

104. Etude préliminaire au dosage des éléments par activation aux neutrons, basé sur la formation d'isotopes à courte période: séparations rapides et détermination des pertes

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

(15 III 61)

Introduction. — La détermination de traces d'un élément par activation ne se fait, dans la pratique, que lorsqu'on n'a pas d'autres possibilités. Pour que cette méthode puisse se généraliser, pour qu'elle ne reste pas «a curiosity in the armory of analytical tools» comme dit MEINKE¹⁾, il est nécessaire d'éliminer un certain nombre d'inconvénients.

En général, elle exige l'emploi d'un générateur de neutrons suffisamment puissant (10^{12} neutrons/cm²/s) et un temps d'activation compris entre quelques heures et plusieurs semaines. Il en résulte un temps d'occupation du générateur, inacceptable étant donné son prix. De plus, les échantillons irradiés présentent le plus souvent une forte activité d'isotopes à périodes longues, ce qui nécessite des installations et des précautions spéciales et parfois un temps de «refroidissement» de plusieurs semaines avant qu'il soit possible de faire le dosage. Enfin une longue irradiation rend souvent la méthode peu sélective par la formation d'un grand nombre d'isotopes radioactifs qui gênent la détermination.

L'emploi des radio-isotopes de très courtes périodes (de l'ordre de la minute et même de la seconde) élimine une grande partie des inconvénients signalés plus haut. En effet, d'une part on atteint très rapidement la saturation (temps de saturation = 5× la période), le temps d'irradiation qui donne l'activité maximum est donc de l'ordre de la minute ou de l'heure. D'autre part l'échantillon ainsi obtenu présente une radioactivité réduite, car les isotopes de périodes moyennes et longues ne se forment qu'en quantité inappréciable, ils ne génèrent donc pas le dosage. Seuls les éléments de période courte seront à séparer si leurs spectres gamma interfèrent avec celui de l'isotope à doser.

S'il est parfois possible d'éviter les séparations chimiques, grâce à des méthodes dites «non destructives», il sera nécessaire, dans la plupart des cas, d'éliminer les éléments gênants. Or on ne dispose pour ce faire que de quelques minutes (y compris la mise en solution), et ceci pose un problème d'ordre chimique que nous allons étudier.

Une séparation très rapide de traces de substances ne saurait être quantitative, il faut admettre à priori des pertes importantes pouvant aller parfois jusqu'à 50%. Il s'agit donc de choisir des méthodes de mise en solution et de séparation permettant à la fois un travail très rapide et une détermination exacte des pertes.

¹⁾ Conférence sur l'emploi des radio-isotopes RICC/283, Copenhague, septembre 1960.

Ne disposant pas de pile utilisable à proximité de nos laboratoires, nous avons effectué nos essais sur le cobalt 60, mais en procédant de telle sorte qu'ils puissent s'appliquer au cobalt 60 m (période 10,5 min).

Généralités. — L'excellente méthode de séparation par échangeur d'ions en milieu chlorhydrique est très sélective mais beaucoup trop longue (plus de trois heures); dans l'extraction par contre nous avons trouvé un processus de séparation assez rapide pour pouvoir être utilisé dans le cas du dosage par le cobalt 60 m. Cette extraction est basée sur la solubilité du complexe Co- β -nitroso- α -naphthol dans le toluène. Ce mode de séparation a déjà été étudié par plusieurs auteurs²⁾, mais il ne l'a jamais été ni du point de vue de la rapidité, ni de celui de la sélectivité en présence d'un grand excès de fer. Nous avons préféré le β -nitroso- α -naphthol à la dithizone³⁾ car cette dernière n'est pas assez sélective lorsqu'il s'agit de doser par activation le cobalt renfermé dans les milieux complexes tels que: aciers spéciaux, alliages inoxydables, sang et ciment.

Plus une opération de séparation est conduite rapidement, plus les pertes sont élevées. Dans la deuxième partie de ce travail nous montrerons comment il est possible de les déterminer avec exactitude.

A. Séparation fer/cobalt par extraction au β -nitroso- α -naphthol. — Le dosage du cobalt par activation du cobalt 60 est gêné par la présence de grandes quantités de fer⁴⁾ (acier, fonte, sang, ciment, . . .). Il est donc nécessaire de l'éliminer par voie chimique. D'autre part, si cette analyse est effectuée au moyen du cobalt 60 m, l'isotope du manganèse (⁵⁶Mn) qui se forme en même temps, donne un spectre gamma qui interfère avec celui du cobalt 60 m. Or il se trouve que le β -nitroso- α -naphthol élimine, lors de l'extraction, aussi bien le fer que le manganèse.

La méthode que nous mettrons au point pourra donc s'appliquer au cobalt 60 m.

Principe de la méthode. Au pH 6, le complexe Co- β -nitroso- α -naphthol est soluble dans le toluène et passe quantitativement dans la phase organique au cours de l'extraction. Le fer masqué par le tampon n'est pas extrait, le manganèse non plus. Les mesures d'activité gamma se font au moyen d'une sonde munie d'un cristal de NaI (TI) à puits de 5/5 cm et d'une échelle décadique TRACERLAB.

Solutions utilisées. — a) Solution de ⁶⁰Co (0,075 μ c/ml); b) Solution de ⁵⁹Fe (0,16 μ c/ml); c) solution de cobalt inactif (0,5 μ g/ml); d) solution tampon complexant le fer, contenant 16% de CH₃COONa, 16% de citrate de sodium et 6% de KF, et portée au pH 6 par addition de CH₃COOH; e) solution de fer inactif (100 mg/ml, HCl 0,1N); f) réactif: β -nitroso- α -naphthol à 0,5% dans CH₃COOH glacial; g) solutions de lavage: HCl 2N, NaOH 2N et H₂O bidistillée; h) toluène. Tous ces produits sont garantis *pro anal.* «MERCK».

Mode opératoire. Dans une ampoule à robinet de 100 ml, nous introduisons successivement des quantités variables (0–3 ml) des solutions a), b), c), et e), suivant le rapport des constituants que l'on veut avoir dans le mélange. Le volume total est alors de 10 ml environ. Nous y ajoutons 5 ml du tampon pH 6 (d). Le fer est complexé et lorsque la solution a pris une teinte verte on ajoute 1 ml de réactif f) puis on agite. On laisse se former le complexe de cobalt pendant 1 min. Celui-ci est alors extrait au moyen de 4 ml de toluène par une agitation de 30 s. La phase aqueuse

²⁾ A. D. ROUCHESE & M. MERMOD, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 249, 2421 (1959); R. C. ROONEY, Metallurgia 58, 205 (1958); W. NIELSCH, Mikrochem. 34, 725 (1959); L. SILVERMAN & R. L. SEITZ, Analyt. chim. Acta 20, 340 (1959).

³⁾ D. MONNIER et coll. Helv. 42, 1846 (1959).

⁴⁾ D. MONNIER et coll., Helv. 43, 675 (1960); Analyt. chim. Acta 23, 577 (1960); J. VOGEL et coll., Helv. 43, 1254 (1960); W. HAERDI et coll., Analyt. chim. Acta 24, 365 (1961).

est séparée puis jetée. La phase organique est lavée successivement par 5 ml de HCl 2N, 3 fois par 5 ml de NaOH 2N, de nouveau avec 5 ml de HCl 2N et finalement par 5 ml d'eau bidistillée. Lorsque la solution n'est pas utilisée ultérieurement pour une mesure colorimétrique, un seul lavage avec NaOH suffit car l'excès de réactif ne gêne pas; quant aux traces de fer qui se trouvent dans la phase organique, elles sont déjà éliminées quantitativement après le premier lavage au HCl 2N.

Le tableau I rend compte des résultats obtenus. Dans les 5 premières séparations, la solution a été marquée au fer 59 seulement, les solutions suivantes (6 à 14) ont été marquées au cobalt 60.

Tableau I. *Séparation fer/cobalt par extraction, au moyen du toluène, du complexe Co-β-nitroso-α-naphthol*. Nombre d'extractions: 1

N°	Solution initiale				Phase organique		% Co extrait	% Fe extrait
	Co total μg	Fe total mg	Activité due au ⁶⁰ Co cpm	Activité due au ⁵⁹ Fe cpm	Activité ⁶⁰ Co cpm	Activité ⁵⁹ Fe cpm		
1	2	200	—	54 592	—	48	—	0,08
2	1	100	—	48 793	—	54	—	0,11
3	0,1	10	—	44 581	—	73	—	0,16
4	1	10	—	55 577	—	76	—	0,14
5	25	10	—	43 432	—	42	—	0,09
6	100	50	56 650	—	45 839	—	80,9	—
7	25	10	24 307	—	21 816	—	89,8	—
8	5	10	24 105	—	21 271	—	88,2	—
9	1	200	61 132	—	25 367	—	41,5	—
10	1	100	58 867	—	49 428	—	84,0	—
11	1	50	60 171	—	51 232	—	85,1	—
12	0,1	100	26 128	—	21 098	—	80,8	—
13	0,1	10	23 400	—	20 360	—	87,0	—
14	0,01	10	23 603	—	21 458	—	90,9	—

Remarque. La séparation Fe/Co par le mode opératoire décrit ci-dessus est très satisfaisante lorsque la quantité de fer ne dépasse pas 100 mg. Au-dessus de cette valeur, la quantité de complexant n'est plus suffisante pour masquer la totalité de cet élément. Bien que celui-ci ne passe pas dans la phase organique (séparations N° 1–5), le cobalt n'est plus extrait quantitativement et les pertes sont trop élevées (séparation N° 9). Ceci est dû au fait que le fer non complexé retient au pH 5–6 par précipitation de son hydroxyde une partie du cobalt, malgré une agitation énergique lors de l'extraction.

Comme nous pouvons le remarquer, le fer extrait dans la phase organique ne dépasse jamais 0,2% du fer total, ce qui ne gêne pas le dosage du cobalt. Il nous a même été possible d'extraire 0,1 μg de cobalt de 100 mg de fer, soit 1 ppm avec une perte de moins de 20%.

B. Méthodes de détermination précise des pertes. – La mesure de l'activité de l'isotope formé lors de l'irradiation d'un échantillon permet de calculer la concentration de l'élément à partir duquel il s'est formé. S'il y a eu manipulations rapides, une correction doit être apportée. Deux procédés peuvent être mis en œuvre à cet effet. Dans une première méthode, proposée par plusieurs auteurs et que nous appellerons physico-chimique, on ajoute tout de suite après l'irradiation une quantité

connue (50 à 100 fois celle de l'échantillon) de l'élément inactif. Après séparation on mesure l'activité de l'isotope de courte période. A partir de ce moment, le temps ne compte plus. On détermine la quantité totale de l'élément par une méthode physico-chimique (polarographie, spectrophotométrie ...) ou chimique appropriée, ce qui permet de calculer avec précision les pertes encourues au cours de la séparation.

Comme deuxième méthode, nous proposons un autre procédé que nous qualifions de radiochimique et qui consiste à ajouter au radio-élément formé dans le générateur un autre isotope radioactif du même élément, dont le spectre gamma ne se superpose pas à celui du premier. Si on effectue le dosage du cobalt sur le cobalt 60 m, on utilisera comme indicateur de perte soit le ^{58}Co soit le ^{60}Co , isotopes qu'on ajoutera soit avant, soit tout de suite après l'irradiation. Préalablement l'activité aura été mesurée sur un pic déterminé du spectre gamma. Ne pouvant travailler pour le moment sur le cobalt 60 m, nous utiliserons pour la mise au point de la méthode le ^{60}Co comme isotope de dosage et le ^{58}Co comme indicateur de perte.

Afin de nous rendre compte des inconvénients et des avantages de ces deux méthodes, nous avons effectué, dans les mêmes conditions, 16 dosages, les erreurs étant déterminées pour les 8 premiers par la première méthode et pour les suivants par la seconde.

Appareillage. Spectromètre gamma SAIP, modèle SPI 3 à un canal. Photomultiplicateur DUMONT surmonté d'un cristal plat de NaI (Tl) de 5/5 cm. Largeur de la bande exploratrice: 0,5 V. Vitesse d'exploration du canal: 3,5 V en 5 min. Vitesse du papier enregistreur: 5,08 cm en 5 min. Gain réel: 32. Volume de la solution au moment de la mesure: 4 ml renfermés dans un récipient standard cylindrique de 25 mm de diamètre et de 20 mm de haut.

1^{er} Méthode (physico-chimique). Nous sommes partis de solutions renfermant 0,5 μg de cobalt auxquelles a été ajoutée une quantité de cobalt 60 de masse négligeable ayant une activité de 50 cps (sur le pic 1,33 MeV). En fait nous avons reconstitué ce qu'on aurait obtenu en activant pendant un certain temps l'échantillon dans la pile. En pratique évidemment la quantité de cobalt (dans nos essais 0,5 μg) ne sera pas connue, seule l'activité de l'isotope formé sera exactement déterminée.

Après addition d'une quantité connue de cobalt inactif et séparation du cobalt comme décrit à la p. 898, le spectre gamma est enregistré, puis la solution, transvasée dans un ballon jaugé de

Tableau II. Détermination des pertes par la méthode physico-chimique (spectrophotométrie) Cobalt dans l'échantillon 0,500 μg + 2 ml sol. ^{60}Co d'environ 25 cps sur le pic 1,33 MeV (masse négligeable). Cobalt inactif ajouté 47,2 μg (indicateur de pertes).

Co total retrouvé μg	Perte %	^{60}Co après séparation cps	^{60}Co corrigés cps	Ecart par rapport à la moyenne	Quantité Co initial trouvé dans l'échantillon μg
34,0	28,0	32,0	44,4	- 2,1	0,48
30,7	35,0	31,2	48,0	+ 1,5	0,52
29,2	39,1	30,0	48,5	+ 2,0	0,52
42,5	10,0	41,2	45,8	- 0,7	0,49
20,2	57,2	18,0	42,1	- 4,4	0,45
19,7	58,3	21,2	50,8	+ 4,3	0,55
17,3	63,3	15,6	42,6	- 3,9	0,46
23,0	51,3	24,4	50,1	+ 3,6	0,54
			46,5 moy.		

25 ml. On effectue alors la détermination spectrophotométrique à 530 μ m et la concentration du cobalt total est déterminée au moyen d'une courbe d'étalonnage préalablement établie. Les résultats sont donnés dans le tableau II. Les résultats des calculs statistiques sont donnés dans le tableau IV.

Remarques. Pour calculer les valeurs de la dernière colonne, nous avons admis que l'activité moyenne de 46,5 cps correspond à 0,5 μ g de cobalt. Dans une analyse, la concentration en cobalt de l'échantillon serait calculée à partir de l'activité du ^{60}Co formé, selon le processus donné dans des articles précédents⁴⁾ ⁵⁾.

Remarquons encore que dans le calcul des pertes, nous avons négligé le cobalt présent dans l'échantillon; l'erreur qui en résulte est faible, elle peut néanmoins être éliminée par un calcul d'approximations successives, ou par l'addition d'un beaucoup plus grand excès d'indicateur inactif.

2^e Méthode (indicateur radiochimique). Comme précédemment, nous effectuons nos essais sur une série d'échantillons renfermant 0,5 μ g de cobalt inactif (valeur non connue dans le cas d'un dosage ordinaire). A chacun d'eux on ajoute du cobalt 60 (qui se formerait dans la pile dans le cas d'un dosage par activation et qui remplace provisoirement le cobalt 60 m) et du ^{58}Co qui servira d'indicateur de perte. La masse de ces deux isotopes est négligeable; quant à leur activité, elle est déterminée sur le pic 1,33 MeV pour le ^{60}Co et sur le pic 0,85 MeV pour le ^{58}Co des spectres gamma établis séparément pour chacun d'eux. Après avoir effectué la séparation comme s'il y avait du fer et du manganèse et selon le mode opératoire de la p. 898, la phase organique est introduite dans un récipient standard (v. p. 900) et on détermine le spectre gamma. L'activité du cobalt 58 (0,85 MeV) et celle du cobalt 60 (1,33 MeV) sont mesurées. La première permet de calculer les pertes, et ainsi de déterminer l'activité réelle du cobalt 60, activité à partir de laquelle il est possible d'obtenir la concentration de l'échantillon en cobalt. On doit évidemment tenir compte de l'interférence des radiations du cobalt 60 sur celles du cobalt 58 et inversement. Pour le calcul du facteur de correction, voir un article précédent⁵⁾.

Les résultats sont donnés dans le tableau III.

Tableau III. *Détermination des pertes par la méthode radiochimique*

Tous les échantillons renferment 0,5 μ g de cobalt inactif + 2 ml de ^{60}Co d'environ 25 cps/ml + des quantités variables de cobalt 58. Les masses de cobalt 58 et 60 sont négligeables.

^{58}Co ajouté cps	^{58}Co après séparat. cps	Pertes %	^{60}Co après séparat. cps	^{60}Co corrige p. pertes cps	Ecart par rapp. à la moyenne	Co initial trouvé dans l'échantillon μ g
46,2	40,4	12,5	43,3	49,5	- 2,2	0,48
45,8	40,8	10,9	45,3	50,9	- 0,8	0,49
51,0	42,4	16,9	44,5	53,5	+ 1,8	0,52
28,2	21,6	23,4	38,5	50,3	- 1,4	0,49
56,6	48,0	15,2	45,3	53,4	+ 1,7	0,52
46,6	33,6	27,9	38,1	52,8	+ 1,1	0,51
49,4	37,6	23,9	42,5	55,8	+ 4,1	0,54
38,2	26,4	30,9	32,5	47,0	- 4,7	0,46
				51,7 moy.		

Calcul d'erreur et statistique, voir tableau IV; pour les valeurs de la dernière colonne voir remarques plus haut.

Il est évident que, d'une façon générale, l'erreur augmente avec l'augmentation des pertes; aussi aura-t-on avantage à la réduire autant que possible sans pourtant que ce soit aux dépens de la rapidité.

Discussion. Il ressort des observations faites au cours de ces essais que la 2^e méthode de contrôle des pertes est préférable, le plus souvent et en particulier dans

⁵⁾ W. HAERDI et coll., Helv. 43, 1585 (1960).

l'exemple choisi, à celle qui met en œuvre un contrôle par addition de cobalt inactif (1^{re} méthode). En effet, dans ce dernier cas il est nécessaire, pour une détermination spectrophotométrique exacte, de procéder à un lavage prolongé pour éliminer l'excès de réactif, ce qui augmente sensiblement le temps nécessaire à la séparation. Avec le ⁵⁸Co par contre (méthode radiochimique), un seul lavage acide suffit. D'autre part, pour la première méthode, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage ou d'utiliser un étalon interne, et parfois, d'effectuer des dilutions. De toute façon, les opérations sont plus nombreuses et le matériel nécessaire (ballons, pipettes, bechers etc.), plus important, matériel qu'il s'agira de laver soigneusement et de décontaminer pour une utilisation ultérieure.

De plus, pour la 1^{re} méthode, on doit connaître approximativement la teneur en cobalt de l'échantillon pour pouvoir fixer la quantité de cobalt inactif à ajouter (50 à 100 fois celle de l'échantillon).

En ce qui concerne la précision, les deux méthodes se valent avec peut-être un léger avantage, pour notre cas, à la seconde (voir tableau IV). Quant à la restriction que la méthode radiochimique n'est réalisable que si on dispose d'un marqueur dont le spectre gamma ne se superpose pas à celui de l'isotope formé dans la pile, elle n'est plus valable si on effectue les déterminations sur des atomes actifs de courte période, et c'est le but principal que nous nous proposons, car on pourra toujours mesurer l'activité de l'indicateur de perte après la disparition de l'isotope formé lors de l'irradiation.

Dans le tableau IV, nous résumons les caractéristiques de chaque procédé.

Tableau IV. *Détermination des pertes: comparaison des deux méthodes*

Etude statistique	Erreur standard Limite de confiance (95%)	Méthode	
		spectrophotométrique 1,17 cps	radiochimique 0,98 cps
		46,5 ± 2,82 cps	51,7 ± 2,35 cps
Durée des opérations	Séparation	10-20 min	5-10 min
	Spectre gamma	2-5 min	2-5 min
	Spectre gamma	-	2-5 min
	Spectrophot.	10-15 min	-
Durée totale (moyenne)		30 min	14,5 min

Si on ne tient pas compte de la mesure spectrophotométrique, qu'on peut faire à loisir, il faut pour la première méthode 18,5 min en moyenne.

C. Comparaison de la séparation resp. par échangeur d'ions et par extraction (v. tableau V). – Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients, cependant il est certain que la seconde est beaucoup plus rapide. D'autre part le mode opératoire mis au point dans un article précédent, concernant la séparation au moyen de résine DOWEX⁶⁾, ne permet pas de séparer le fer lorsqu'il est présent en très grandes quantités comme dans les alliages ferreux. Une extraction préliminaire, à l'éther chlorhydrique par exemple, est nécessaire. Par contre l'extraction au nitrosophthol permet une séparation jusqu'à 100 mg de fer.

⁶⁾ J. VOGEL et coll., Helv. 43, 217 (1960).

Tableau V. *Comparaison des deux méthodes de séparation de cobalt en présence de beaucoup de fer*

Méthode	par échangeur d'ions I-X8 (DOWEX)	par extraction au β -nitroso- α -naphthol
Sélectivité	bonne: Ni, Zn, Cu séparés de Co. Mn gêne parfois	Mn, Cu, Zn et Ni séparés quantit. de Co.
Durée	plus de 3 h	5 à 10 min
Quantité de fer ne gênant pas la séparation	25 à 50 mg selon la colonne	100 mg
Co minimum séparé	0,1 ng (10^{-10} g)	moins d'un ng

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

SUMMARY

The authors submit a method for the rapid separation of cobalt by toluene extraction of its β -nitroso- α -naphthol complex, with estimation of the losses involved. Iron, the chief element causing disturbance in assay by gamma spectrometry (^{60}Co) after activation, gives a complex with sodium fluoride-acetate-citrate in a medium at pH 5–6 and remains quantitatively in the aqueous phase. In this way it has been possible to separate 0,1 μg of cobalt in presence of 100 mg of iron. The estimation of losses is carried out by means of a radioactive tracer (^{58}Co), isotope of the element being assayed (cobalt 60 or 60 m). The time necessary for separation and estimation is about 20 min and would thus permit a cobalt assay based on that of the cobalt 60 m (periode 10,5 min) which is formed by activation. A chemical method for the control of losses has also been studied.

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