)	<sup>59</sup> Co	45 j.
	<sup>54</sup> Fe (n, p) $\rightarrow$ <sup>54</sup> Mn*	0,83 (100%)	<sup>54</sup> Cr	291 j.
	<sup>50</sup> Cr (n, $\gamma$ ) $\rightarrow$ <sup>51</sup> Cr*	0,31 ((8%))	<sup>51</sup> V	27,8 j.
Période courte	<sup>55</sup> Mn (n, $\gamma$ ) $\rightarrow$ <sup>56</sup> Mn*	0,85 (100%) 1,81 (30%) 2,12 (15%)	<sup>56</sup> Fe	2,5 h

pics se retrouvent, séparés, sur les spectres des diverses solutions que l'on obtient au cours de la séparation<sup>5)</sup>.

*Irradiation des échantillons.* Des échantillons de fonte ont été soumis à l'irradiation au réacteur «Saphir» de Würenlingen, simultanément avec des échantillons de nickel réduit *pro anal.* et de cobalt sur support d'oxyde de magnésium.

Pour la préparation du cobalt témoin, on ajoute 1 ml d'une solution de Co de concentration connue, à 0,3–0,5 g de MgO *pro anal.* placé dans un récipient d'aluminium pur (possédant un couvercle fermant bien), dont les dimensions permettent l'introduction dans une cellule de la pile utilisée. On sèche la pâte obtenue dans une étuve ou sous une calotte chauffante et ferme ensuite le récipient.

L'irradiation a été faite durant 699 min (11,65 h) avec un flux de  $1,33 \cdot 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s. Variation du flux:  $\pm 10\%$ .

*Séparation.* La séparation du cobalt est nécessaire, car ses pics se superposent presque exactement à ceux du <sup>59</sup>Fe (celui-ci gêne dès qu'il est en quantité 200 fois supérieure à celle du cobalt, ce qui est le cas de la fonte). Grâce aux propriétés de la résine Dowex utilisée, cette séparation est facile et quantitative. Elle est faite comme pour les dosages polarographiques et spectrophotométriques (voir page 1255) avec toutefois la modification suivante:

L'éluat du cobalt s'effectue avec 30 ml de HCl 4 M; le dosage spectrométrique  $\gamma$  ne nécessitant pas une solution finale aussi pure que dans le cas de la polarographie ou de la spectrophotométrie, la totalité de cette solution est donc conservée pour le dosage. Les pertes de cobalt en cours d'analyse sont ainsi réduites à environ 2 à 3%.

L'éluat est additionné de 4 ml de KCl 0,1 M comme support (pour éviter les phénomènes d'adsorption sur les parois des récipients). On évapore à sec et reprend par 4 ml HCl 4 M. La solution obtenue est transvasée dans un récipient cylindrique en verre de 25 mm de diamètre et 20 mm de hauteur, que l'on place, pour la mesure de l'activité, sur le cristal de la sonde à scintillation du spectromètre.

*Dosages.* Le dosage du cobalt dans la fonte a été fait de trois manières:

a) On soumet simultanément à l'irradiation l'échantillon et une quantité connue de cobalt. La comparaison des enregistrements spectrométriques  $\gamma$  obtenus, après mise en solution et séparation du fer, permet de calculer directement la quantité de cobalt inconnue.

b) On détermine par le calcul la quantité de cobalt donnant l'activité que l'on mesure au spectromètre  $\gamma$ , l'appareil étant étalonné au moyen d'une solution de cobalt d'activité exactement connue (rendement du compteur).

c) On utilise comme étalon interne le <sup>58</sup>Co formé par irradiation du nickel. Ce procédé a l'avantage d'éliminer l'influence des pertes survenant au cours de la séparation, la proportion des deux isotopes du cobalt restant constante jusqu'au moment de la mesure spectrométrique. De plus, il n'est pas nécessaire de connaître la masse de l'échantillon.

*Résultats.* – a) *Dosage par étalonnage externe.* Cobalt étalon: 47,71  $\mu$ g (mis sur 0,3 g de MgO) solubilisés après irradiation dans 20 ml de HCl 4 M, ce qui donne une concentration de 2,386  $\mu$ g Co<sup>2+</sup>/ml. L'influence du <sup>24</sup>Na qui se forme au cours de l'irradiation du Mg ne se fait pratiquement plus sentir au bout de 5 à 6 jours ( $T = 15$  h), une séparation n'est donc pas nécessaire.

Les déterminations spectrométriques sont faites sur des prises de 1 ml de la solution étalon, portées à 4 ml par addition d'eau; on mesure la hauteur du pic de 1,33 MeV en cps. Le tableau VI résume les résultats obtenus. Sa première partie contient les



valeurs que donne la solution étalon; la valeur moyenne de la hauteur du pic de 1,33 MeV est de 12,4 cps et sert à calculer le cobalt présent dans les différentes prises (amenées à un volume de 4 ml) de fonte.

Tableau VI. *Dosage du cobalt par activation avec étalon externe*

Produit analysé	Pic 1,33 MeV (cps)	Co trouvé ( $\mu\text{g}$ )	Co présent dans la prise (%)
1 ml de solution étalon 2,386 $\mu\text{g}$ de $\text{Co}^{2+}$ . . . . .	11,9		
1 ml de solution étalon 2,386 $\mu\text{g}$ de $\text{Co}^{2+}$ . . . . .	12,9		
1 ml de solution étalon 2,386 $\mu\text{g}$ de $\text{Co}^{2+}$ . . . . .	12,1		
1 ml de solution étalon 2,386 $\mu\text{g}$ de $\text{Co}^{2+}$ . . . . .	13,2		
1 ml de solution étalon 2,386 $\mu\text{g}$ de $\text{Co}^{2+}$ . . . . .	11,9		
Moyenne	<b>12,4</b>		
Prise de 13,68 mg de fonte . . . . .	12,2	2,348	0,0172
Prise de 13,68 mg de fonte . . . . .	13,1	2,521	0,0184
Prise de 13,68 mg de fonte . . . . .	12,7	2,444	0,0179
Prise de 13,68 mg de fonte . . . . .	12,8	2,463	0,0180
Prise de 13,68 mg de fonte . . . . .	11,8	2,271	0,0166
		Moyenne	<b>0,0176</b>
Prise de 5,472 mg de fonte . . . . .	5,20	1,001	0,0183
Prise de 5,472 mg de fonte . . . . .	4,88	0,939	0,0172
Prise de 5,472 mg de fonte . . . . .	4,92	0,947	0,0173
Prise de 5,472 mg de fonte . . . . .	5,12	0,985	0,0180
Prise de 5,472 mg de fonte . . . . .	4,92	0,947	0,0173
Prise de 5,472 mg de fonte . . . . .	4,96	0,954	0,0174
		Moyenne	<b>0,0176</b>

La valeur moyenne de 0,0176% a été obtenue sans qu'on eût tenu compte des pertes qui surviennent inévitablement, bien que le dosage se fasse sur la totalité de l'éluat. Des essais antérieurs ont montré que dans les conditions de l'analyse, 2 à 3% du cobalt restent fixés sur la résine, tandis que la perte résultant du passage de la solution de la capsule d'évaporation au récipient dans lequel se fait la mesure est comprise entre 1 et 2%. Il faut donc majorer de 4%, en moyenne, le résultat trouvé pour obtenir une valeur plus proche de la réalité. La valeur la plus probable pour ce mode de dosage est dès lors de:  $0,0176 + 0,0007 = 0,0183\%$ .

C'est cette manière d'opérer qui donne les résultats les meilleurs et, pour autant que la séparation soit faite avec soin, les plus sûrs.

*b) Dosage par étalon indépendant.* Les spectres  $\gamma$  des solutions à analyser sont comparés au spectre d'une solution de cobalt d'activité exactement connue. Connaissant le flux et le temps d'irradiation, on peut calculer la quantité de cobalt présent dans l'échantillon soumis à l'irradiation.

Nous avons utilisé une solution de  $^{60}\text{Co}$  étalonnée à Harwell, Isotope Division, Atomic Energy Research Establishment. Activité le 3. 1. 59 =  $0,00943_9 \mu\text{c}$ . Activité calculée le 18. 3. 60 =  $0,00805_4 \mu\text{c}$ .

Cet étalon étant trop faible pour donner un enregistrement spectrométrique utilisable, nous avons préparé à partir de celui-ci un autre étalon d'une activité de  $0,085 \mu\text{c}$ , ce qui donne avec notre dispositif de comptage 24,04 cps au pic de 1,33 MeV. Avec cette valeur, on peut calculer le rendement du compteur. Le connaissant, on calcule l'activité en  $\mu\text{c}$  de notre échantillon (partant du nombre de cps déterminé dans les mêmes conditions), activité qu'on introduit dans l'expression (5) au moyen de laquelle on calcule le poids ( $\mu\text{g}$ ) de cobalt cherché (voir tabl. VII):

$$P = \frac{A \cdot M \cdot T \cdot 3,7 \cdot 10^4 \cdot 10^6}{0,602 \cdot \varphi \cdot \varepsilon \cdot 0,693 \cdot t}, \quad (5)$$

soit pour nos conditions d'irradiation (voir page 1261):

$$P = A \cdot \frac{59 \cdot 1924 \cdot 24 \cdot 3,7 \cdot 10^4 \cdot 10^6}{0,602 \cdot 1,33 \cdot 10^{18} \cdot 36 \cdot 0,693 \cdot 11,65}, \quad (6)$$

l'activité  $A$  étant exprimée en microcuries.

Tableau VII. Détermination de la teneur en cobalt de la fonte (prises de 13,68 mg) au moyen d'un étalon indépendant

Activités des analyses		Co calculé ( $\mu\text{g}$ )	Co present dans la prise (%)
cps mesurés	$\mu\text{c}$ calculés		
12,2	0,0450	1,949	0,0142
13,1	0,0483	2,092	0,0153
12,7	0,0469	2,032	0,0149
12,8	0,0472	2,046	0,0150
11,8	0,0435	1,884	0,0138
Valeur moyenne . . .			<b>0,0146</b>
Valeur corrigée pour une perte moyenne de 4%			<b>0,0152</b>

Ce mode de faire ne donne pas de résultats précis, il est sans avantages sur le précédent. Il nécessite la connaissance du flux qu'il n'est pas toujours possible de déterminer avec précision. Les erreurs dues à l'estimation du flux font que la méthode manque d'exactitude.

c) *Dosage par étalonnage interne avec  $^{58}\text{Co}$ .* Lorsqu'un alliage contenant du nickel et du cobalt est soumis à un flux de neutrons égal ou supérieur à  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/s, il se forme les deux isotopes  $^{58}\text{Co}$  (à partir du Ni) et  $^{60}\text{Co}$  (à partir du Co) dans un rapport invariable et qui le reste au cours des opérations, quelles que soient les pertes. On détermine ce rapport sur le spectre  $\gamma$  de la solution de l'échantillon après séparation (les pics de  $^{58}\text{Co}$  et  $^{60}\text{Co}$  sont nettement distincts). Il n'y a donc pas d'erreurs dues aux pertes.

Le nickel et le cobalt de l'échantillon étant évidemment irradiés dans les mêmes conditions de flux et de temps, le rapport des sauts que donnent les deux isotopes dépend uniquement des pourcentages respectifs de nickel et de cobalt dans le produit irradié, et il est facile de déterminer le facteur de proportionnalité.

Si  $x$  et  $a$  représentent les poids ou les pourcentages de Co et de Ni dans l'alliage et  $H$  et  $H'$ , les hauteurs de leurs pics respectifs, on a:

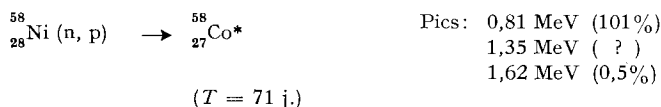
$$x = (H/H') a \cdot R. \quad (7)$$

$R$  est un coefficient qui tient compte notamment de la différence de rendement de la sonde à scintillation à 1,33 et 0,81 MeV respectivement (pics choisis pour les mesures), de la différence de section efficace pour la formation de  $^{58}\text{Co}$  et  $^{60}\text{Co}$  et de la différence de rendement des rayons  $\gamma$  considérés.

La formule (7) est valable si l'on peut appliquer la formule approchée (2) (ce qui est le cas ici) et si on rapporte les hauteurs mesurées au temps 0 qui est celui de la fin de l'irradiation (pour plus de détails, consulter<sup>5)</sup>). Le coefficient  $R$  est déterminé, pour l'appareillage utilisé, par des mesures de mélanges à rapports connus Co/Ni.  $R$  est fonction, entre autres, du réglage du spectromètre et de la stabilité de la sonde à scintillation.

La fonte étudiée ne contient naturellement pas assez de nickel pour que la méthode puisse être appliquée directement; nous avons procédé à l'étalonnage interne à l'aide d'une certaine quantité de nickel irradiée simultanément.

Caractéristiques d'irradiation du nickel:



( $T = 71 \text{ j.}$ )

La méthode étant susceptible d'un grand nombre d'applications, nous avons étudié la précision des résultats obtenus.

*Coefficient R (Tableau VIII).* Nous avons tout d'abord déterminé le coefficient  $R$  sur des mélanges renfermant des quantités variables de Ni et de Co. Les cps utilisés pour le calcul ont été mesurés à 1,33 MeV pour  $^{60}\text{Co}$  ( $= h$ ) et à 0,81 MeV pour  $^{58}\text{Co}$  ( $= h'$ ).

La formule de base (7) doit être modifiée de façon qu'elle tienne compte des interactions des deux isotopes. De la hauteur  $h'$  mesurée pour  $^{58}\text{Co}$ , il faut déduire les effets secondaires dus au  $^{60}\text{Co}$ ; d'autre part, il faut déduire, s'il y a lieu, de la hauteur  $h$  mesurée pour  $^{60}\text{Co}$ , le faible pic de 1,35 MeV du  $^{58}\text{Co}$ . Nos essais nous ont permis d'établir la formule empirique (8) qui tient compte des interactions signalées:

$$x = \frac{h - 0,02 (h' - 0,7 h)}{(h' - 0,7 h) \cdot f} \cdot a \cdot R, \quad (8)$$

où  $f$  est le facteur de décroissance du  $^{58}\text{Co}$  calculé d'après la formule (4).

Tableau VIII. *Etalonnage par  $^{58}\text{Co}$  - Détermination du coefficient R*

Co ( $\mu\text{g}$ )	Ni ( $\mu\text{g}$ )	$f$	Pic $^{60}\text{Co}$ corrigé (cps)	Pic $^{58}\text{Co}$ (cps)		$R$
				mesuré	corrigé	
2,386	195,5	1,180	12,97	35,25	41,60	0,0391
2,386	195,5	1,240	12,73	35,39	43,88	0,0421
2,386	195,5	1,240	13,14	32,81	40,68	0,0378
2,386	391,0	1,240	11,85	67,74	84,00	0,0433
2,386	391,0	1,240	11,83	68,39	84,80	0,0437
2,386	391,0	1,193	12,43	62,63	74,72	0,0367
2,386	586,5	1,240	12,01	107,7	133,6	0,0453
2,386	586,5	1,240	13,05	109,4	135,6	0,0423
Valeur moyenne . . . . .						<b>0,0413</b>

On constate des variations de  $\pm 11\%$  dans la valeur de  $R$ , bien que les conditions de travail n'aient pas varié d'une mesure à l'autre. Nous prendrons la valeur  $R = 0,041$ .

*Dosage du cobalt dans la fonte.* Les solutions des prises, obtenues de la manière habituelle, sont additionnées d'une solution faite avec le nickel irradié en même temps que les échantillons de fonte. On sépare le cobalt, dont on mesure au spectromètre les activités à 1,33 et à 0,81 MeV (tabl. IX).

Tableau IX. *Dosage du cobalt par étalonnage interne au  $^{58}\text{Co}$*   
(Prises de fonte = 13,68 mg)

Ni ajouté ( $\mu\text{g}$ )	Pic $^{60}\text{Co}$ (cps) corrigé	Pic $^{58}\text{Co}$ (cps) corrigé	Co trouvé *) ( $\mu\text{g}$ )	Co présent dans la prise (%)
97,75	10,71	20,08	2,136	0,0156
195,5	13,19	45,44	2,327	0,0170
195,5	12,85	43,44	2,371	0,0173
391,0	12,74	80,56	2,535	0,0185
391,0	12,55	84,28	2,387	0,0174
391,0	12,60	78,36	2,578	0,0188
586,5	11,79	139,6	2,031	0,0148
586,5	12,58	134,0	2,257	0,0165
586,5	11,54	127,4	2,178	0,0159
Valeur moyenne . . . . .				<b>0,0168</b>
*) Par application de la formule (8)				

Les résultats obtenus présentent des écarts qui sont essentiellement dus au nombre de mesures nécessaires et, semble-t-il, à une reproductibilité moins bonne du pic du  $^{58}\text{Co}$  comparativement à celui du  $^{60}\text{Co}$ .

Nous devons signaler d'autre part que le coefficient  $R$  doit dépendre des conditions d'irradiation elles-mêmes. Des déterminations de  $R$  faites sur des matériaux provenant d'autres irradiations nous ont donné des valeurs nettement différentes. Ceci provient vraisemblablement du fait que la formation de  $^{58}\text{Co}$  à partir du nickel ne suit pas une loi simple; il existe un seuil de flux ( $1 \cdot 10^{12}$  à  $5 \cdot 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/s) au-dessous duquel la réaction ne se produit pas, et on ne donne nulle part une section efficace caractérisant cette transmutation.

La méthode présente cependant un intérêt dans le cas de dosage en série d'alliages à teneur connue en nickel. Un étalon Co-Ni irradié simultanément permet de déterminer le coefficient  $R$  à appliquer lors de l'analyse en série. On peut alors faire les séparations rapidement, sans se préoccuper des pertes éventuelles. Dans les cas favorables, la mise en solution elle-même peut être évitée.

Dans le tableau X, nous avons mis en parallèle les résultats obtenus avec les différentes méthodes mises en œuvre au cours du présent travail.

Nous avons calculé les limites de confiance sans tenir compte de l'exactitude des méthodes; il n'est question ici que de la reproductibilité.

**Discussion des méthodes.** – Nous considérerons successivement les méthodes proposées, sous les angles de la sensibilité, de la précision, de la sûreté, de la simplicité et de la rapidité.

Tableau X. *Tableau récapitulatif des données et résultats analytiques concernant la fonte GE. 15. 91*

	Prises de fonte		Résultats trouvés (%)	Nombre de mesures	Limite de confiance (95%)
	minimum ) (mg)	effect. (mg)			
Polarographie . . . . .	5	20	0,0196	9	0,0183-0,0209 (± 6,8%)
Spectrophotométrie . .	0,2	1,934	0,0186	6	0,0180-0,0192 (± 3,2%)
Dosages par activation, avec					
a) étalon externe . . .	1	5,47 13,68	0,0183	11	0,0179-0,0187 (± 2,3%)
b) étalon indépendant .	1	13,68	0,0152	5	0,0144-0,0160 (± 5,5%)
c) étalon interne ( <sup>58</sup> Co)	1	13,68	0,0169	9	0,0148-0,0190 (± 12,2%**)*)
*) Pour cette teneur de cobalt, sans mettre en œuvre des techniques spéciales de mesure et avec une erreur admissible					
**) Il a été tenu compte, pour le calcul de cette limite de confiance, de celle déterminée pour le coefficient <i>R</i> (voir page 1264) sur 8 mesures.					

*Sensibilité et précision.* Le dosage spectrophotométrique est incontestablement supérieur du fait de la grande sensibilité du réactif et de la possibilité de travailler en micro-cuves. La spectrométrie  $\gamma$  se place en seconde ligne, avant la polarographie, le cobalt n'étant pas un élément particulièrement favorable à l'application de cette dernière technique.

*Sûreté.* Les méthodes polarographique, spectrophotométrique et spectrométrie peuvent pratiquement être placées sur le même plan. La présence d'ions gênants (due à une séparation mal faite) se caractérise immédiatement sur les enregistrements ou par la couleur du résidu sec final qui, normalement, doit être tout à fait blanc. Il faut une contamination relativement importante (sauf pour le Zn en ce qui concerne la polarographie, mais sa vague de réduction se superpose partiellement à celle du cobalt et est donc facilement décelable) pour que les résultats se trouvent faussés.

*Simplicité.* La méthode par spectrométrie  $\gamma$  est incontestablement la plus simple. La méthode polarographique peut se classer ensuite, le dosage étant fait directement sur le résidu repris après séparation. Le dosage spectrophotométrique nécessite en plus le développement de la coloration en présence de nitroso-sel R et la destruction de l'excès de réactif.

*Rapidité.* Le procédé polarographique est celui qui demande le moins de temps si la quantité finale de cobalt séparé est suffisante (de l'ordre de 10  $\mu\text{g}$ ) pour que la mesure de hauteur de la vague de réduction puisse se faire directement sur l'écran cathodique; sinon, il faut tenir compte du temps nécessaire pour développer le film et tracer les courbes par projection du négatif. La détermination spectrophotométrique est presque aussi rapide. Le dosage par spectrométrie  $\gamma$  par contre est

relativement long du fait du temps d'irradiation nécessaire et des expéditions si l'on ne dispose pas sur place d'une pile atomique.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE, COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

#### RÉSUMÉ

Le microdosage par polarographie, par spectrophotométrie et par activation aux neutrons thermiques est appliqué à la détermination de la teneur en cobalt d'une fonte. Une étude comparative des trois procédés est faite.

Le dosage par activation aux neutrons est le plus simple, celui par spectrophotométrie est le plus sensible et le plus précis, et la méthode polarographique est la plus rapide.

Les divers procédés, basés sur des principes totalement différents, donnent des résultats sensiblement identiques, mais avec des marges d'erreur différentes.

Laboratoire de Chimie Minérale,  
de Chimie Analytique et de Microchimie  
de l'Université de Genève

### 159. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXX. Die Dampfdruckdifferenz von $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ zwischen Schmelz- und Siedepunkt<sup>1)</sup>

von K. Clusius, F. Endtinger und K. Schleich

(27. V. 60)

1. Die Dampfdruckdifferenz der Methane  $^{12}\text{CH}_4$  und  $^{13}\text{CH}_4$  könnte für die Gewinnung des schweren Kohlenstoffisotops durch Rektifikation Bedeutung erlangen, wenn man an die ungeheuren Methanmengen denkt, die von Seiten der Petrochemie zur Verfügung stehen. Die Grossanlagen zur Methanverflüssigung, die teils schon erstellt sind, teils sich im Bau befinden, um Tanker zu beschicken, schaffen günstige Voraussetzungen für einen derartigen Prozess. Die Dampfdruckdifferenz müsste allerdings genügend gross sein, im besten Falle grösser als bei den isotopen Molekelsorten anderer Kohlenstoffverbindungen, z. B. den Kohlenoxyden  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , bei denen sie in der Nähe des Schmelzpunktes rund 1,1% beträgt<sup>2)</sup>. Bisher liegen für Methan Messungen aus drei Laboratorien vor, die jedoch zu recht verschiedenen Ergebnissen geführt haben. Dadurch ist eine unbefriedigende Situation entstanden, die ein abschliessendes Urteil über die praktische Brauchbarkeit der  $\text{CH}_4$ -Rektifikation erschwert.

<sup>1)</sup> Tieftemperaturforschung XXIX: Helv. 42, 2654 (1959).

<sup>2)</sup> T. F. JOHNS, A. E. R. E. GP/R 2166 (1957); Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 74ff.