

189. Sur les possibilités du dosage non destructif du fluor par activation neutronique et spectrométrie gamma du fluor-20 ou de l'azote-16 (périodes de resp. 10,7 et 7,35 s). Etude comparative, application à la cryolithe

par W. Haerdi, P. Voldet et D. Monnier

(30 VIII 65)

L'utilisation des neutrons rapides en analyse a déjà fait l'objet de nombreuses publications, ces neutrons étant généralement produits dans des accélérateurs de particules par les réactions deutérium-tritium, ${}^3\text{H}(d,n){}^4\text{He}$, qui fournit des neutrons de 14 MeV, ou deutérium-béryllium, ${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{B}$, où le spectre d'énergie des neutrons produits se situe entre 1 et 6 MeV.

Récemment, certains auteurs [1] ont préconisé – mais sans sortir des généralités – l'utilisation des neutrons rapides, formés dans les réacteurs, pour compléter le domaine des possibilités d'analyses par activation. Or, les réactions nucléaires qui peuvent ainsi prendre naissance sont des types $(n,2n)$, (n,α) et (n,p) , réactions présentant un intérêt certain pour résoudre des problèmes d'analyses particulières. Nous nous proposons d'examiner dans cet article une application de cette méthode.

Le dosage radiochimique du fluor par formation du fluor-20 au moyen de la réaction aux neutrons thermiques, ${}^{19}\text{F}(n,\gamma){}^{20}\text{F}$, a été appliqué au trifluorochloropoléthylène par LEVÊQUE & GOENVEC [2] qui ont utilisé un réacteur et qui ont mesuré l'activité engendrée, au moyen d'un compteur GEIGER-MÜLLER, ce qui restreint notablement le domaine d'application de la méthode. MAY [3] ainsi que VAN ZANTEN, DECAT & LELIAERT [4] mesurent, après la même réaction nucléaire, le rayonnement gamma aux énergies supérieures à 1,4 MeV et dosent ainsi le fluor dans divers fluorures et composés organiques, en particulier le téflon. Au moyen de la même réaction nucléaire et d'un accélérateur de VAN DE GRAAFF, ATCHISON & BEAMER [5] déterminent le fluor dans des solutions de fluorures alcalines (sensibilité de l'ordre du mg).

Un certain nombre de méthodes de dosage du fluor sont basées sur la formation de l'azote-16 obtenu par activation du fluor-19, par la réaction ${}^{19}\text{F}(n,\alpha){}^{16}\text{N}$, au moyen de neutrons rapides fournis par des accélérateurs de particules (VAN DE GRAAFF ou COCKROFT-WALTON). Citons entre autre les travaux de ANDERS [6] qui propose un dosage du fluor par activations successives (multiple irradiation runs) afin d'augmenter la sensibilité de la méthode (sensibilité de l'ordre du mg). Enfin, BLACKBURN [7] utilise la réaction ${}^{19}\text{F}(n,2n){}^{18}\text{F}$ qui prend naissance par activation du fluor au moyen de neutrons de 14 MeV, pour doser cet élément dans des composés organiques tels que le téflon, le trifluoroacétanilide, etc. (sensibilité de l'ordre de 10 mg).

Si le dosage que nous proposons n'est, par manque d'un flux puissant, pas plus sensible que ceux proposés par les divers auteurs cités, il en diffère cependant par la méthode d'irradiation, d'étalonnage et de mesure. Une étude comparative est entreprise.

Partie expérimentale

I. Données techniques. – 1. *Appareillage et conditions d'enregistrement des spectres.* Toutes les mesures ont été faites au moyen du spectromètre gamma INTERTECHNIQUE, modèle SA 40 à 400 canaux, muni d'un cristal plat de NaI(Tl), diamètre 5 cm, hauteur 5 cm. Nous ne mentionnerons pas ici les conditions d'enregistrement des spectres (haute tension, gain, sensibilité, etc.) qui nous ont permis d'observer sur le même spectrogramme (400 canaux) les spectres de ^{20}F et de ^{16}N , celles-ci variant d'un appareil à l'autre et selon le but à atteindre. Chaque spectre, accumulé dans la mémoire magnétique, est enregistré sur une bande magnétique puis étudié individuellement après impression du résultat au moyen d'une machine imprimante ADDO RG 22 A.

2. *Conditions d'irradiation.* Dans le réacteur homogène type AGN-201-P de l'Université de Genève, chaque échantillon a été soumis durant 60 s (t) à un flux de neutrons thermiques de $2,5 \cdot 10^9 n_{th} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, maintenu constant (à $\pm 5\%$) pour toutes les irradiations. Quant aux neutrons rapides présents, nous n'en connaissons avec précision ni le flux, ni l'énergie ce qui n'influe d'ailleurs pas sur le résultat, étant donné qu'un étalon est chaque fois irradié avec l'échantillon. Le porte-échantillon est introduit dans le cœur du réacteur au moyen d'un système pneumatique.

3. *Mesure du temps et des activités.* Le temps de transfert automatique «cœur du réacteur-boîte à injection du système pneumatique» est de 2 s environ, et celui du transfert manuel «boîte à injection-détecteur», de 4 à 7 s. On place le porte-échantillon directement sur le scintillateur toujours exactement dans la même position. Nous avons choisi un temps total constant de transfert de $10 \pm 0,5$ s. L'enclenchement (manuel) du début de l'accumulation comporte une marge d'erreur d'environ $\pm 0,2$ s. L'erreur dans la fixation de la durée de l'accumulation est négligeable car l'arrêt de l'accumulation se fait automatiquement. Le temps actif d'accumulation (t'_{acc}) a été choisi égal à 6 s pour tous les échantillons (sauf pour le téflon où $t'_{acc} = 60$ s). Ce mode de faire rend directement comparable entre elles toutes les mesures.

4. *Préparation des échantillons.* Pour l'établissement des courbes d'étalonnage, nous avons activé individuellement des prises (b, c, d, e, f) de NH_4F «Analar» *pro anal.*, correspondant à des quantités de fluor de 10 à 500 mg (au max. environ 1 g de fluorure). Chaque prise est introduite dans un sachet en plastique d'environ 2,5 cm \times 2,5 cm. Ce dernier est placé dans un porte-échantillon en polyéthylène (longueur 45 mm, diamètre 12 mm). On procède de même pour les échantillons de cryolithe.

Pour un volume de l'échantillon voisin de celui disponible dans le cœur du réacteur (correspondant à environ 2 g de NH_4F en poudre), nous avons pu constater que l'activation de l'échantillon ne se fait plus d'une façon homogène et que de ce fait, la courbe d'étalonnage n'est plus utilisable. Une étude plus approfondie sur ce sujet est en cours.

Les échantillons mentionnés dans le tableau I ont été soumis à l'irradiation.

Tableau I. *Echantillons irradiés* (flux = $2,5 \cdot 10^9 n_{th} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1} \pm 5\%$)

| Irradiation 1 $t = 60$ s, $t'_{acc} = 60$ s $t' = 10$ s | Irradiations 2, 3 et 4 $t = 60$ s, $t'_{acc} = 6$ s $t' = 10$ s | |
|---|---|---|
| téflon | NH_4F | cryolithe |
| 1 a) 4,25 g téflon | 2b) 3b) 4b) 0,5 g F 2c) 3c) 4c) 0,3 g F 2d) 3d) 4d) 0,1 g F 2e) 3e) 4e) 0,05 g F 2f) 3f) 4f) 0,01 g F | 2g) 3g) 4g) 1 g cryolithe ECM 2h) 3h) 4h) 1 g cryolithe LCT 2k) 3k) 4k) 0,1 g cryolithe NAT |

t = temps d'irradiation, t' = temps s'écoulant entre la fin de l'irradiation et le début de la mesure,
 t'_{acc} = temps d'accumulation

5. *Spectre étalon.* – L'irradiation 1 nous a fourni le spectre gamma 1a) (voir fig. 1). Ce spectre type peut être considéré comme étant dû uniquement à l'activation du fluor, constituant du téflon $[(-CF_2)_n]$.

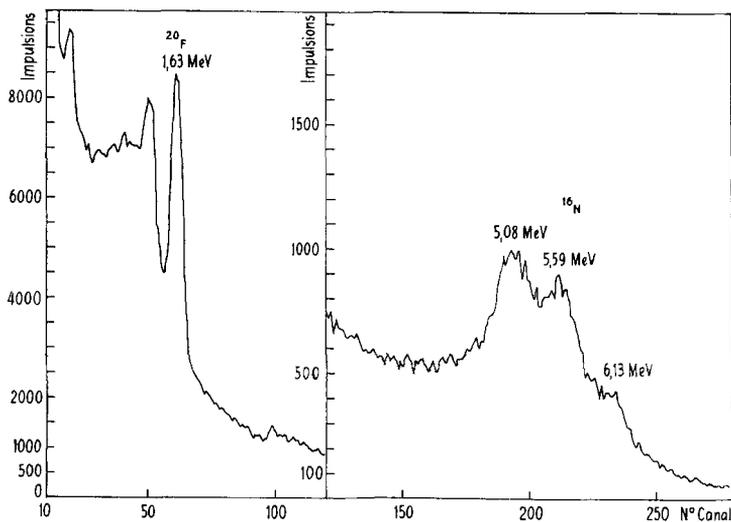


Fig. 1. Spectre de 4,25 g de téflon (76% F) après activation

Nous remarquons le pic photoélectrique du fluor-20 (réaction $^{19}F(n, \gamma)^{20}F$) à 1,63 MeV et les trois pics caractérisant l'azote-16 (réaction $^{19}F(n, \alpha)^{16}N$), soit à 5,08 MeV le pic d'échappement double, à 5,59 MeV le pic d'échappement simple et à 6,13 MeV le pic d'absorption totale. Il s'agit effectivement de ces deux radio-isotopes car nous avons trouvé leurs périodes (^{20}F : $10,5 \pm 0,5$ s; ^{16}N : $7,5 \pm 0,5$ s) égales à celles données dans la littérature [8], soit respectivement $10,7 \pm 0,2$ s et $7,35 \pm 0,05$ s.

Les pics que l'on peut observer à 0,2 MeV et à 1,35 MeV sont probablement dus à ^{18}O formé par réaction $^{19}F(n, p)^{18}O$. Ceux-ci n'ont toutefois pas retenu notre attention car ils ne présentent pas d'intérêt pour le dosage du fluor du fait de leur absorption partielle dans la région des distributions COMPTON de ^{20}F et de ^{16}N .

D'autre part, l'irradiation d'un échantillon de fluorure d'ammonium dans une capsule de cadmium nous a fourni le spectre caractéristique de l'azote-16 (sans celui du ^{20}F), ce qui confirme la formation de ^{16}N par activation de ^{19}F au moyen des neutrons rapides dont nous disposons.

II. Courbe d'étalonnage. – Les courbes d'étalonnage ont été établies au moyen de quantités connues de fluorure (échantillon 2a à 4c du tableau 1) et selon le mode opératoire décrit sous I).

1. *Mesure des impulsions formant les pics photoélectriques du fluor-20 et de l'azote-16.* Pour le pic du fluor-20 (1,63 MeV) nous avons soustrait le bruit de fond dû à la distribution COMPTON du rayonnement gamma de l'azote-16. En ce qui concerne l'azote-16, nous avons considéré toutes les impulsions formant les trois pics le caractérisant (5,08, 5,59 et 6,13 MeV); ici, il n'y a pratiquement pas de bruit de fond.

2. *Courbes d'étalonnage.* La figure 2 représente les courbes d'étalonnage obtenues en considérant soit le ^{20}F (courbe 1) soit le ^{16}N (courbe 2). Chaque point est la moyenne arithmétique des trois séries d'irradiation (2, 3, 4) des 5 étalons (b, c, d, e, f) effectuées successivement à divers jours d'intervalle (avec arrêt et remise en service du réacteur entre les séries); les écarts relatifs sont indiqués pour chaque point par un trait vertical.

Ces courbes montrent que dans nos conditions de travail la méthode de dosage du fluor, reposant sur la formation de ^{16}N , est environ 2 fois plus sensible que celle basée sur la formation de ^{20}F .

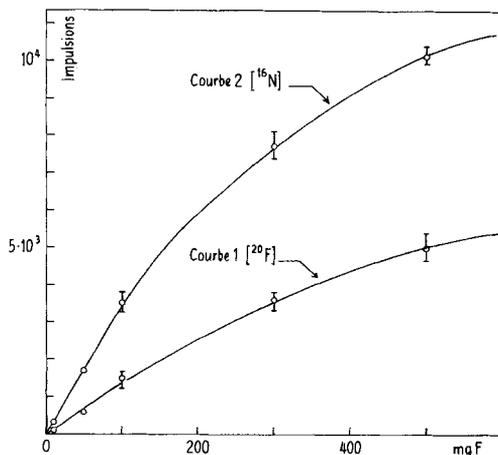


Fig. 2. Courbes d'étalonnage pour des quantités de fluor comprises entre 0,07 et 0,5 g (voir conditions d'irradiation et de mesure sous I)

III. Etude des interférences et des limites de dosage. – 1. Cas de la réaction $^{19}\text{F}(n, \gamma)^{20}\text{F}$.

Nous avons effectué cette étude au moyen des nomogrammes que nous avons décrits dans un article précédent [9]. Nous déterminons ainsi aisément les radio-isotopes qui théoriquement sont gênants parce que, dans les conditions d'activation et de décroissance choisies, ils fournissent un nombre d'impulsions plus grand que celui obtenu, à poids égal, pour le radio-isotope à doser.

Nous constatons que dans ces conditions sont gênants les 17 éléments suivants: ^{108}Ag , ^{110}Ag , ^{28}Al , ^{76}As , ^{80}Br , $^{80\text{m}}\text{Br}$, $^{60\text{m}}\text{Co}$, $^{165\text{m}}\text{Dy}$, ^{165}Dy , $^{179\text{m}}\text{Hf}$, $^{180\text{m}}\text{Hf}$, ^{128}I , $^{116\text{m}}\text{In}$, $^{192\text{m}}\text{Ir}$, ^{194}Ir , $^{83\text{m}}\text{Kr}$, ^{87}Kr , ^{56}Mn , ^{104}Rh , $^{104\text{m}}\text{Rh}$, ^{46}Sc , $^{77\text{m}}\text{Se}$, ^{153}Sm , ^{155}Sm et ^{52}V . On peut éliminer ceux présentant des énergies inférieures à celles de ^{20}F (1,63 MeV). Lorsqu'on ne considère que les radio-isotopes émetteurs d'un rayonnement gamma d'une énergie supérieure à 1,4 MeV, seuls restent ^{28}Al (1,78 MeV), ^{52}V (1,43 MeV) et, lorsqu'ils sont présents en forte proportion, ^{76}As , $^{116\text{m}}\text{In}$, ^{194}Ir , ^{87}Kr , ^{56}Mn . La méthode est donc assez sélective étant donné que seuls 7 éléments sont finalement à retenir, l'aluminium restant l'élément gênant le plus important.

Toujours par nomogramme nous avons déterminé la quantité limite d'aluminium par rapport à celle du fluor, que l'on peut encore tolérer sans qu'il y ait interférence gênante (après séparation par soustraction de spectre). Cette limite est représentée par le rapport pondéral $\text{Al}/\text{F} \leq 1/8$. D'autre part, sachant que 100 impulsions au moins, enregistrées sur un pic photoélectrique, sont nécessaires pour effectuer un dosage, nous avons calculé (au moyen de nos nomogrammes et d'une formule qui tient compte de la diminution de l'activité pendant le temps de comptage, décrite dans un article précédent [10]) la limite de dosage du fluor dans nos conditions d'activation et de mesures; elle se situe à 10 mg environ (valeur confirmée par la courbe d'étalonnage, voir fig. 2, courbe 1). Si nous disposions d'un flux 10^4 fois plus grand, cette limite serait de 1 μg .

2. Cas de la réaction $^{19}\text{F}(n, \alpha)^{16}\text{N}$. – En consultant les tables [11] donnant les énergies des émissions gamma déterminées jusqu'à présent pour les divers radio-isotopes, nous constatons que ^{16}N émet le rayonnement le plus énergétique avec 6,13 MeV (et 7,11 MeV). Il est donc peu probable qu'un radio-isotope formé par activation neutronique émette un rayonnement gamma susceptible de gêner le dosage du fluor par formation de ^{16}N . Cette méthode de dosage du fluor apparaît donc comme très sélective (la section efficace d'activation de la formation de ^{16}N à partir de ^{16}O par réaction $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ étant relativement petite, nous pouvons négliger cette réaction).

D'autre part, en travaillant dans les conditions d'activation et de mesures dont nous disposons, décrites sous I, et qui nous ont permis d'établir la courbe d'étalonnage (v. fig. 2, courbe 2), on constate que la limite de dosage se situe à environ 5 mg de fluor (erreur de $\pm 10\%$). Si le flux avait été 10^4 fois plus grand cette limite aurait été de 0,5 μg .

IV. Dosage du fluor dans la cryolithe. — La cryolithe ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) renferme théoriquement 32,9% de Na, 12,9% de Al et 54,2% de F.

Les conclusions du chapitre précédent nous ont appris, lorsque nous considérons le dosage par formation de ^{20}F , que seul l'aluminium gêne, dans un rapport pondéral Al/F $> 1/8$. Dans notre exemple, ce rapport est d'environ $1/4$. Un dosage non destructif précis, basé sur une séparation instrumentale par soustraction du spectre de ^{28}Al après décroissance de ^{20}F , n'est plus possible. Il est donc plus judicieux de baser ce dosage sur la formation de ^{16}N du fait que cette dernière méthode est à la fois plus sensible et plus sélective.

La figure 3 représente les spectres de l'échantillon 2 h (v. tableau I) au temps $t' = 10$ s (spectre 1) et au temps $t' = 6,5$ min (spectre 2). Dans ce dernier cas, les pics de 1,63 MeV de ^{20}F et de 5,08, 5,59 et 6,13 MeV de ^{16}N ont disparus, et il reste celui de ^{28}Al à 1,78 MeV que nous avons ramené, par le calcul, à son importance au temps $t' = 10$ s (spectre 3).

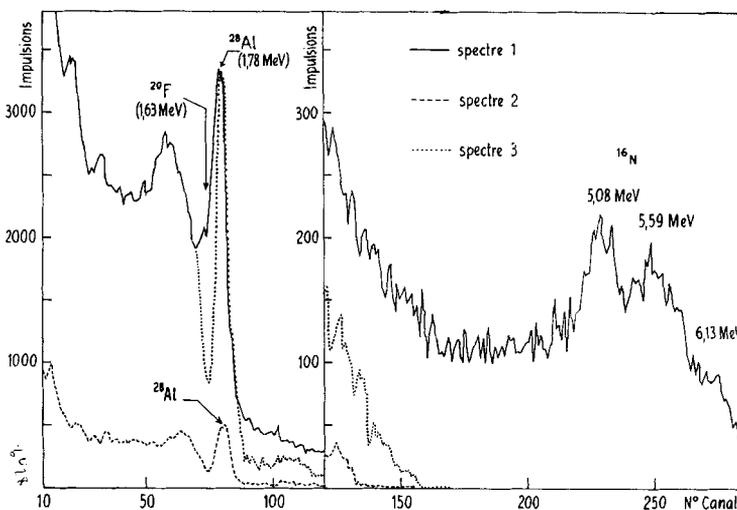


Fig. 3. Spectre de 1 g d'une cryolithe irradiée, accumulation: 6 s)

Dans le tableau II, nous donnons les résultats de 3 séries de dosages (2, 3, 4) de 3 échantillons des cryolithes (v. tableau I) d'origine différente (g, h, k) suivantes: g = cryolithe ECM, synthétique; h = cryolithe LCT, synthétique calcinée à 700° , et k = cryolithe NAT, naturelle (Groenland).

Tableau II. Détermination directe (sur ^{16}N) de la teneur en fluor de cryolithes irradiées (cristal NaI(Tl) 5/5 cm)

| Echantillons de cryolithe | impulsions sur pic de ^{16}N | | | valeurs moyennes imp. | erreurs statist. relatives % | fluor | | fluor par photométrie % |
|---------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|------------------------------|--------------|----|-------------------------|
| | irradia- tion 2 | irradia- tion 3 | irradia- tion 4 | | | mg | % | |
| g: ECM (1000 g) | 8366 | 8442 | 9322 | 8710 | ± 7 | 380 ± 27 | 38 | 40,5 |
| h: LCT (1000 g) | 10134 | 9202 | 10378 | 9907 | ± 7 | 470 ± 33 | 47 | 46,5 |
| k: NAT (0,100 g) | 1542 | 1558 | 1414 | 1505 | ± 6 | 44 ± 3 | 44 | n. d.*) |

*) n. d.: non déterminé (échantillon à conserver intact!).

Les teneurs en fluor (colonne 9 du tableau II) ont été déterminées par la meilleure méthode classique, selon BELCHER [12] (réactifs: acide aminométhyl-3-alizarine-N, N-di-acétique et nitrate

de lanthane) après distillation du fluorure. La méthode est relativement longue (4 h environ pour deux échantillons et ses étalons).

Conclusion. – Bien que les courbes d'étalonnage ne soient pas linéaires, pour des raisons qui sont actuellement à l'étude (probablement absorption de neutrons par l'échantillon), le dosage direct du fluor dans la cryolithe est réalisable grâce à la réaction $^{19}\text{F}(n, \alpha)^{16}\text{N}$, due à la présence des neutrons rapides dans le cœur du réacteur. La limite de dosage se situe à environ 5 mg de fluor pour nos conditions de travail, limite qui serait abaissée à 0,5 μg pour un flux de neutrons 10^4 fois plus grand.

La durée de l'analyse de 3 échantillons est d'environ 2,5 h; soit préparation, irradiation, transfert et enregistrement de 3 étalons et de 3 échantillons: 30 min; interprétation: 1 à 2 h.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail, ainsi que le responsable du réacteur de l'Université de Genève, le Dr R. BEELER (le pneumatique que nous avons utilisé a été construit sous sa direction avec la collaboration de l'Ecole Supérieure Technique de Genève) et son collaborateur M. R. LERCH, de l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée concernant la partie «activation», et le Dr R. SABA à qui nous devons les dosages spectrophotométriques du fluor.

RÉSUMÉ

Il a été mis au point une méthode non destructive de dosage du fluor basée sur la réaction nucléaire $^{19}\text{F}(n, \alpha)^{16}\text{N}$ (période $^{16}\text{N} = 7,35$ s) résultant de l'activation du fluor au moyen de neutrons rapides. Avec le flux d'un réacteur du type AGN-201-P ($2,5 \cdot 10^9 n_{th} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), un temps de décroissance de 10 s et un temps de comptage de 6 s, on peut doser environ 5 mg de fluor; limite qui se fixerait à 0,5 μg si le flux était 10^4 fois plus grand.

Lorsqu'on utilise la réaction nucléaire $^{19}\text{F}(n, \gamma)^{20}\text{F}$ (période $^{20}\text{F} = 10,7$ s), qui prend naissance par action de neutrons thermiques, la limite de dosage est de 10 mg; cette méthode est donc d'une part 2 fois moins sensible, dans les conditions d'irradiation et de mesure choisies, et d'autre part moins spécifique.

Les teneurs trouvées dans divers échantillons de cryolithe, par la méthode à l'azote-16, correspondent à celles obtenues par spectrophotométrie après séparation du fluorure par distillation.

Laboratoires de Chimie Minérale et de Chimie analytique
de l'Université de Genève, Ecole de Chimie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. P. YULE, *Analyt. Chemistry* **37**, 129 (1965).
- [2] P. LEVÊQUE & H. GOENVEC, *Bull. Soc. chim. France* **5**, 1213 (1955).
- [3] S. MAY, *Bull. Soc. chim. France* **71**, 1089 (1961).
- [4] B. VAN ZANTEN, D. D. DECAT & G. LELIAERT, *Analyt. Abstr.* **11**, 3661 (1964).
- [5] G. J. ATCHISON & W. H. BEAMER, *Analyt. Chemistry* **28**, 237 (1956).
- [6] O. U. ANDERS, *Analyt. Chemistry* **32**, 1368 (1960); **33**, 1706 (1961).
- [7] R. BLACKBURN, *Analyt. Chemistry* **36**, 669 (1964).
- [8] W. KUNZ & J. SCHINTLMEISTER, «Tabellen der Atomkerne», Akad. Verlag, Berlin 1965.
- [9] W. HAERDI, *Nukleonik* **7**, 58 (1965).
- [10] W. HAERDI, ED. MARTIN & D. MONNIER, *Helv.* **46**, 1572 (1963).
- [11] A. RAKOW, «Tabellen zur Identifizierung unbekannter Gamma-Spektren», K. Thiernig Verlag, München 1962.
- [12] R. BELCHER & T. S. WEST, *Talanta* **8**, 863 (1961).