

CONFERENCE INTERNATIONALE SUR LES TENDANCES
MODERNES DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION

APPLICATION DES ECHANGEURS D'IONS ET DES FILTRES
INORGANICQUES AU DOSAGE DU SELENIUM ET DU
TELLURE DANS LE CUIVRE

E.P. MIGNONSIN
M. GUILLAUME

Laboratoire d'Application des Radioéléments
Université de Liège Belgique

RESUME

L'irradiation dans un flux de neutrons thermiques, produit des radioisotopes du sélénium et du tellure de beaucoup plus longues périodes de décroissance que ceux du cuivre. Toutefois, même après la décroissance totale du cuivre, une analyse non destructive très sensible n'est pas possible à cause de la présence de plusieurs autres radioisotopes.

Afin d'obtenir une sensibilité élevée de dosage, les séparations de ces différents radioisotopes sont effectuées par chromatographie par échange d'ions sur résine Dowex I, X-8, 200-400 mesh et sur échangeur minéral "Pertitanic". Dans ces conditions, la limite de détection atteint 5 ppb pour le tellure et 0,5 ppb pour le sélénium.

INTRODUCTION

Le contrôle de la purification des métaux, de même que l'étude de l'influence des très faibles teneurs d'impuretés sur les propriétés des métaux de très haute pureté, nécessitent un dosage aussi exact que possible, des impuretés contenues dans les échantillons étudiés.

Si les méthodes classiques d'analyse permettent d'atteindre, dans certains cas, des limites de détection inférieures à 10^{-6} g, c'est presque toujours dans des conditions particulières d'état physico-chimique. Par exemple, le sélénium et le tellure qui, à cause de la grande similitude de leurs propriétés chimiques, constituent deux impuretés intéressantes à déterminer, peuvent être dosés par les méthodes d'absorption atomique et de spectrophotométrie d'absorption jusqu'à des teneurs de 0,02 ppm avec une précision d'environ 7% (1, 2). Mais dès lors que ces éléments se trouvent en présence de très grandes quantités d'autres

éléments, les interférences inhérentes aux méthodes employées diminuent considérablement la sensibilité de dosage (1). C'est ainsi que lors de l'analyse du cuivre par spectrométrie de masse, les teneurs mesurées de sélénium et de tellure sont inexactes par suite des interférences dues à CuOH , Cu_2 et Sb-123 .

En revanche, les méthodes d'analyse par radioactivation, grâce à leur sélectivité, abaissent, dans beaucoup de cas, cette limite à des valeurs qui atteignent actuellement 10^{-9}g . M. CUYPERS (3) a développé une méthode d'analyse systématique du cuivre de très haute pureté après irradiation dans les neutrons thermiques. La sensibilité de dosage du sélénium et du tellure par cette méthode atteint 0,5 ppb.

DONNEES NUCLEAIRES

Les caractéristiques des radioisotopes produits par réaction (n,γ) sur les différents isotopes du sélénium, du tellure et du cuivre sont repris dans le tableau suivant

| Isotope stable | Abondance isotopique (%) | Section efficace (barns) | Radio-isotope formé | Mode de décroissance | Période | Energie des radiations γ émises (MeV) |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|--|--|---------------------------------|---|
| ^{74}Se | 0,87 | 30 | ^{75}Se | E.C, γ | 120,4 j | 0,121 (17%) 0,136 (57%) 0,265 (60%) 0,280 (25%) 0,401 (12%) |
| ^{76}Se | 9,02 | 22 | $^{77\text{m}}\text{Se}$ | I.T, γ | 17,5 s | 0,161 (50%) |
| ^{78}Se | 23,52 | 0,36 0,05 | $^{79\text{m}}\text{Se}$ ^{79}Se | I.T, γ β^- | 3,91min $6,5 \cdot 10^4$ ans | 0,096 (100%) |
| ^{80}Se | 49,82 | 0,1 0,5 | $^{81\text{m}}\text{Se}$ ^{81}Se | I.T, γ β^- , γ | 56,8min 18,6min | 0,103 (8%) 0,28 (0,9%) |
| ^{82}Se | 9,19 | 0,05 0,004 | $^{83\text{m}}\text{Se}$ ^{83}Se | I.T, γ β^- , γ | 1,17min 25 min | 0,350 (16%) 0,650 (20%) 1,01 (100%) 2,02 (40%) 0,360 (69%) |
| ^{120}Te | 0,089 | 2 0,3 | $^{121\text{m}}\text{Te}$ ^{121}Te | I.T, E.C, γ E.C, γ | 154 j 17 j | 0,212 (82%) 1,10 (3%) 0,573 (87%) |

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|---------------------------|----------------------------------|---------|----------------------------|
| ^{122}Te | 2,46 | 1 | $^{123\text{m}}\text{Te}$ | I.T, γ | 117 j | 0,159 (84%) |
| ^{124}Te | 4,61 | 5 | $^{125\text{m}}\text{Te}$ | I.T, γ | 58 j | 0,035 (7%) |
| ^{126}Te | 18,71 | 0,1 | $^{127\text{m}}\text{Te}$ | I.T, β^- , γ | 109 j | 0,059 (0,19%) |
| | | 0,9 | ^{127}Te | β^- , γ | 9,3 h | 0,417 (0,3%) |
| ^{128}Te | 31,79 | 0,017 | $^{129\text{m}}\text{Te}$ | I.T, β^- , γ | 34 j | 0,069 (6%) |
| | | 0,14 | ^{129}Te | β^- , γ | 67 min | 0,027 (19%) |
| ^{130}Te | 34,48 | 0,03 | $^{131\text{m}}\text{Te}$ | I.T, β^- , γ | 1,25 j | 0,85 (31%) |
| | | 0,2 | ^{131}Te | β^- , γ | 25 min | 0,180 (22%) 0,150 (68%) |
| ^{63}Cu | 69,1 | 4,5 | ^{64}Cu | β^+ , β^- , γ | 12,8 h | 1,34 (0,5%) |
| ^{65}Cu | 30,9 | 2,3 | ^{66}Cu | β^- , γ | 5,1 min | 1,039 (9%) |

Il résulte de ce tableau que l'irradiation dans les neutrons thermiques produit des radioisotopes du sélénium et du tellure qui peuvent encore être identifiés après la décroissance du cuivre. Toutefois, la comparaison des énergies des radiations γ émises montre qu'un dosage de ces deux éléments sans opérations chimiques est très peu sensible et peu précis (fig. 1). Outre la méthode mise au point par M. CUYERS, d'autres méthodes utilisent la volatilisaton des chlorures ou des bromures, la réduction à l'état élémentaire ou la précipitation comme techniques de séparation du sélénium et du tellure. (3, 6, 7).

Nous avons appliqué les techniques d'échanges d'ions sur résines et sur échangeurs minéraux aux séparations de ces deux éléments.

PARTIE EXPERIMENTALE

A) Conditions d'irradiation et de mesure

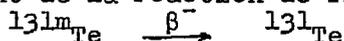
Les échantillons ont été irradiés au Réacteur BR 1 du C.E.N. de Mol (Belgique) sous un flux thermique de $1.5 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2$ sec pendant 4 heures. Les échantillons sont irradiés dans le même récipient en présence des étalons.

Les mesures sont effectuées au moyen d'un détecteur γ à puits de type NaI(Tl) de 3" x 3" de résolution de 8,5% (Harshaw type 125W12/EW4). Le détecteur est couplé à un analyseur 400canaux.

B) Séparation Tellure-Iode (8)

Généralement, le tellure est dosé par l'iode produit par la réaction de filiation $^{131}\text{Te} \xrightarrow{\beta^-} ^{131}\text{I}$. L'iode ainsi produit est d'abord oxydé en iodate, puis réduit en iodure et enfin oxydé en iode avant d'être volatilisé et extrait par le tétrachlorure de carbone. Le rendement de cette méthode de séparation peut atteindre 95% (7). Nous avons mis au point une méthode de séparation du tellure et de l'iode, plus rapide et plus simple, basée sur les échanges d'ions par résines anioniques. Après irradiation le tellure est dissout dans un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique dans la proportion $\text{HF}/\text{HNO}_3 = 1/2$. La solution ainsi obtenue est amenée à pH 5 ou 6 par de l'ammoniaque concentré avant d'être introduite au sommet d'une colonne de résine anionique Dowex I X-8, 200-400 mesh, préalablement mise sous forme Cl^- . Dans ces conditions, l'iode est fixée sur la colonne alors que le tellure est quantitativement extrait de la résine par lavage à l'eau.

Après la séparation, on ne décèle pas dans la solution d'éluion de radioactivité importante due à l'iode ^{131}I . Le tellure peut alors être dosé par l'intensité de la radiation γ à 150 KeV correspondant en grande partie à ^{131}Te produit par irradiation ou provenant de la réaction de filiation:



C) Séparation du cuivre du sélénium et du tellure

Le cuivre est séparé du sélénium et du tellure par chromatographie par échanges d'ions sur résine anionique et sur échangeur minéral.

1. Séparations sur résine anionique (9)

Elles sont effectuées sur résine Dowex I, X-8, 200-400 mesh, sous forme Cl^- . L'échantillon de cuivre à analyser est dissout dans un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique dans la proportion $\text{HF}/\text{HNO}_3 = 1/2$. Le pH de la solution obtenue est ajustée à 5 ou 6 par de l'ammoniaque concentré. La solution est ensuite introduite au sommet d'une colonne de résine Dowex I, X-8, 200-400 mesh, sous forme Cl^- en milieu H_2O . Dans ces conditions, le cuivre, le sélénium et le tellure sont extraits de la résine par lavage à l'eau distillée et sont ainsi débarrassés d'un certain nombre d'autres éléments tels que Ag, Ta, W, Sn et I.

Après concentration et reprise par HCl 10 N, la solution de lavage à l'eau est introduite au sommet d'une seconde colonne de Dowex I, X-8, 200-400 mesh, sous forme Cl^- , en milieu HCl 10 N: Cu, Se, Te se fixent en même temps que d'autres éléments. Le sélénium est élué en même temps que le scandium et l'indium par une solution de HCl 6 N. Le cuivre est élué par HCl 2 N et le tellure par une solution de HCl 1 N.

2. Purification de la fraction contenant le sélénium: séparations sur échangeur minéral

La fraction contenant le sélénium contient aussi le scandium, l'indium et une fraction de cuivre pouvant atteindre 5% et provenant de l'entraînement lors de l'éluion par HCl 6 N.

Le sélénium étant dosé par la mesure de l'intensité de sa radiation γ à 0,41 MeV (fig. 1), il est nécessaire de le séparer de Se, Cu et In. Cette séparation est effectuée sur échangeur minéral constitué par de l'acide pertitanique (dénomination commerciale "Pertitanic").

Les propriétés des échangeurs minéraux sont connues et largement exploitées (10 à 14). Nous avons étudié le comportement de l'acide pertitanique constitué par des billes de 0,5 à 0,1 mm de diamètre - dans HNO_3 , HCl et NH_4OH . Il est résistant à HNO_3 aux concentrations comprises entre 0,1 et 14 N. Entre 0,1 et 6 N, HCl ne modifie pas ses propriétés et il n'est pas détruit par NH_4OH concentrée. Il est d'ailleurs possible de régénérer le "Pertitanic" détruit par passage de H_2O_2 sur la colonne. Les essais en cours concernant l'étude, par des méthodes physiques, des structures de l'échangeur permettront sans doute d'élucider ce processus de régénération.

Dans les limites de résistance aux agents chimiques, nous avons étudié les qualités de rétention de certains ions en dose traceur (en moyenne 50 γ) par cet échangeur. Les premiers résultats sont consignés dans la fig. 2 où les ronds noirs correspondent à des éléments retenus à des taux de 95 à 100% et les ronds blancs à des éléments retenus à moins de 6%. Ces résultats ont été obtenus au moyen de colonnes de 1,5 g de "Pertitanic" de 40 mm de hauteur.

Cette figure montre:

- la possibilité de séparer Se, de Cu, In, Sc. Ces résultats sont valables en milieu HCl 6 N.
- les différences de comportement des ions des différents états de valence d'un même élément:
pour Cr et Mn en milieu HCl et HNO_3 , les ions Cr^{3+} et Mn^{2+} ne sont pas retenus alors que Cr^{6+} et Mn^{7+} sont fixés.

Le même phénomène pourrait expliquer le comportement de Sb.

Généralement, les éléments retenus, sur les échangeurs minéraux ne sont pas susceptibles de désorption. L'échangeur "Pertitanic" au contraire se comporte le plus souvent comme un échangeur organique d'ions (15). En effet, il est possible "d'éluer" les éléments fixés. C'est ainsi que Ag, Te et Tb sont élués par HCl 6 et 12 N. Se et Te sont extraits par NaOH 6 N.

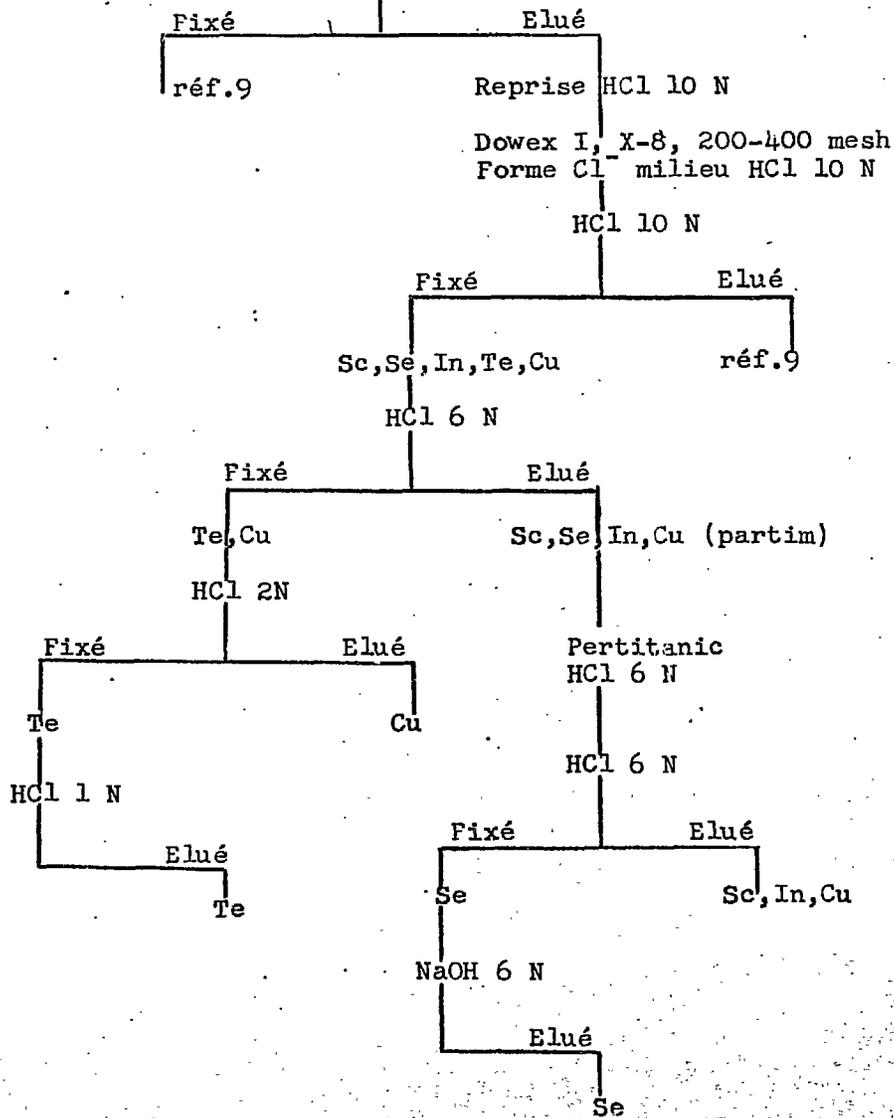
Le schéma de séparation que nous avons appliqué à la détermination du sélénium et du tellure dans le cuivre est donc le suivant:

Irradiation
Décapage
Pesée

Mise en solution
HF + HNO₃

Dowex I, X-8, 200-400 mesh
Forme Cl⁻, milieu H₂O

H₂O



D) Résultats analytiques

Les premiers résultats sont consignés dans le tableau suivant:

| Echantillon | ppm Se | ppm Te |
|-------------|--------|--------|
| 1 | 0,94 | 0,24 |
| 2 | 0,3 | 0,52 |
| 3 | 0,3 | 0,72 |

REFERENCES

- (1) R.L. OSBURN: Anal.Chem. 43 (1971) p 594
- (2) B.B. MESMAN, H.A. DOPPELMAYR: Anal.Chem. 43 (1971) p 1346
- (3) M. CUYPERS: Thèse de Doctorat - Paris (1964)
- (4) D.T. GOLDMAN, J.R. ROESSER: Chart of the Nuclides Knolls Atomic Power Laboratory: 9 th ed. (1966)
- (5) M.D. MARSHALL BRUCER: Trilinear Chart of the Nuclides Malhinkrodt Chemical Works (1968)
- (6) R. MATHIEU: Comptes Rendus des Journées d'Etudes sur l'Analyse par Activation. Grenoble (1961)
- (7) C. BALLAUX, R. DANS, J. HOSTE: Anal.Chem. Acta 41 (1968) 147
- (8) E.P. MIGNONSIN: à paraître
- (9) E.P. MIGNONSIN: Communication au Colloque International du CNRS - Paris 2-6 octobre 1972
- (10) K.A. KRAUS, H.O. PHILLIPS, T.A. CARLSON, J.S. JOHNSON: Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva 28 (1958) P/1832
- (11) C.B. AMPHLETT: Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva 28 (1958) P/271
- (12) F. GIRARDI, R. PIETRA, E. SABBIONI: "Radiochemical separation by retention on ionic precipitates - Adsorption tests on 17 materials". EUR 4287 e (1969)
- (13) M. GUILLAUME: Contribution à l'étude du comportement de quelques radioéléments sur filtre Fe_2O_3 à paraître dans Analisis
- (14) M. GUILLAUME: Propriétés de rétention du filtre inorganique PbS en milieu nitrique. Applications en radiochimie analytique. à paraître dans J. Radioanal.Chemistry
- (15) E.P. MIGNONSIN, M. GUILLAUME: à paraître

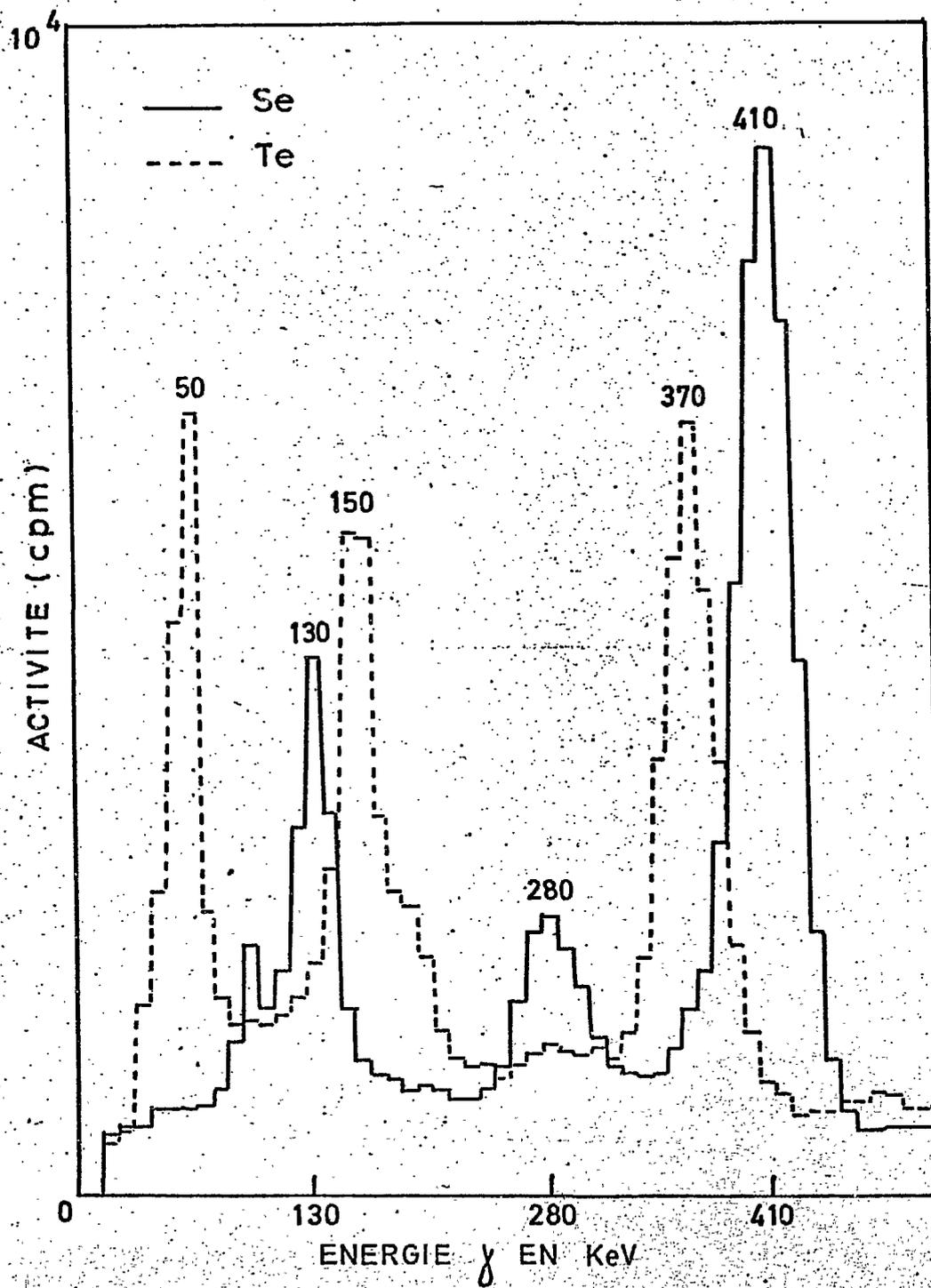


Fig. 1 Spectres γ de Se et Te irradiés en neutrons thermiques

| Li | Be | Solution de fixation | | | | | | | | | | B | C | N | O | F |
|----|----|----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Na | Mg | HCl 0,1 N | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br |
| | | ○ | | | ⊕ | | | | | ○ | | ○ | | ⊙ | ⊙ | ○ |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I |
| | | | | | ⊙ | ○ | | | | ⊙ | | ○ | | ⊕ | ⊙ | |
| Cs | Ba | RE | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At |
| | | | | | | | | | | | ⊙ | | ⊙ | | | |
| Fr | Ra | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | | | | | |
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| | | | | | | | | ⊕ | | | | | | | | |

| Li | Be | Solution de fixation | | | | | | | | | | B | C | N | O | F |
|----|----|------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Na | Mg | HNO ₃ 0,1 N | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br |
| | | ○ | ○ | | ⊕ | ⊕ | ○ | | | ○ | | ○ | | ⊙ | ⊙ | ○ |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I |
| | | | | | ⊙ | ○ | | | | ⊙ | | ○ | | ⊕ | ⊙ | ⊙ |
| C | B | RE | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At |
| | | | | | | | | | | | ⊙ | | ⊙ | | | |
| Fr | Ra | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | | | | | |
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| | | | | | | | | ○ | | | | | | | | |

- ⊙ Elément fixé
- Elément non fixé
- ⊕ Fixation partielle

Fig. 2 Résultats des tests d'éluion sur colonne de Pertitanic