

CONTRIBUTION AU DOSAGE DE Sb-Ag-Cu-Ga-Mo-Zn PAR ACTIVATION AUX NEUTRONS DE 14 MeV

Sommaire. - L'irradiation au moyen de neutrons de 14 MeV permet d'étendre le domaine d'application de l'analyse par radioactivation neutronique, en particulier aux éléments légers. Cependant pour de nombreux autres éléments elle peut remplacer l'irradiation en réacteur nucléaire permettant ainsi grâce aux ensembles portables producteurs de neutrons de 14 MeV, l'extension de l'analyse par radioactivation à l'extérieur des centres d'études nucléaires.

Dans le but d'appliquer cette méthode d'analyse à des travaux de routine, nous avons mis au point des séparations chimiques rapides, afin de permettre le dosage de quelques éléments qui par irradiation aux neutrons rapides, engendrent des nucléides émetteurs β^+ qu'une simple étude instrumentale ne peut différencier en raison de l'identité de leur rayonnement et de leurs périodes radioactives trop proches.

1966

52 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2965 - CRAMBES Michel

CONTRIBUTION TO THE DETERMINATION OF Sb-Ag-Cu-Ga-Mo-Zn USING 14 MeV NEUTRON ACTIVATION

Summary. - By using 14 MeV neutron irradiation it is possible to extend the field of application of neutron radio-activation analysis, in particular to the case of light elements. For many other elements it can replace in-pile irradiation thereby making it possible, thanks to portable 14 MeV neutron generators, to carry out radio-activation analyses away from nuclear-research centres.

With a view to applying this analytical technique to routine work, we have developed some rapid chemical separation methods in order to make possible the determination of several elements which, after exposure to fast neutrons, produce β^+ emitting nuclides which cannot be differentiated by a simple instrumental study, the emitted radiation being of the same type and of similar half-life the two cases.

1966

52 p.

**CONTRIBUTION AU DOSAGE
de Sb - Ag - Cu - Ga - Mo - Zn
PAR ACTIVATION AUX NEUTRONS DE 14 MeV**

par

Michel CRAMBES

Rapport CEA - R 2965

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

- Rapport CEA -R 2965 -

Centre d'études Nucléaires de Grenoble

Département des Radioéléments

Section d'Application des Radioéléments

**CONTRIBUTION AU DOSAGE de Sb-Ag-Cu-Ga-Mo-Zn
PAR ACTIVATION AUX NEUTRONS DE 14 MeV**

par

Michel CRAMBES

- Avril 1966 -

AVANT - PROPOS

La présente thèse a été effectuée au laboratoire d'analyse par radioactivation de la Section d'application des Radioéléments du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. En la personne de Monsieur le Professeur NEEL, je remercie le Commissariat à l'Energie Atomique pour l'aide qu'il a ainsi apportée à ce travail.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur G. BOUSSIÈRES qui, après nous avoir fait profiter de son enseignement magistral, a bien voulu diriger cette thèse.

Que Monsieur J. LAVERLOCHÈRE qui, en m'accueillant dans son laboratoire, a suivi et conseillé l'élaboration de ce travail, trouve ici l'expression de ma très vive reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur G. CHARLOT ainsi qu'à Monsieur le Professeur M. LEFORT qui m'ont fait l'honneur de siéger en qualité de Président et d'Examineur au jury de cette thèse.

En la personne de Monsieur CORNUET, Chef de la Section d'Application des Radioéléments, je tiens à remercier le personnel de la Section pour les services qu'il m'a rendus et l'aide qu'il m'a apportée.

Ma reconnaissance va également au personnel du laboratoire des Accélérateurs du CENG qui a bien voulu assurer le fonctionnement de l'accélérateur dont j'ai eu besoin pour mes expériences.

INTRODUCTION

L'irradiation au moyen de neutrons de 14 MeV permet d'étendre le domaine d'application de l'analyse par radioactivation neutronique en particulier aux éléments légers. Cependant, pour de nombreux autres éléments, elle peut remplacer l'irradiation en réacteur nucléaire permettant ainsi, grâce aux ensembles portables producteurs de neutrons de 14 MeV, l'extension de l'analyse par radioactivation à l'extérieur des centres d'études nucléaires.

Dans le but d'appliquer cette méthode d'analyse à des travaux de routine, nous avons mis au point des séparations chimiques rapides, afin de permettre le dosage de quelques éléments qui, par irradiation aux neutrons rapides, engendrent des nucléides émetteurs β^+ qu'une simple étude instrumentale ne peut différencier en raison de l'identité de leur rayonnement et de leurs périodes radioactives trop proches.

SOMMAIRE

	Page
<u>I. L'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION - GENERALITES -</u>	1
<u>NEUTRONS DE 14 MeV -</u>	3
<u>SEPARATIONS CHIMIQUES - GENERALITES -</u>	7
- ARGENT - CUIVRE -	11
- MOLYBDENE -	14
- ANTIMOINE -	16
- ZINC -	19
- GALLIUM -	22
<u>SENSIBILITES -</u>	25
<u>EXEMPLE DE DOSAGE -</u>	33
<u>CONCLUSIONS -</u>	37

FIGURES

1. SPECTRE DE L'INDIUM -	41
2. DISPOSITIF D'IRRADIATION -	42
3. VARIATION DU TAUX DE COMPTAGE EN FONCTION DE LA DISTANCE SOURCE - SCINTILLATEUR	43
4. SPECTRES γ de Sb, Ag, Cu, Ga, Mo, Zn	44

GENERALITES SUR L'ANALYSE PAR RADIOACTIVATION

La méthode d'analyse par radioactivation consiste à caractériser les éléments dans une substance en les transformant en isotopes radioactifs.

Un isotope stable, lorsqu'il est placé dans un flux de particules (neutrons, particules chargées ou rayonnement γ) subit des réactions nucléaires. De ces réactions sont issus des nucléides quelquefois stables mais le plus souvent radioactifs. Les radionucléides caractéristiques de l'isotope qui leur a donné naissance sont identifiés par les rayonnements qu'ils émettent.

Pour une réaction nucléaire donnée, l'expression qui donne l'activité induite par irradiation d'un gramme d'élément pendant le temps "t" est la suivante :

$$A = \frac{\phi \cdot \sigma \cdot \theta \cdot 0,602}{M \cdot 3 \cdot 7 \cdot 10^{10}} (1 - e^{-\lambda t})$$

où A est l'activité en Curie

M la masse atomique de l'élément irradié

ϕ le flux de particules

θ l'abondance isotopique de l'isotope qui prend part à la réaction

σ la section efficace exprimée en barns de la réaction nucléaire envisagée

λ la constante de désintégration radioactive du nucléide formé.

De cette expression, il ressort que l'activité est directement proportionnelle à la masse d'élément irradié. Elle croît en fonction du temps d'irradiation mais tend vers un maximum qui est l'activité à saturation.

Ces propriétés, formation de nucléides radioactifs et proportionnalité entre l'activité induite et la masse d'élément irradié, sont les bases de l'analyse par radioactivation qui, dans la première phase, sera qualitative et quantitative dans la seconde.

La réaction nucléaire le plus souvent utilisée en analyse par radioactivation est la capture radiative des neutrons lents. Ces derniers, en effet, sont disponibles en très grand nombre dans les réacteurs nucléaires où il est souvent aménagé des places pour les irradiations. De plus, en exceptant les éléments légers, la plupart des isotopes stables possèdent une section efficace de capture suffisamment grande pour permettre leur dosage.

D'autres réactions sont aussi utilisées, telles les réactions (n, p) (n, α) , $(n, 2n)$ induites par les neutrons rapides ou celles provoquées par les particules chargées p , d , t , ^3He , ^4He . Ces dernières n'étant surtout utilisées que dans le dosage des éléments légers. Enfin, les réactions induites par le rayonnement γ de 15 à 30 MeV obtenu par freinage des électrons accélérés dans la matière.

L'identification et la mesure des radioéléments recherchés dans une substance appelée "matrice" se font par l'examen des rayonnements émis : nature, énergie, intensité, période. On a recours aux appareillages classiques de détection : compteurs Geiger Muller et scintillateurs plastiques pour le rayonnement β - mais la méthode la plus utilisée est la spectrométrie γ qui a l'avantage de donner simultanément la composition en énergie et en intensité du rayonnement γ émis par une source radioactive.

La sensibilité d'une telle méthode est fonction de nombreux paramètres. Parmi ceux-ci il en est sur lesquels on ne peut influencer, il s'agit des caractéristiques nucléaires et atomiques comme σ , θ et M . Les sections efficaces variant dans de très larges limites, on conçoit que les sensibilités soient très variables d'un élément à l'autre. Parmi les autres paramètres notons le flux, la durée de l'irradiation, l'efficacité des appareils de comptages, etc... Cependant, pour fixer l'ordre de grandeur des sensibilités atteintes en analyse par radioactivation disons que le dosage de 10^{-10} g d'or ou de manganèse est facilement réalisable avec les neutrons lents.

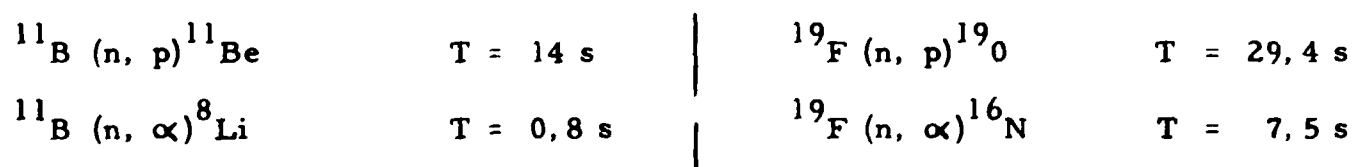
NEUTRONS DE 14 MeV

L'énergie des neutrons produits par la réaction ${}^3\text{H}(d, n){}^4\text{He}$, dont la section efficace présente un maximum pour des deutons de 107 keV, est répartie dans une bande assez étroite au voisinage de 14 MeV. Le reste de l'énergie libéré par la réaction - environ 3 MeV - est emporté par les particules α associées.

Ce mode de production des neutrons rapides est un atout essentiel de leur utilisation. En effet, si les réacteurs nucléaires offrent de grandes possibilités d'irradiation et des flux élevés, les accélérateurs générateurs de neutrons de 14 MeV, appareils transportables et d'une grande souplesse d'emploi, sont du fait des tensions relativement basses nécessaires à l'accélération des deutons, d'un prix abordable pour les laboratoires d'analyse.

De plus, les réactions (n, p) , (n, α) , $(n, 2n)$ induites par les neutrons rapides, offrent de nouvelles possibilités surtout pour l'analyse des éléments légers. Ainsi de nombreuses publications ont traité du dosage de l'oxygène dans différents matériaux. On le dose grâce à ${}^{16}\text{N}$ de 7,5 s de période obtenu par la réaction ${}^{16}\text{O}(n, p){}^{16}\text{N}$. Alors que l'azote par la réaction ${}^{14}\text{N}(n, 2n){}^{13}\text{N}$ donne naissance à un émetteur β^+ de 10 minutes de période.

Des réactions analogues peuvent servir pour le dosage du bore et du fluor :



L'analyse par radioactivation permet deux façons de procéder. La première, si le radioisotope intéressant a une période nettement différente des autres, est la méthode non destructive. Pour réaliser les dosages, il suffit, dans le cas d'une période longue, de laisser décroître l'activité parasite, ou s'il s'agit d'une période courte, d'irradier un minimum de temps pour éviter la formation d'activité parasite.

Mais à part quelques cas favorables, l'analyse purement instrumentale est impuissante à résoudre certains problèmes. Souvent l'activité propre de la matrice masque l'élément à doser ou bien deux éléments ont des spectres γ voisins et ne peuvent être différenciés. On a alors recours à la seconde méthode qui consiste à séparer chimiquement les éléments interférents avant d'effectuer les mesures radioactives.

Cette dernière méthode doit notamment être employée dans le cas des émetteurs β^+ qui, du point de vue de la spectrométrie γ , engendrent tous le même pic photoélectrique à 511 keV dû à l'annihilation des positons. Or, nous relevons dans le catalogue des spectres γ des radioéléments formés par irradiation sous neutrons de 14 MeV (1) un certain nombre d'éléments qui donnent naissance par réaction (n, 2n) à des émetteurs β^+ . Leur dosage en analyse non destructive paraît ici difficile.

Ce sont :

Elément	Isotope émetteur β^+	Réaction de formation	Période
antimoine	^{120}Sb	$^{121}\text{Sb} (n, 2n) ^{120}\text{Sb}$	16,4 mn
argent	^{106}Ag	$^{107}\text{Ag} (n, 2n) ^{106}\text{Ag}$	24 mn
arsenic	^{74}As	$^{75}\text{As} (n, 2n) ^{74}\text{As}$	17,5 j
azote	^{13}N	$^{14}\text{N} (n, 2n) ^{13}\text{N}$	10 mn
brome	^{79}Br	$^{80}\text{Br} (n, 2n) ^{79}\text{Br}$	6,3 mn
chlore	^{34}Cl	$^{35}\text{Cl} (n, 2n) ^{34}\text{Cl}$	32 mn
chrome	^{49}Cr	$^{50}\text{Cr} (n, 2n) ^{49}\text{Cr}$	41 mn
cuivre	^{62}Cu	$^{63}\text{Cu} (n, 2n) ^{62}\text{Cu}$	9,8 mn
étain	^{111}Sn	$^{112}\text{Sn} (n, 2n) ^{111}\text{Sn}$	35 mn
fer	^{53}Fe	$^{54}\text{Fe} (n, 2n) ^{53}\text{Fe}$	9 mn
gallium	^{68}Ga	$^{69}\text{Ga} (n, 2n) ^{68}\text{Ga}$	68 mn
indium	^{112}In	$^{113}\text{In} (n, 2n) ^{112}\text{In}$	15 mn
molybdène	^{91}Mo	$^{92}\text{Mo} (n, 2n) ^{91}\text{Mo}$	15,5 mn
nickel	^{57}Ni	$^{58}\text{Ni} (n, 2n) ^{57}\text{Ni}$	36 h
phosphore	^{30}P	$^{31}\text{P} (n, 2n) ^{30}\text{P}$	2,3 mn
potassium	^{38}K	$^{39}\text{K} (n, 2n) ^{38}\text{K}$	7,75 mn
praséodyme	^{140}Pr	$^{141}\text{Pr} (n, 2n) ^{140}\text{Pr}$	3,4 mn
scandium	^{44}Sc	$^{45}\text{Sc} (n, 2n) ^{44}\text{Sc}$	4,4 h
titane	^{45}Ti	$^{46}\text{Ti} (n, 2n) ^{45}\text{Ti}$	3,1 h
yttrium	^{88}Y	$^{89}\text{Y} (n, 2n) ^{88}\text{Y}$	104 j
zinc	^{63}Zn	$^{64}\text{Zn} (n, 2n) ^{63}\text{Zn}$	38 mn

Cependant, un certain nombre des éléments ci-dessus peuvent être dosés avec de meilleures sensibilités à partir d'isotopes non émetteurs β^+ .

C'est le cas :

de l'arsenic dosé par	^{75}Ge	induit par la réaction	$^{75}\text{As} (n, p) ^{75}\text{Ge}$
du chrome	^{52}V		$^{52}\text{Cr} (n, p) ^{52}\text{V}$
de l'étain	^{123}Sn		$^{124}\text{Sn} (n, 2n) ^{123}\text{Sn}$
du fer	^{56}Mn		$^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$
de l'indium	$^{112\text{m}}\text{In}$		$^{113}\text{In} (n, 2n) ^{112\text{m}}\text{In}$
du phosphore	^{28}Al		$^{31}\text{P} (n, \alpha) ^{28}\text{Al}$
de l'yttrium	$^{89\text{m}}\text{Y}$		$^{89}\text{Y} (n, n') ^{89\text{m}}\text{Y}$

Le chlore et le nickel peuvent être dosés par l'émission β^+ .

Pour les autres éléments, le maximum de sensibilité est obtenu en se référant au pic photoélectrique du rayonnement γ d'annihilation des positons - où "l'interférence β^+ " est entière - . Comme, de plus, un certain nombre d'entre eux ont des périodes très voisines, une simple étude de la décroissance de l'activité ne peut les différencier. Dans ces conditions, les séparations chimiques avant les mesures de radioactivité paraissent inévitables.

Notre travail a consisté à isoler chimiquement, à des fins d'analyses, quelques-uns des émetteurs β^+ induits par irradiation sous neutrons de 14 MeV dont les périodes relativement courtes - inférieures à 1 heure - obligeaient à des séparations rapides.

Nous nous sommes surtout intéressés aux émetteurs β^+ de période inférieure à 1 heure pour des raisons de sensibilité et de prix de revient des analyses. En effet, pour ces périodes courtes, même une irradiation de courte durée induit une fraction importante de l'activité formée à saturation.

Nous proposons donc, dans ce travail, l'utilisation des neutrons de 14 MeV pour le dosage par radioactivation du cuivre, de l'argent, de l'antimoine, du molybdène, du zinc et du gallium.

ETUDE DES SEPARATIONS CHIMIQUES

I - GENERALITES

1°) Temps et rendement de séparation

Etant donné les flux peu intenses de neutrons de 14 MeV dont on dispose actuellement, il est nécessaire, si on veut conserver un intérêt à la méthode d'analyse que nous proposons, de ne pas affecter la sensibilité des dosages aux cours des séparations chimiques. Autrement dit, il faut éviter une perte excessive d'activité entre la fin de l'irradiation et le début des comptages.

Ces pertes d'activités ont deux causes : la décroissance propre de la radio-activité en fonction du temps et les fractionnements que peuvent entraîner les séparations chimiques.

Elles sont réduites par l'emploi de séparations rapides d'une part et par la recherche de très bons rendements de séparation d'autre part.

C'est ce que nous avons tenté de réaliser en limitant le temps des séparations à une période du radioisotope formé tout en conservant des rendements voisins de 100 %.

Ainsi limité dans le temps, il n'était pas possible d'envisager un schéma de séparation permettant le dosage simultané des six éléments étudiés, mais seulement des séparations distinctes mettant en jeu des réactifs aussi sélectifs que possible.

2°) Contamination

Nous proposons le dosage de quelques émetteurs β^+ par le rayonnement γ de 0,511 MeV qui accompagne l'annihilation des positons. Or, tout émetteur β^+ contribue à ce rayonnement et perturbe, de ce fait, les dosages. Il est donc indispensable, dans la recherche des sensibilités maximales, que les séparations chimiques assurent les meilleurs facteurs de décontamination possible vis-à-vis de ces éléments (le facteur de décontamination étant le rapport des activités de l'élément contaminant mesurées avant et après séparation).

En fait, pour certains émetteurs β^+ obtenus par irradiation sous neutrons de 14 MeV, il n'y a pas d'interférence. Pour les dosages que nous proposons (périodes de 10 à 68 mn) le phosphore et le proséodyme ne sont pas gênants car, en raison de leurs très

courtes périodes, ^{30}P et ^{140}Pr auront vite disparus. De même, la contamination par ^{74}As , ^{57}Ni , ^{44}Sc , ^{45}Ti , ^{88}Y de période longue et même ^{68}Ga , dans certains cas, sera facilement déduite d'une étude de la décroissance de l'intensité du pic photoélectrique de 0,511 MeV.

Une correction analogue ne peut être faite pour les radionucléides de périodes voisines de celle du radionucléide étudié.

Ainsi pour les éléments K, Cu, Ag, Mo, Sb, Sn, Zn, Ga, In, Fe, Cr, Cl et Br l'interférence demeure entière. Il est donc absolument nécessaire que les séparations chimiques mises en oeuvre assurent de très bons facteurs de décontamination vis-à-vis de ces éléments.

3°) Séparations chimiques envisagées

Nous avons surtout prospecté les méthodes de mise en oeuvre simple ne nécessitant que l'appareillage classique de laboratoire.

La précipitation soit de l'élément à isoler, soit des éléments parasites, est une méthode rapide. Le précipité est séparé par filtration ou centrifugation. D'une manière générale, l'efficacité des précipitations est souvent limitée par les phénomènes d'absorption.

L'extraction par solvant permet des séparations très rapides. L'influence de l'acidité de la phase aqueuse et la formation de complexes non extractibles peuvent rendre cette méthode très sélective. Cependant, la production d'émulsions qui ne se résorbent que lentement nuit parfois à la rapidité de la manipulation. La centrifugation est toujours possible mais allonge et complique la méthode.

L'échange d'ions sur résine synthétique donne habituellement de très bons résultats. Par contre, en chimie rapide où l'équilibre de répartition entre la résine et la solution n'a pas le temps de s'établir, les résultats ne sont pas toujours reproductibles et s'écartent parfois, notamment de ceux qu'on peut espérer.

La distillation à laquelle sont consacrées peu de publications dans le domaine qui nous intéressait, est une manipulation longue et délicate. Employée en chimie rapide, les rendements tombent considérablement ainsi que la sélectivité. Un cas favorable et un peu particulier nous a, néanmoins, permis de séparer l'antimoine par évaporation de la stibine.

Quelles que soient les méthodes employées, on ne peut envisager en chimie rapide que des séparations ne comportant qu'un seul stade ou deux au maximum si la période le permet, suivi d'une purification du produit séparé.

D'une manière générale, si on excepte le cas où le rendement est de 100 %, les résultats des séparations rapides sont peu reproductibles, soit parce que les équilibres chimiques n'ont pas le temps de s'établir, soit que les conditions de manipulation ne sont pas

rigoureusement semblables.

4°) Méthodes et moyens d'étude

Etant donné la multiplicité des matrices et les traitements chimiques particuliers qu'elles nécessitent, nous nous sommes bornés à étudier les séparations des éléments à doser à partir de mélanges synthétiques en utilisant des traceurs radioactifs.

Les études de ces séparations ont donc été effectuées de la façon suivante :

- a) Mesure du rendement de séparation à partir d'une solution du seul élément à analyser.
- b) Mesure des contaminations à partir d'une solution contenant l'élément à séparer et l'un des éléments contaminants.

Dans chaque cas, la quantité d'élément mise en jeu était de l'ordre du milligramme, quantité suffisante pour rendre négligeable les phénomènes d'absorption sur les parois des récipients utilisés.

Lors des dosages d'éléments en faible teneur, il sera donc utile d'ajouter à l'échantillon, après irradiation, une certaine quantité d'entraîneur inactif (même élément sous la même forme chimique que celui à séparer).

D'autre part, pour ces essais de mise au point, nous avons préféré aux émetteurs β^+ produits par activation aux neutrons rapides des traceurs radioactifs de plus longue période.

Nous les rassemblons dans le tableau ci-après avec leurs principales caractéristiques. (cf tableau p. 10)

Ces isotopes radioactifs ont été produits soit par des irradiations longues sous des flux de neutrons thermiques de $5 \cdot 10^{12}$ à $5 \cdot 10^{13}$ n/cm²/s dans les réacteurs piscines Mélusine et Siloé, soit par des irradiations de courte durée sous un flux de $4,3 \cdot 10^{12}$ n/cm⁻²/s⁻¹ dans le réacteur Mélusine grâce à un système pneumatique permettant des temps d'irradiation depuis quelques secondes à plusieurs heures.

5°) Détection et mesure de la radioactivité

L'appareillage utilisé pour la détection et la mesure de la radioactivité était un ensemble de spectrométrie γ constitué :

- a) d'un détecteur γ à scintillation : cristal cylindrique d'iodure de sodium activé au thallium de 75 mm x 75 mm Harshaw monté en ligne intégrée avec un photomultiplicateur R.C.A. 8054.
- b) d'un préamplificateur.

Elément	Isotope	Période	Principales Émissions γ (MeV)	Forme chimique
antimoine	^{122}Sb	2,8 j	0,560	chlorure
argent	^{110}Ag	270 j	0,65 - 0,88	nitrate
brome	^{82}Br	36 h	0,55 - 0,78	bromure d'ammonium
chlore	^{38}Cl	37 mn	1,64 - 2,15	chlorure d'ammonium
chrome	^{51}Cr	27,8 j	0,32	chromate
cuivre	^{64}Cu	12,8 h	0,511 (annihilation du β^+)	chlorure
étain	^{113}Sn	118 j	0,39 (par $^{113\text{m}}\text{In}$ de 104 mn)	chlorure
fer	^{59}Fe	45 j	1,10 - 1,29	chlorure
gallium	^{72}Ga	14 h	0,63 - 0,83	chlorure
indium	$^{113\text{m}}\text{In}$	104 mn	0,39	chlorure
molybdène	^{99}Mo	67 h	0,14 (par $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de 6 h)	molybdate d'ammonium
potassium	^{42}K	12,5 h	1,51	carbonate
zinc	^{65}Zn	245 j	1,11	chlorure

c) d'un sélecteur d'amplitude 400 canaux S.A. Intertechnique.

La résolution d'un tel ensemble est de l'ordre de 7,5 % pour la raie γ de 0,662 MeV de ^{137}Cs .

Pour éliminer le rayonnement parasite, la tête de mesure était placée dans un château de plomb doublé intérieurement de cadmium et de cuivre, dont les dimensions : hauteur x largeur x profondeur étaient environ 65 cm x 65 cm x 65 cm.

6°) Présentation des méthodes de séparation

Pour chaque élément, nous présenterons d'abord quelques essais infructueux en indiquant succinctement la cause de l'échec avant de donner le détail de la méthode choisie.

Les résultats seront présentés sous forme de tableaux rassemblant le rendement et le temps de séparation et les facteurs de décontamination.

II - SEPARATION DE Ag (^{106}Ag T = 24 mn) et de Cu (^{62}Cu T = 10 mn)

1°) Essais infructueux

- La précipitation de Ag Cl en milieu nitrique entraîne Cl et Br ainsi qu'une partie plus ou moins importante de Sb.
- Echange d'ions - Différentes séparations ont été tentées sur résine anionique Dowex 1, en milieu thiosulfate (2), chlorhydrique (3) et fluorhydrique (4). Ces séparations toujours longues n'offraient pas la sélectivité recherchée.
- Extraction par solvant - L'extraction des dithizonates d'argent et de cuivre dans le chloroforme en milieu légèrement acide ne paraît pas assez sélective. De plus, la formation à l'interphase d'un dépôt insoluble qui retient Ag gêne la séparation.

2°) Méthode retenue - Extraction par solvant

- Principe - Cu II et Ag I forment en milieu nitrique des complexes avec l'iodure de tétrahétylammonium extractibles dans la méthyl isobutylcétone (5).

Si on prend soin d'éviter la légère extraction de Mo par l'addition de citrate d'ammonium à la phase aqueuse, Cu et Ag sont seuls extraits.

Le cuivre est extrait en retour par une solution nitrique saturée en ferrocyanure de potassium.

b) Réactifs utilisés

- solution aqueuse 1N en acide nitrique et environ 0,1 M en citrate de sodium - obtenue par dissolution de 0,5 g de citrate de sodium dans 20 ml de solution 1N en acide nitrique. Celle-ci préparée par dilution de l'acide nitrique concentré (D = 1,38)
- solution aqueuse 1N en acide nitrique saturé en ferrocyanure de potassium. Cette solution doit être préparée juste avant l'emploi. On sature en ferrocyanure de potassium 25 ml de solution 1N en acide nitrique tiédi. Par refroidissement, l'excès de sel précipite et on sépare la solution claire.
- solution d'iodure de tetrahexylammonium (T.H.A.I.) dans la méthylisobutylcétone (Hexone) - Solution 0,05 M en T.H.A.I., soit 2,4 g de T.H.A.I. pour 100 ml d'hexone pure.
- solution aqueuse 0,01 M en permanganate de potassium.

c) Appareillage - Une ampoule à décanter de 50 ml à col rodé et fermée à sa partie inférieure par un robinet également rodé.

d) Mode opératoire

- extraction de Cu et Ag - La solution contenant Ag et Cu est évaporée presque à sec dans un bécher avec quelques gouttes de solution permanganique, de façon à retrouver les conditions d'une mise en solution oxydante d'une matrice.

Le résidu est repris par 10 ml de solution nitrique citrique et introduit dans l'ampoule à décanter qui contenait déjà 10 ml de solution organique de T.H.A.I.

L'ampoule soigneusement bouchée est agitée énergiquement pendant une minute.

Après quelques secondes de repos nécessaire à la séparation des deux phases, la phase aqueuse plus dense est sortie de l'ampoule par le robinet inférieur.

La phase organique contient Ag et Cu .

- Lavage de la phase organique - Purification des produits séparés - A la phase organique restée dans l'ampoule, on ajoute 10 ml de solution nitrique-citrique puis on agite vigoureusement pendant une minute. Après décantation, la phase aqueuse est de nouveau rejetée. La phase organique est ainsi débarrassée des fines gouttelettes de phase aqueuse restées en suspension lors de la première extraction.

- Extraction en retour de Cu - On introduit maintenant dans l'ampoule 10 ml de solution de ferrocyanure de potassium. On agite l'ensemble pendant deux minutes. Après décantation, la phase aqueuse qui contient Cu est extraite de l'ampoule.

Ce stade de la séparation doit être répété une seconde fois avec 10 ml de solution fraîche de ferrocyanure pour parfaire l'extraction en retour de Cu.

La phase organique contient toujours Ag.

e) Résultats

Séparation de Ag

Rendement	99,6 %
Temps de séparation	10 mn
Facteurs de décontamination	
$\text{Cu} > 10^3$	$\text{Fe} > 10^4$
$\text{Mo} > 4 \cdot 10^2$	$\text{In} > 2 \cdot 10^2$
$\text{Sb} > 5 \cdot 10^3$	$\text{K} > 2 \cdot 10^3$
$\text{Sn} > 10^3$	$\text{Cr} > 4 \cdot 10^2$
$\text{Zn} > 10^4$	$\text{Cl} > 2 \cdot 10^2$
$\text{Ga} > 10^4$	$\text{Br} > 2 \cdot 10^3$

Séparation de Cu

Rendement	99,5 %
Temps de séparation	10 mn
Facteurs de décontamination	
$\text{Ag} > 10^3$	$\text{Fe} > 10^3$
$\text{Mo} > 2 \cdot 10^2$	$\text{In} \approx 3$
$\text{Sb} > 2 \cdot 10^2$	$\text{K} > 10^3$
$\text{Sn} > 5 \cdot 10^2$	$\text{Cr} > 10^3$
$\text{Zn} > 10^3$	$\text{Cl} > 10^3$
$\text{Ga} > 10^3$	$\text{Br} > 2 \cdot 10^3$

REMARQUE :

Dans le dosage du cuivre, nous n'avons obtenu qu'un faible facteur de décontamination pour l'indium. Cette contamination n'est pas particulièrement gênante ici. En effet, l'indium donne naissance par irradiation sous neutrons de 14 MeV à plusieurs radioisotopes (voir en annexe 1 le spectre γ de l'indium) notamment ^{112m}In et ^{116}In . Il sera donc toujours possible de déterminer à partir d'une raie γ de haute énergie, la contribution de ^{112}In à la mesure de l'émission β^+ .

III - SEPARATION DE Mo (^{91}Mo T = 16 mn)

1°) Essais infructueux

Echange d'ions - Quelques essais de séparation utilisant les résines anioniques Dowex 1 n'ont pu être retenus en raison des temps relativement longs que requièrent ces méthodes.

Extraction par solvant - L'extraction des complexes du molybdène avec le toluène dithiol (6) ou α -benzoïne oxime (7) ne sont pas des séparations suffisamment sélectives.

2°) Méthode retenue - Extraction par solvant

a) Principe :

Même en présence de complexant comme l'acide éthylènediaminetétracétique, Mo VI forme avec le 8 quinolinol un complexe extractible dans le chloroforme entre pH 1,5 et 5 (8).

Cu III, Fe III, Ga, In, Sn, Zn, qui forment des complexes avec l'éthylènediaminetétracétique plus stables qu'avec le 8 quinolinol ne sont pas extraits.

b) Réactifs utilisés :

- solution aqueuse 0,05 M en sel disodique de l'acide éthylènediaminetétracétique (E.D.T.A)
 - soit 16,8 g de sel disodique par litre de solution.
- solution à 2 % en poids de 8-quinolinol dans le chloroforme, soit 2,98 g de 8-quinolinol pour 100 ml de chloroforme.
- solutions aqueuses diluées environ $\frac{N}{10}$ en HCl et en NaOH pour ajuster le pH.
- solution aqueuse 0,01 M en permanganate de potassium.

c) Appareillage :

- deux ampoules à décanter de 50 ml.
- un pH mètre.

d) Mode opératoire

Extraction

La solution contenant Mo est évaporée presque à sec dans un bécher, avec quelques gouttes de solution permanganique.

Le résidu est repris par 10 ml de solution de E.D.T.A. Cette solution est d'abord ajustée à pH 3 au pH mètre avec quelques gouttes de solution diluée d'acide ou de base, puis introduite dans une première ampoule à décanter qui contenait déjà 10 ml de solution organique de 8 quinolinol.

Après l'avoir soigneusement bouchée, l'ampoule est agitée énergiquement pendant 3 minutes.

Après décantation, la phase organique plus dense est séparée puis introduite dans une seconde ampoule à décanter.

Lavage et purification

Très rapidement, on ajuste à pH 3 dans un bécher 10 ml de solution de E.D.T.A. qu'on introduit dans la deuxième ampoule avec la phase organique. On agite énergiquement l'ensemble pendant 1 minute puis on sépare la phase organique qui contient Mo.

c) résultats :

Rendement	entre 90 et 95 %
Temps de séparation	8 mn
Facteurs de décontamination	
Cu > $2 \cdot 10^2$	Fe > $2 \cdot 10^3$
Ag > $5 \cdot 10^2$	In > 10^3
Sb > $4 \cdot 10^2$	K > 10^4
Sn > $2 \cdot 10^2$	Cr > $2 \cdot 10^3$
Zn > 10^4	Cl > 10^4
Gr. > $3 \cdot 10^3$	Br > $2 \cdot 10^3$

REMARQUE :

Lors de l'extraction, il apparaît un léger précipité en phase aqueuse. Ce précipité, qui ne contient pas de molybdène, vraisemblablement de l'E.D.T.A. moins soluble à pH 3 qu'en milieu neutre, peut gêner la séparation des deux phases.

Pourtant, si on prend soin d'extraire assez lentement la phase organique de l'ampoule à décanter, le précipité reste avec la phase aqueuse et on évite ainsi une contamination du molybdène.

MESURE DU RENDEMENT DE SEPARATION

Nous devons ici tenir compte de l'erreur qu'entraîne sur les dosages un rendement de séparation de 90 % seulement .

Comme, de plus, ce rendement n'est pas constant d'une manipulation à l'autre, il est nécessaire de le mesurer lors de chaque séparation .

Dans ce but, nous préconisons l'emploi de ^{99}Mo ($T = 67 \text{ h}$) comme traceur qu'on ajoute à l'échantillon après irradiation.

Le dosage de Mo se fait à partir du pic photoélectrique à 511 keV alors que la mesure du rendement est faite par le rayonnement de 140 keV du traceur.

L'avantage de ^{99}Mo est de ne pas perturber le pic photoélectrique de 511 keV et de pouvoir être mesuré après disparition d'une grande partie de l'activité de la matrice (lorsque l'équilibre $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc}$ est réalisé).

IV - SEPARATION DE Sb (^{120}Sb $T = 16,5 \text{ mn}$)

1°) Essais infructueux

Echange d'ions - Que ce soit avec des résines cationiques ou anioniques, nous n'avons pas obtenu de résultats valables, soit à cause des temps de séparation extrêmement longs, soit à cause de l'hydrolyse très sensible des sels d'antimoine.

Extraction par solvant - L'extraction des complexes de Sb V avec la rhodamine B d'une part, ou de Sb III avec le diéthylthiocarbonate d'autre part (8), ne donne que des rendements assez faibles.

L'extraction dans l'acétate d'éthyle du complexe Sb III Cupferron en milieu chlorhydrique (9) qui assure un très bon rendement n'a pu être retenue en raison des contaminations plus ou moins importantes qu'elle entraîne.

Distillation - La distillation de l'antimoine suivant la technique décrite par

Scherrer (10) est une manipulation longue qui, de plus, n'offre pas la sélectivité voulue.

2°) Méthode retenue - Evaporation de SbH_3

a) Principe :

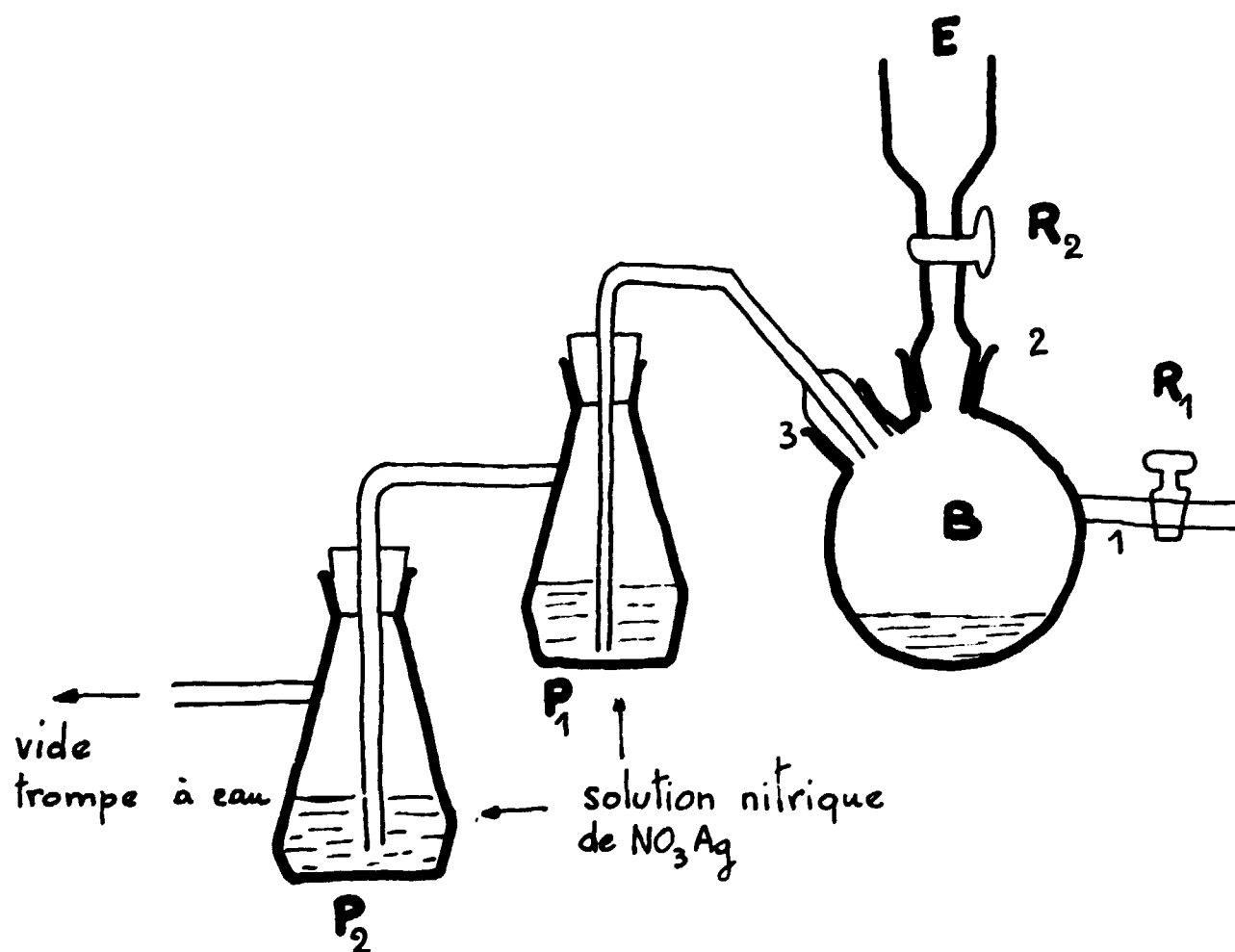
Sb III ou V en solution est réduit en SbH_3 par l'hydrogène naissant (11)

La stibine est entraînée hors de la solution mère par le courant d'hydrogène et piégée par barbotage en solution oxydante.

b) Réactifs utilisés

- solution aqueuse environ 12N en acide sulfurique, soit une partie de H_2SO_4 concentré ($D = 1,83$) pour deux parties d'eau.
- solution aqueuse 1N en acide nitrique et 0,1 M en nitrate d'argent - soit 17 g de nitrate d'argent par litre de solution
- Zinc en poudre fine .

c) Appareillage :



L'appareil est constitué d'un ballon à réaction B à trois ouvertures 1 - 2 - 3.

La voie 3 met en communication l'enceinte réactionnelle et le système de vide par deux barboteurs P_1 et P_2 .

La voie 2 permet l'introduction des réactifs dans B. Elle est surmontée d'un entonnoir E et fermée par un robinet R_2 .

Enfin, la voie 1 permet, lorsque la voie 3 est en communication avec le système de vide, de mettre l'ensemble de l'appareil en dépression si le robinet R_1 est fermé ou d'assurer un balayage de l'ensemble par un courant d'air si R_1 est ouvert.

d) Mode opératoire :

On introduit tout d'abord dans le ballon 0,5 g de zinc en poudre.

Dans les barboteurs P_1 et P_2 , on dispose suffisamment de solution nitrique de nitrate d'argent pour assurer un barbotage efficace des gaz (25 ml dans nos manipulations).

Après avoir fermé P_1 et R_2 et assuré l'étanchéité des pièges P_1 et P_2 , on soumet l'ensemble de l'appareillage à un vide modéré.

Par ailleurs, dans un bécher, on évapore presque à sec la solution qui contient au minimum 1 mg d'antimoine.

Le résidu est repris par 5 ml de solution sulfurique puis transvasé dans l'entonnoir E.

R_1 restant fermé, on ouvre R_2 . La dépression régnant dans B permet d'y introduire très rapidement la solution sulfurique. On referme aussitôt R_2 .

La réaction très vive de l'acide sulfurique sur le zinc libère l'hydrogène qui réduit l'antimoine en SbH_3 et grâce au vide qui règne dans le ballon la stibine est rapidement extraite avec l'hydrogène du milieu réactionnel et piégée dans les barboteurs.

On laisse réagir l'acide sur le zinc pendant 5 à 6 secondes, puis on ouvre R_1 . La stibine du ballon est entraînée par le courant d'air dans les barboteurs.

Après quelques secondes de balayage, on coupe le vide.

Les deux solutions pièges sont réunies, elles contiennent l'antimoine.

e) Resultats :

Rendement	85 à 98 %
Temps de séparation	3 mn
Facteurs de décontamination	
Ag > 10 ⁴	Fe > 10 ⁴
Cu > 10 ⁴	In > 10 ⁴
Mo > 10 ⁴	K > 10 ⁴
Sn > 10 ⁴	Cr > 10 ⁴
Zn > 10 ⁴	Cl > 10 ³
Ga > 10 ⁴	

MESURE DU RENDEMENT DE SEPARATION

Pour les raisons que nous avons énoncées au sujet du dosage du molybdène, la mesure du rendement d'extraction de Sb est nécessaire.

On ajoutera ici à l'échantillon irradié de l'antimoine 122.

Comme il y a interférence en spectrométrie γ entre l'émission de 560 keV de ¹²²Sb et le rayonnement γ d'annihilation du β^+ , on déduira l'activité de ¹²⁰Sb d'une étude de la décroissance de la somme des intensités des deux pics photoélectriques.

Nous n'avions pas à notre disposition, comme dans le cas du molybdène, un traceur bien adapté à ce genre de mesure, c'est-à-dire un émetteur de rayons γ de faible énergie et de période nettement supérieure à 15 minutes. Parmi les isotopes radioactifs de longue période de l'antimoine, ¹²²Sb répondait le mieux aux exigences de la manipulation. Cette technique aura comme résultat d'augmenter le bruit de fond dans la bande d'énergie considérée, par conséquent de diminuer la sensibilité du dosage.

V - SEPARATION DE Zn (⁶³Zn T = 38 mn)

1') Essai infructueux

Extraction par solvant - Zn II donne à pH 7 un complexe avec le diphénylthiocarbazone qu'on peut extraire dans le tétrachlorure de carbone. Dans les mêmes conditions on note une contamination plus ou moins importante par Cu, Ag, Sb.

2°) Méthode retenue - Séparation par échange d'ions

a) Principe :

En milieu HF 2N Ag, Mo VI, Sn IV, Sb V, Cl et Br sont fixés sur résine anionique Dowex 1. Puis Zn est fixé sur Dowex 1 en milieu HBr 1N alors que Cu, Ga, Fe III et K ne sont pas retenus (4).

Cette séparation en deux stades nous est permise ici en raison de la période relativement longue de ^{63}Zn .

b) Réactifs utilisés :

- résine anionique Dowex 1 x 8 (200 - 400)
- solution aqueuse 2N en acide fluorhydrique préparée à partir de l'acide concentré, (D = 1,14)
- solution aqueuse 1N en acide bromhydrique préparée à partir de l'acide concentré (D = 1,38)
- solution aqueuse de permanganate de potassium.

c) Appareillage :

- une colonne à chromatographie sur résine en chlorure de polyvinyl transparent - pour travailler en milieu fluorhydrique - de 20 cm de hauteur et 6 mm de diamètre intérieur.
- une colonne en verre de même dimension.

d) Mode opératoire

Préparation de la résine

Celle-ci est d'abord lavée plusieurs fois à l'eau distillée dans un bécher jusqu'à ce que l'eau de lavage reste limpide. On la traite alors par HCl 12 N pour la charger en ions Cl^- puis on élimine l'excès d'acide par plusieurs lavages de l'eau.

Préparation de la résine en milieu fluorhydrique

Dans la colonne en chlorure de polyvinyl, on introduit une petite quantité de résine ainsi préparée de manière à former une colonne d'environ 7 cm.

Cette colonne est alors traitée à l'acide fluorhydrique. Si on appelle "volume de colonne" l'équivalent du volume occupé par la résine, on fait passer à travers la résine trois volumes d'acide fluorhydrique concentré suivis de trois volumes de solution aqueuse 2N en ce même acide. La résine est alors prête à l'emploi.

On ne doit pas éliminer la totalité des ions Cl^- de la résine qui sont indis-

pensables pour une bonne fixation de Ag.

Préparation de la résine en milieu bromhydrique

Dans la colonne en verre, on dispose de même une hauteur de résine d'environ 7 cm qu'on traite successivement par six volumes d'acide bromhydrique concentré ($D = 1,38$) puis par trois volumes de HBr 1N.

Fixation de Ag - Mo - Sn - Sb - Cl - Br en milieu fluorhydrique

Dans un bécher, on évapore presque à sec la solution contenant Zn et les éléments interférents avec quelques gouttes de solution permanganique.

Le résidu est repris par 4 ml de solution fluorhydrique diluée (2N) puis passé sur la première colonne.

Pour une bonne fixation des éléments, le débit de passage ne doit pas dépasser 1,5 ml par minute et par cm^2 de section de colonne.

L'éluat est récupéré dans un bécher en téflon et évaporé au fur et à mesure de l'élution.

L'élution de Zn est totale par passage de six volumes de HF 2N - soit dans notre cas 12 ml - Le débit de l'élution peut être plus important que celui de fixation mais ne doit pas dépasser $3 \text{ ml/cm}^2/\text{mn}$.

Fixation de Zn en milieu bromhydrique

Dans le bécher en téflon, le résidu sec qui contient Zn plus Cu, Ga, Fe, In, K et Cr est repris par 4 ml de HBr 1N puis passé sur la deuxième colonne.

Le débit optimum pour une bonne fixation de Zn est de 3 ml par minute et cm^2 de section.

L'élution des éléments contaminants est totale par passage de six volumes de HBr 1N, soit 12 ml. Le débit de cette élution peut être augmenté jusqu'à 5 ml/mn/cm^2 .

Le zinc seul reste fixé sur la résine (avec éventuellement l'indium). Pour ne pas augmenter davantage le temps de la séparation, Zn n'est pas élué mais compté directement sur la résine. Celle-ci est donc sortie de la colonne et introduite dans un récipient adéquat pour les mesures d'activité.

e) Résultats

Rendement	99,8 %
Temps de séparation	40 mn
Facteurs de décontamination	
Cu > 2.10 ³	Fe > 10 ³
Ag > 10 ⁴	In ≈ 0
Mo > 10 ⁴	K > 10 ³
Sb > 10 ³	Cr > 50
Sn > 10 ⁴	Cl > 10 ⁴
Ga > 10 ³	Br > 10 ⁴

REMARQUES :

Pour nos études de séparation, nous n'avons utilisé que des colonnes à chromatographie de petit diamètre. Celles-ci étaient suffisantes pour nos manipulations où les volumes de solution étaient peu importants. Dans le cas d'un dosage du zinc dans une matrice, les volumes de solution seraient beaucoup plus grands. Il sera alors nécessaire de prévoir des colonnes de plus grande section pour diminuer les temps de fixation et d'élution tout en conservant les mêmes débits.

L'indium qui n'est pas absorbé en milieu fluorhydrique se fixe avec le zinc en milieu bromhydrique. Cette contamination pourra être déduite comme dans le cas de la séparation du cuivre d'un étalonnage préalable de l'intensité du pic photoélectrique de 511 keV en fonction de l'intensité d'un pic photoélectrique de plus haute énergie.

VI - SEPARATION DE Ga (⁶⁸Ga T = 68 mn)

a) Principe :

Ga III est absorbé sur résine cationique Dowex 50 en milieu HCl 10N.

Dans les mêmes conditions, seuls Sb V, Fe III et Cr VI sont aussi absorbés (12).

Si on prend soin d'opérer en milieu réducteur, Sb V, Fe III et Cr VI sont réduits respectivement en Sb III, Fe II et Cr III et ne sont pas retenus sur la résine.

L'élution de Ga est ensuite effectuée en milieu chlorhydrique plus dilué (HCl 4N).

b) Réactifs utilisés :

- résine cationique Dowex 50 W X 4 100-200 .
- solution aqueuse 10N en acide chlorhydrique préparée à partir de l'acide concentré (D = 1,19).
- solution aqueuse 4N en acide chlorhydrique.
- solution aqueuse 10N en acide chlorhydrique et environ 0,25 M en chlorure stanneux.
- solution aqueuse 0,01 M en permanganate de potassium.

c) Appareillage :

- une colonne à chromatographie sur résine de verre de 20 cm de hauteur et 6 mm de diamètre.

d) Mode opératoire :

Préparation de la résine

Celle-ci est d'abord lavée plusieurs fois à l'eau en béccher jusqu'à ce que l'eau de lavage reste claire. Puis chargée en ions H^+ par plusieurs lavages en HCl 4N, la résine est conservée dans l'eau distillée.

Une petite quantité est introduite dans la colonne à chromatographie sur une hauteur de 10 à 11 cm. On la prépare à l'emploi par passage de trois volumes de HCl 10N. Au contact de la solution chlorhydrique concentrée, la résine diminue de volume. A l'équilibre, la hauteur de la colonne de résine doit être environ 7 cm.

Fixation de Ga sur la résine

La solution contenant Ga est évaporée presque à sec avec quelques gouttes de solution permanganique.

Le résidu est repris par 4 ml de solution de HCl 10N. A cette solution, on ajoute 1 ml de solution acide de chlorure stanneux puis on la passe sur la résine avec un débit de 1 ml par minute et cm^2 de section de colonne.

Le gallium seul est fixé.

L'élution des éléments interférents est totale après passage sur la résine des six volumes de HCl 10N (soit 12 ml auxquels on a ajouté 1 ml de solution de chlorure stanneux). Cette élution est faite avec un débit d'environ 2 ml/mn/cm^2 .

On pourrait, à ce stade, effectuer directement les mesures d'activité sur la résine, mais cette technique de comptage étant délicate, il est préférable d'éluer Ga par cinq volumes de HCl 4N avec un débit de 2,5 à 3 ml/mn/cm².

e) Résultats :

Rendement	99,7 %
Temps de séparation	50 mn
Facteurs de décontamination	
Cu > 2.10 ³	Fe > 10 ³
Ag > 10 ⁴	
Mo > 5.10 ³	K > 2.10 ³
Sn > 10 ³	
Sb > 10 ³	Cl > 10 ⁴
Zn > 2.10 ³	Br > 10 ⁴

REMARQUES :

Nous ferons la même remarque qu'à propos du zinc, à savoir qu'en présence d'une matrice les volumes de solution seront plus importants. Il faudra donc prévoir des colonnes à chromatographie à section plus grande pour diminuer les temps de passage sur la résine.

Les facteurs de décontamination de In et Cr n'ont pas été mesurés. Mais les coefficients de distribution de In III et Cr III étant, dans les conditions de manipulation, inférieurs à l'unité, ces deux éléments ne devraient pas gêner.

Dans toutes ces séparations, nous n'avons pas tenu compte du comportement de l'azote bien que ¹³N soit un émetteur β⁺ de 10 minutes de période.

En effet, l'azote moléculaire contenu dans la matrice sera éliminé lors de la mise en solution. Quant à l'azote ionique, si l'attaque de la matrice est effectuée en milieu nitrique comme c'est très souvent le cas, par échange isotopique, il sera éliminé lors de l'évaporation à sec précédant chaque séparation.

SENSIBILITES

I - DEFINITION

En rappelant d'abord que les mesures de la radioactivité sont effectuées à l'aide d'un ensemble de spectrométrie γ, nous définirons la sensibilité comme étant le nombre d'impulsions enregistrées dans le pic photoélectrique de 511 keV pendant une minute de comptage d'un milligramme d'élément irradié durant une période du radioisotope émetteur β⁺ sous un flux de neutrons de 14 MeV de 5.10⁸ n/cm²/s et après un temps de refroidissement d'une période du même émetteur β⁺.

Pour mesurer ces sensibilités, nous avons irradié de 250 à 300 mg des différents éléments dans des conditions géométriques identiques. Puis nous avons suivi la décroissance de l'intensité du pic photoélectrique de 511 keV afin d'en déduire l'activité de l'émetteur β⁺ pur après une période de refroidissement.

II - PRODUCTION DES NEUTRONS DE 14 MeV

Les neutrons de 14 MeV sont produits par bombardement d'une cible tritiée avec des deutons accélérés.

L'accélérateur que nous avons utilisé pour nos expériences était un appareil S.A.M.E.S. de 800 kV pouvant délivrer un faisceau homogène de deutons sur une surface circulaire de 20 mm de diamètre.

La cible tritiée standard est obtenue par adsorption de tritium dans une mince couche de titane déposée par évaporation sur un support d'argent.

Elle se présente sous la forme d'un disque de 0,5 mm d'épaisseur et 30 mm de diamètre. La partie utile de titane tritiée a une épaisseur variable de 1 à 2.10⁻⁵ atome-gramme/cm² et un diamètre de 20 mm correspondant à la section du faisceau de deutons. Le rapport η du nombre d'atomes de tritium adsorbés au nombre d'atomes de l'adsorbant varie suivant les cibles de 1 à 3.

Il est prévu pour ces cibles un refroidissement annulaire à l'eau. Il a pour but d'éviter l'échauffement excessif de la cible en cours de fonctionnement, ce qui provoquerait le dégazage du tritium. Lors de nos irradiations, la tension d'accélération des deutons était de

400 kV et le courant cible de 400 μ A. Les flux ainsi délivrés étaient de 1 à $3 \cdot 10^{10}$ n/s dans 4π .

III - MESURE DES FLUX (cf annexe 2)

Le flux n'étant pas toujours le même au cours d'irradiations différentes, il nous a paru nécessaire, pour pouvoir comparer valablement les sensibilités obtenues, de se rapporter à des conditions d'irradiation identiques. Pour cela, nous avons utilisé des dosimètres de fer qui étaient irradiés en même temps que les échantillons et dont l'activité était proportionnelle au flux intégré reçu par les échantillons.

Ces dosimètres se présentaient sous forme de disque de 0,5 mm d'épaisseur et 17,5 mm de diamètre.

Nous avons choisi le fer pour ses caractéristiques d'activation. Il forme, en effet, par réaction (n, p), du ^{56}Mn de 2,6 h de période, période nettement supérieure au temps d'irradiation le plus long.

Par ailleurs, la section efficace de cette réaction présente un maximum pour des neutrons de 14 MeV et décroît très rapidement en dessous de 10 MeV (13).

D'autre part, ^{56}Mn émet un rayonnement γ de 840 keV. Il est donc facile de comparer en spectrométrie γ l'activité des dosimètres à l'activité d'une source étalon de ^{54}Mn dont l'émission γ est aussi de 840 keV et faire ainsi une mesure absolue du flux moyen reçu par le dosimètre.

Nous n'avons pas tenu compte de la réaction parasite $^{55}\text{Mn} (n, \gamma) ^{56}\text{Mn}$ induite par les neutrons lents. En effet, bien que ce flux de neutrons lents n'ait pas été mesuré, il est sans doute très faible par rapport au flux de neutrons rapides et, de plus, nous avons utilisé du fer très pur raffiné par fusion de zone contenant moins de 5 ppm de manganèse.

IV - TECHNIQUE D'IRRADIATION

L'échantillon enfermé dans un conteneur en plexiglas était fixé, en même temps que le dosimètre, sur un porte-échantillon qui s'adaptait exactement à l'arrière de l'ensemble cible (annexe 2).

L'existence d'un gradient de flux important au voisinage immédiat de la cible nous obligeait à placer l'échantillon assez loin d'elle (entre 12 et 14 mm) pour considérer comme identiques les flux reçus par l'échantillon et le dosimètre.

Les temps d'irradiation ont été normalisés à une demie période du radio-isotope formé.

V - ECHANTILLONS

Les matériaux que nous avons utilisés pour les études de sensibilité étaient des produits de qualité "spectrographiquement pur" Johnson Matthey.

Chaque élément a été irradié sous forme d'oxyde.

Ces oxydes ont le double avantage de ne pas donner de radionucléides parasites - ^{16}N formé par réaction (n, p) n'a que 7,5 s de période et ne gêne pas - et de se présenter sous forme de poudre fine qu'on peut répartir d'une façon homogène dans le conteneur à irradiation.

VI - MESURE DE LA RADIOACTIVITE

Pour les mesures de la radioactivité, nous avons utilisé l'ensemble de spectrométrie γ déjà décrit page 11. Y était adjoint un chronomètre électronique de temps actif. Le temps actif est la différence entre le temps total de comptage et la somme des temps morts de l'appareillage.

Si on enregistre N_c impulsions pendant le temps de comptage T_c et que l'appareillage est effectivement sensible aux impulsions pendant le temps actif T_a , le nombre vrai d'impulsions arrivées au sélecteur est le suivant :

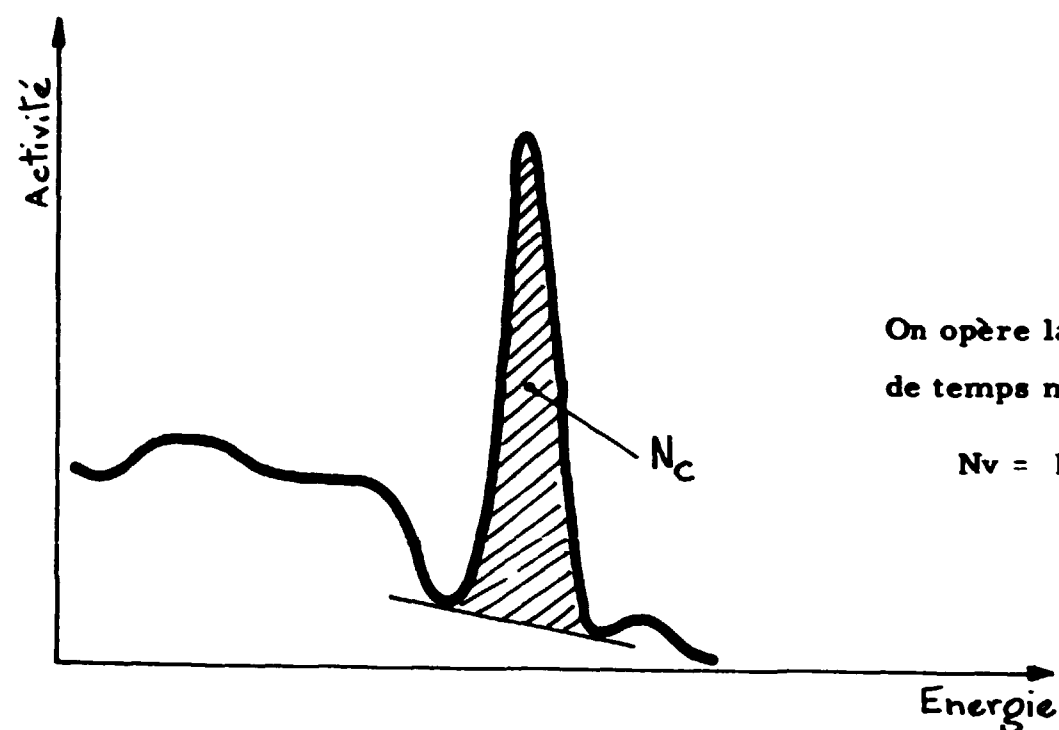
$$N_v = N_c \frac{T_c}{T_a}$$

La même correction déduite de la lecture du temps mort moyen (τ exprimé en %) donné par le galvanomètre de temps mort du sélecteur aurait été :

$$N_v = N_c \frac{100}{100 - \tau}$$

Cette dernière méthode est moins précise que la première puisque la lecture de τ n'est toujours qu'approximative.

Quantitativement, l'activité est déduite de la surface du pic photoélectrique qui est mesurée en déterminant une ligne de base entre les deux vallées de part et d'autre du pic et en considérant la surface située au-dessus de cette ligne.



On opère la correction de temps mort par

$$N_v = N_c \frac{T_c}{T_a}$$

VII - RESULTATS

1°) Mesures des flux

a) Activité relative des dosimètres (nombre d'impulsions enregistrées dans le pic photoélectrique)

Après chaque irradiation, le dosimètre de fer était sorti du porte-échantillon et son activité comptée une minute dans une boîte en polyéthylène qui assurait le centrage de la pastille de fer au-dessus du scintillateur.

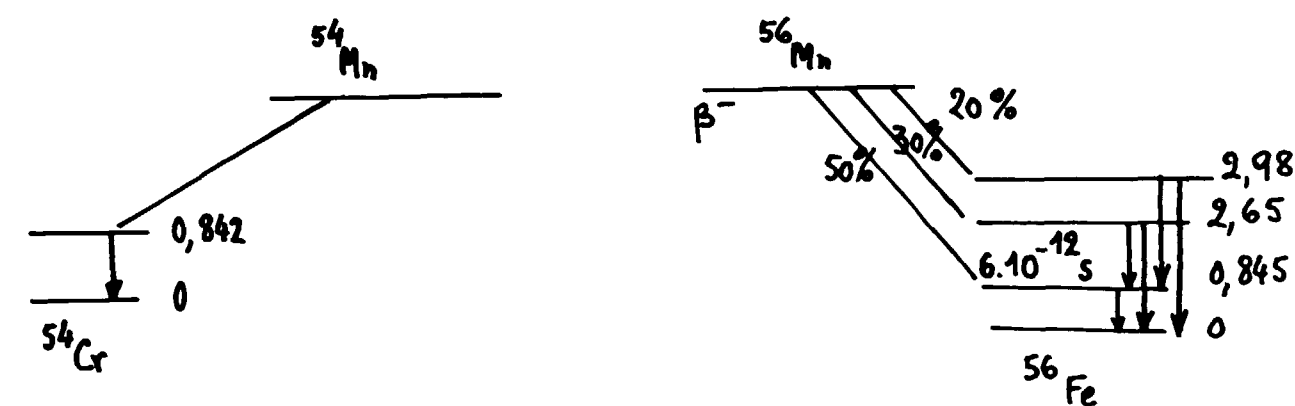
Après s'être assuré de la pureté de l'émission γ de 840 keV par l'étude de la décroissance de l'intensité du pic photoélectrique correspondant, nous avons ramené l'activité au temps t_0 de fin d'irradiation.

b) Activité absolue des dosimètres

Nous avons comparé l'activité relative des dosimètres à celle mesurée dans les mêmes conditions de géométrie d'une source étalon de ^{54}Mn .

Cette source nous a été fournie par le laboratoire de dosimétrie du Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE. La précision de son étalonnage était meilleure que 5 % : son activité était de 0,74 μ Curie.

Le manganèse 54, dont nous reproduisons le schéma de désintégration ci-dessous, est émetteur γ dans 100 % des désintégrations. Alors que ^{56}Mn , d'après Cook et Tonnovec (14), n'émet un rayon γ de 840 keV que dans 97,8 % des désintégrations. Les conversions internes dans l'un et l'autre cas sont négligeables.



Ainsi si a_{54} et a_{56} sont respectivement les intensités des pics photoélectriques engendrés par le rayonnement de 840 keV de ^{54}Mn et ^{56}Mn - si A_{54} est l'activité absolue de la source étalon de ^{54}Mn

$$\text{on a } A_{56} = A_{54} \frac{a_{56}}{a_{54}} \times \frac{1}{0,978}$$

où A_{56} est l'activité absolue du dosimètre.

c) Calcul des flux

$$\text{De la formule } A_0 = \frac{\sigma \phi \theta 0,602}{3,7 \cdot 10^{10} M} (1 - e^{-0,693 \frac{t}{T}})$$

connaissant A_0 : activité en curies/g à la fin de l'irradiation on déduit ϕ le flux moyen de neutrons pendant l'irradiation.

nous connaissons θ - abondance isotopique de ^{56}Fe - 0,917

M - masse atomique du fer - 55,85

t - temps d'irradiation

T - période de ^{56}Mn - 156 mm

d) Précision

La cause essentielle d'erreur dans cette mesure de flux est la différence entre les géométries de comptage du dosimètre et de l'étalon. D'une manière générale, les centrages sur le scintillateur étaient reproductibles mais, étant donné que les comptages ont été effectués très près du scintillateur et que la position de l'étalon n'a pu être déterminée qu'à 1 mm près, nous estimons, après diverses mesures effectuées de part et d'autre de la position moyenne que l'erreur due au positionnement est de $\pm 5\%$ (annexe 3).

Les erreurs statistiques de comptage ($2\sqrt{N}$, N étant le nombre d'impulsions stockées) entraînent une erreur dans le cas le plus défavorable - c'est-à-dire dans le cas de l'irradiation la plus courte - de $\pm 1,2\%$. La même cause entraîne pour l'étalon une erreur de $\pm 0,6\%$.

La précision avec laquelle nous connaissons la section efficace de la réaction $^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$ est, d'après les expériences de Terrel et Holm (13), de $\pm 5\%$.

Les erreurs faites sur les pesées des dosimètres ainsi que sur les mesures de temps sont négligeables par rapport à celles mentionnées plus haut.

Nous pouvons donc connaître le flux moyen de neutrons lors des irradiations avec une précision relative de $\pm 17\%$.

TABLEAU I - DOSIMETRIE DU FLUX

Manipulation n°	Poids du dosimètre en mg	Temps d'irradiation en mn	Activité en fin d'irradiation (nb impulsions) correspondant au photopic)	Activité de la source étalon (mêmes unités)	Activité de dosimètres en $\mu\text{C/g}$	Flux neutrons/cm ² /s
1	792,9	8	67 951	116 400	0,39	$6 \cdot 10^8$
2	775,7	12	121 785	-	0,48	$7,4 \cdot 10^8$
3	759,7	5	27 884	-	0,24	$3,65 \cdot 10^8$
4	753,5	34	269 000	-	0,38	$5,8 \cdot 10^8$
5	696,5	8	53 088	-	0,36	$5,5 \cdot 10^8$
6	918,5	20	231 936	-	0,43	$6,5 \cdot 10^8$

2°) Sensibilité

a) Manipulation préalable

Après l'irradiation de l'échantillon, le conteneur est ouvert afin de chasser l'azote de l'air qui s'est activé. Après un temps de refroidissement de quelques minutes nécessaire au transport de l'échantillon jusqu'aux appareils de mesure, le conteneur est centré au-dessus du scintillateur par un support en plexiglas. L'activité de ^{16}N a alors complètement disparue.

b) Spectres γ des radioéléments formés

Nous donnons en annexe (annexe 4) les spectres γ des radioéléments obtenus par irradiation sous neutrons de 14 MeV de l'antimoine, de l'argent, du cuivre, du gallium, du molybdène et du zinc.

Nous constatons, dans chaque cas, que les meilleures sensibilités de dosage sont obtenues par la mesure du rayonnement γ d'annihilation des positons, les autres pics photoélectriques ayant des intensités très faibles.

Par ailleurs, dans chaque cas, afin de vérifier la pureté de l'émission β^+ , nous avons suivi la décroissance de l'intensité du pic photoélectrique de 511 keV par une suite de comptages d'une minute rapprochés pour les premières mesures puis toutes les périodes en fin de décroissance. Des courbes obtenues, nous avons déterminé l'intensité du rayonnement d'annihilation des positons après un temps de refroidissement d'une période de l'émetteur β^+ .

TABLEAU II - MESURES DES SENSIBILITES

Manipulation n°	Elément irradié	Forme chimique	masse en mg	(a) Ti Temps d'irradiation en mn	(b) Tr Temps de refroidissement en mn	(c) flux n/cm ² /s	Activité A _T $\frac{A_T}{2}$ en nb impulsions sous le photopic de 511 keV	(d) Activité A _T rapportée à 1 période d'irradiation même unité	(e) Sensibilité
1	antimoine	Sb ₂ O ₄	235,5	8	16	6 · 10 ⁸	265 000	375 000	1 330
2	argent	Ag ₂ O	264	12	24	7,4 · 10 ⁸	430 000	609 000	1 590
3	cuiivre	Cu O	301	5	10	3,6 · 10 ⁸	530 000	750 000	3 410
4	gallium	Ga ₂ O ₃	218	34	68	5,8 · 10 ⁸	730 000	1 033 000	4 090
5	molybdène	Mo O ₃	156,3	8	16	5,5 · 10 ⁸	27 500	39 000	228
6	zinc	Zn O	272	20	38	6,5 · 10 ⁸	235 000	332 000	940

(a) une 1/2 période du radioélément émetteur β⁺

(b) une période du radioélément émetteur β⁺

(c) cf tableau I - Dosimétrie de flux

(d) calculée par : $A_T = A_{T/2} \frac{1 - e^{-\lambda T}}{1 - e^{-\lambda \frac{T}{2}}}$

(e) nombre d'impulsions par minute pour $\phi = 5 \cdot 10^8$ n/cm²/s

Ti = une période

Tr = une période

m = 1 mg d'élément

REMARQUE :

Les flux de neutrons mesurés peuvent paraître assez faibles. Il faut noter que la géométrie d'irradiation (annexe 2) pourrait être améliorée en plaçant l'échantillon plus près de la cible. Nous estimons que, dans ce cas, les sensibilités seraient multipliées par un facteur voisin de 10.

EXEMPLE DE DOSAGE DU CUIVRE DANS L'ALUMINIUM

Dans le but d'appliquer nos recherches de séparation radiochimiques à un exemple pratique de dosage, nous avons utilisé un échantillon d'alliage d'aluminium fourni par le "National Bureau of Standards" sous la référence 85 b et contenant 3,99 de cuivre.

Irradiation - Utilisation d'un témoin

$$\text{A partir de la formule } A = \frac{\sigma \phi \theta 0,6}{3,7 \cdot 10^{10} M} (1 - e^{-\lambda t})$$

il serait possible, connaissant l'activité de l'élément recherché, d'en déduire le poids contenu dans l'échantillon. Une telle mesure est trop imprécise. Les flux de neutrons de 14 MeV ne sont connus qu'avec peu de précision ainsi que la section efficace. De plus, les mesures d'activité absolue sont très délicates et augmentent la marge d'erreur.

En fait, il est à la fois plus pratique et plus précis d'irradier un témoin en même temps que l'échantillon à analyser, c'est-à-dire un certain poids de l'élément qu'on veut doser. Dans ces conditions, le rapport des masses m_e et m_t de l'élément dans l'échantillon et dans le témoin est directement égal au rapport des activités :

$$\frac{m_e}{m_t} = \frac{A_e}{A_t}$$

Dans le cas des neutrons de 14 MeV, la place disponible pour les irradiations à l'arrière de la cible tritiée est assez restreinte. Comme, de plus, il existe un gradient de flux important au voisinage immédiat de la cible, il était difficile d'irradier simultanément et dans les mêmes conditions échantillon et témoin.

Ceux-ci ont donc été irradiés en deux manipulations séparées.

En raison des variations du flux de neutrons d'une expérience à l'autre (vieillesse de la cible, positions différentes d'irradiation), il nous est apparu nécessaire de faire une dosimétrie relative pour ramener les deux expériences à des conditions identiques.

Pour cela, nous avons utilisé deux dosimètres de fer qui ont été irradiés,

l'un avec l'échantillon, l'autre avec le témoin.

Les irradiations ont été faites avec le même appareillage qui nous a servi pour les études de sensibilité.

Nous avons irradié, d'une part 209,3 mg d'alliage d'aluminium dans un conteneur en plexiglas - cet alliage se présentait sous forme de granulés assez fins qu'on pouvait répartir de façon homogène dans le conteneur - et d'autre part 166,3 mg d'oxyde de cuivre, soit 145 mg de cuivre.

Bien qu'il soit préférable que les activités, après irradiation du témoin et de l'échantillon, soient du même ordre, nous avons dû, pour des questions de géométrie d'irradiation, irradier cette masse importante de CuO qui occupait ainsi dans le conteneur sensiblement le même volume que l'échantillon.

Le temps d'irradiation dans les deux expériences a été de cinq minutes.

Mise en solution de l'échantillon irradié

Après l'irradiation, l'échantillon est dissous dans 5 ml d'eau régale concentrée (4 parties HCl - 1 partie HNO_3). La réaction est vive et la dissolution est complète en cinq minutes.

La solution est alors évaporée à sec en dix minutes.

Extraction du cuivre

Nous employons la méthode décrite pour la séparation du cuivre et de l'argent

- page 11 .

Résultats

Les mesures d'activité ont été faites par spectrométrie γ . Les dosimètres de fer ont été comptés après des temps de refroidissement identiques.

Le cuivre extrait de l'échantillon est en solution dans 20 ml.

Pour mesurer l'activité du témoin dans les mêmes conditions de géométrie et ramener son activité à un taux comparable à celle de l'échantillon, il a été dissous dans 25 ml d'acide nitrique - 1 ml a été prélevé pour le comptage (soit 5,8 mg de cuivre) et étendu à 20 ml

Après avoir fait la correction de flux sur les activités du témoin et de l'échantillon, nous avons calculé la masse de cuivre contenu dans l'échantillon et donc la teneur en cuivre .

A_e Activité de Cu dans l'échantillon (nb impulsions dans le photopic à 511 keV)	A_t Activité de Cu dans le témoin	m_t Masse de Cu dans le témoin	m_g Masse de Cu dans l'échantillon	Masse de l'échantillon	Teneur en cuivre dans l'alliage
23 391	16 671	5,8 mg	8,1 mg	209,3 mg	3,8 %

L'écart par rapport à la valeur annoncée par le N.B.S. est donc de - 5 % .

CONCLUSIONS

Jusqu'ici on a surtout parlé de l'utilisation des sources transportables de neutrons de 14 MeV pour le dosage de l'oxygène.

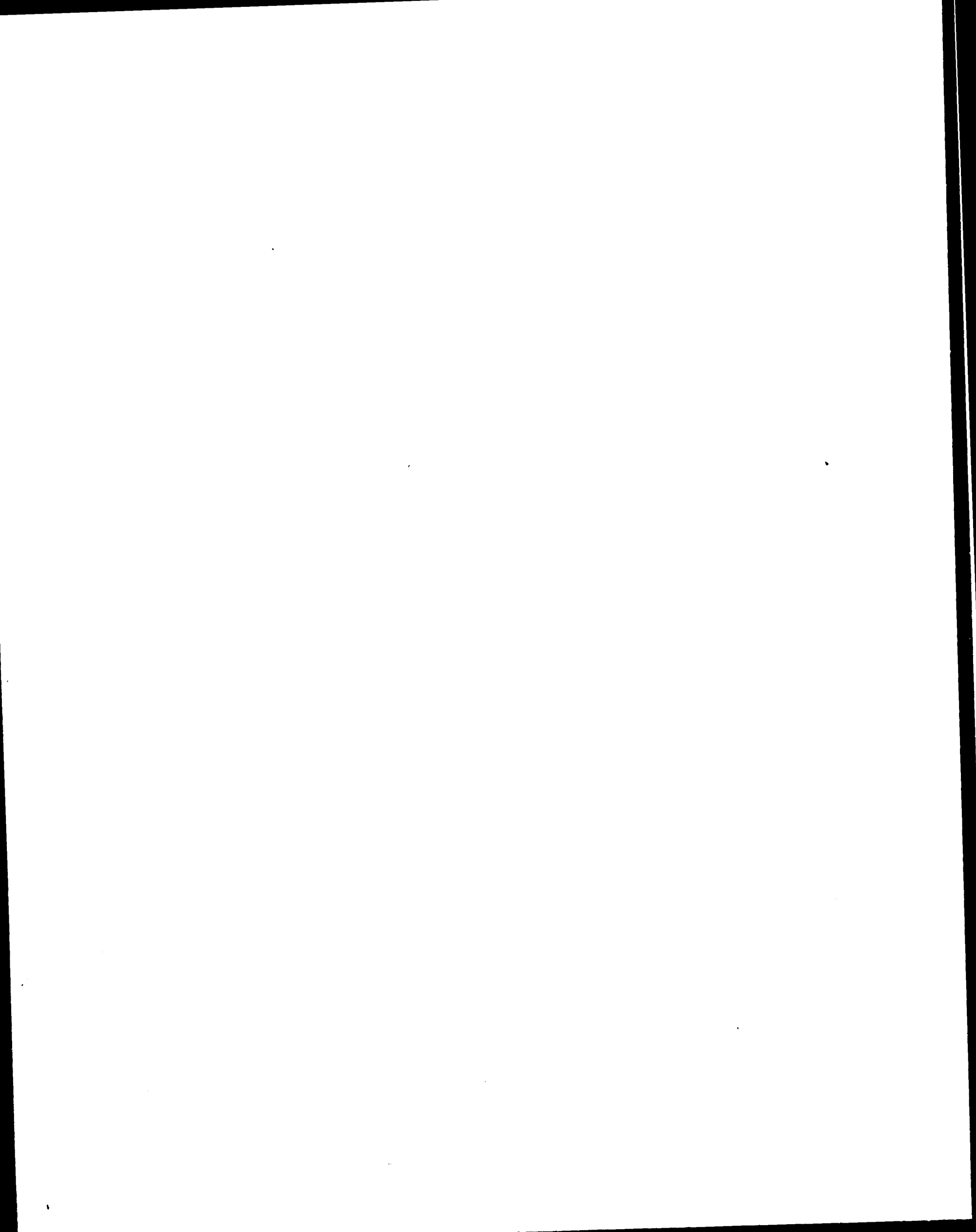
On connaissait, d'autre part, un certain nombre de séparations chimiques rapides pour doser les émetteurs de périodes courtes produits par irradiation dans les réacteurs nucléaires.

Par notre travail, nous avons montré que les émetteurs β^+ de période courte induits par irradiation de Sb, Ag, Cu, Ga, Mo, Zn aux neutrons de 14 MeV inutilisables en analyse non destructives puisqu'ils engendrent tous le même pic photoélectrique de 511 keV, permettent maintenant le dosage de ces éléments grâce à la mise au point de séparations chimiques rapides qui assurent de bons rendements et de bons facteurs de décontamination.

Cette méthode d'analyse est surtout valable pour le dosage des constituants mineurs des matrices, 0,01 % à quelques % ; cependant, les sensibilités accessibles avec les dispositifs d'irradiation dont on dispose actuellement sont de quelques ppm pour Sb, Ag, Cu, Ga, et Zn et de quelques dizaines de ppm pour Mo. Elles avoisinent celles qu'on peut obtenir en spectrométrie d'émission, mais restent, néanmoins, inférieures à celles obtenues en spectrométrie de masse. Les études en cours sur la technologie des cibles tritiées permettent d'envisager des flux de neutrons plus élevés donc des sensibilités plus grandes .

Enfin, la mise au point de séparations chimiques rapides et simples permet l'utilisation des neutrons de 14 MeV à des fins d'analyses industrielles de routine. Remarquons que, dans cette perspective, les irradiations de courte durée permettent d'effectuer avec une même cible un plus grand nombre d'analyses.

Manuscrit reçu le 5 Janvier 1966



BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. AUDE et J. LAVERLOCHERE
"Catalogue des spectres γ des radioéléments formés par irradiation sous neutrons de 14 MeV "
Presse Universitaire de France - PARIS - 1963 .

- (2) Y. MARCUS
Acta chem. Scand. 11, 619, (1957) .

- (3) K. A. KRAUSS - F. NELSON
" Anion Exchange Studies of fission Products "
Proceeding of the international conference on the peaceful uses of atomic energy -
Vol. 7 - p. 113 - session 9-B-1 - p. 837 UNITED NATIONS (1956)

- (4) G. AUBOUIN - J. LAVERLOCHERE
Rapport C.E.A. n° 2 359 (1963) .

- (5) W. J. MAECK, G. L. BOOMAN, M. E. KUSSY, J. E. REIN
" Extraction of the elements as quaternary (propyl, butyl and hexyl) Amine Complexes "
Anal. chem. 33 n° 12 nov. 1961 (1775-1780) .

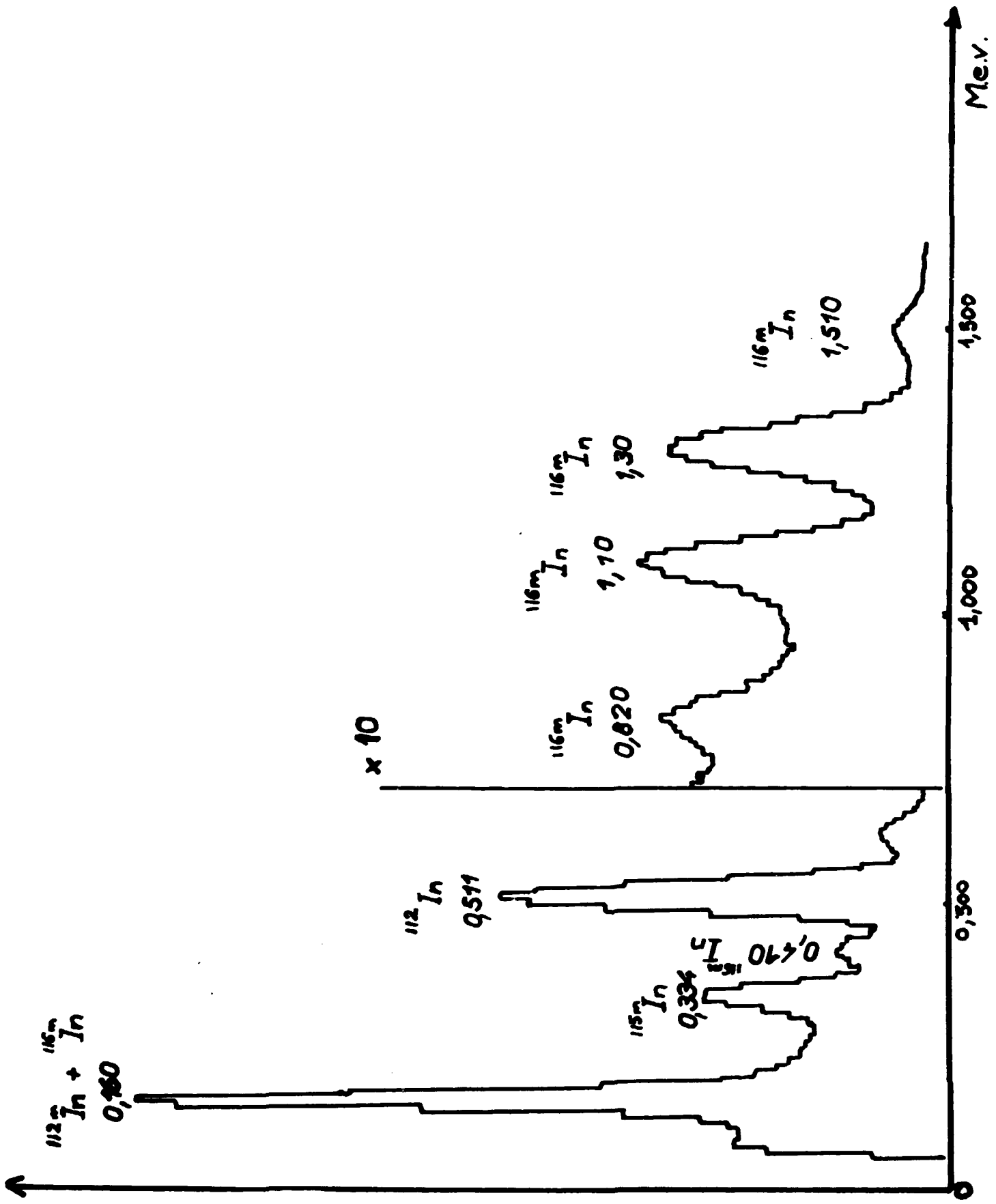
- (6) J. E. WELLS - R. PEMBERTON
Analyst 72 - 185 (1947)

- (7) G. GOLDSTEIN, D. MANNING, O. MENIS
Anal. chem. 30 539 (1958)

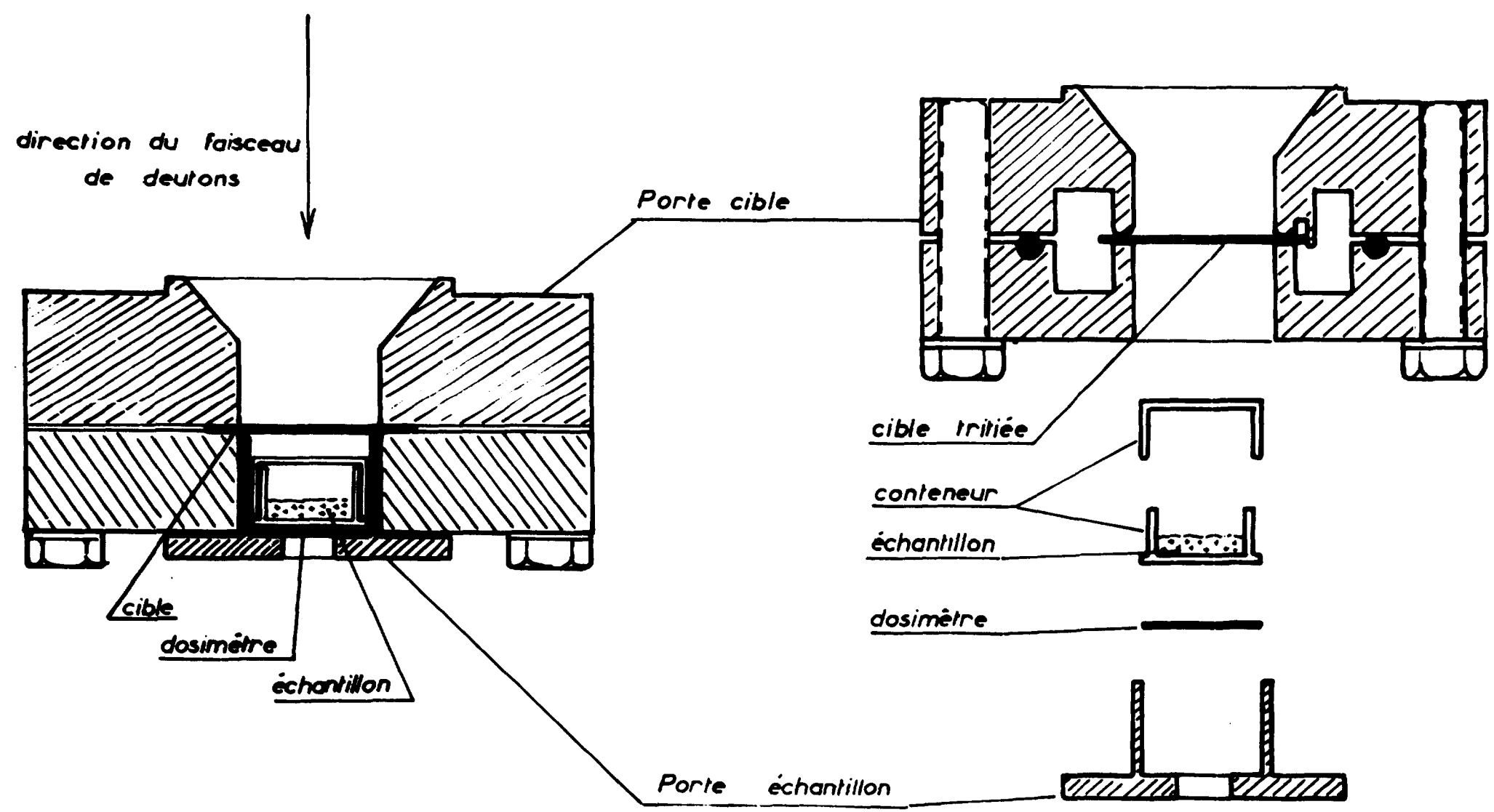
- (8) G. H. MORRISON, H. FREISER
" Solvant extraction in analytical chemistry " publié par John Wiley and Sons -
New - York 1957 .

- (9) N.H. FURMAN, W.B. MASON, J.S. PEKOLA
" Extraction of cupferrates " anal. chem. 21 1325 30 (1949) .
- (10) J.A. SCHERRER
Ibid 21, 95 (1938)
- (11) D.L. LOVE - U.S. NROL
Private communication - Janv. 1961 .
- (12) O. R. N. L. D. W. G. 63-890
- (13) J. TERREL - D.M. HOLM
Phys. Rev. 109 2031 (1958) .
- (14) C.S. COOK et F.M. TOMNOVEC
Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II 2 , 24, (1957)

SPECTRE GAMMA DE L'INDIUM



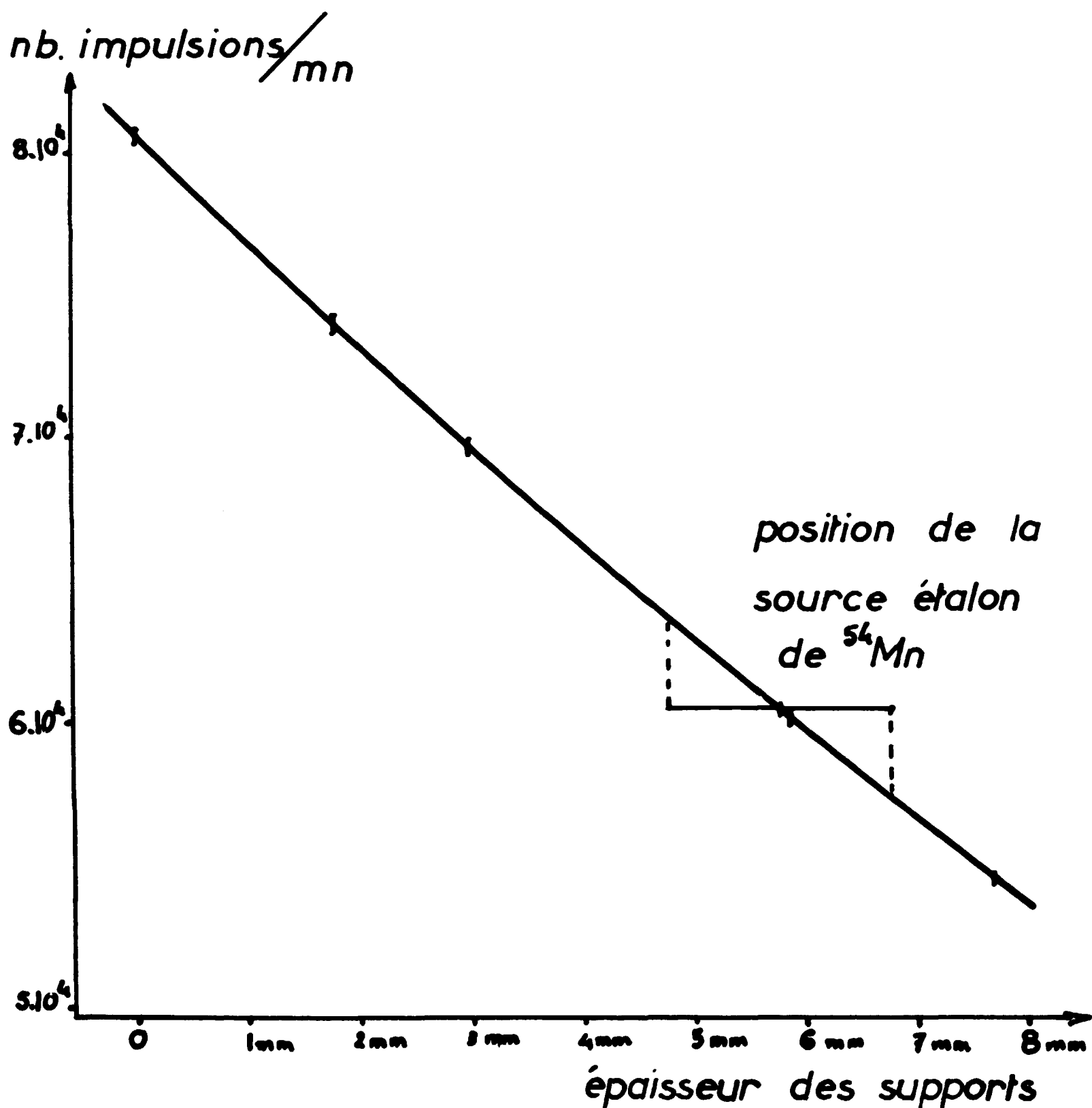
DISPOSITIF D'IRRADIATION



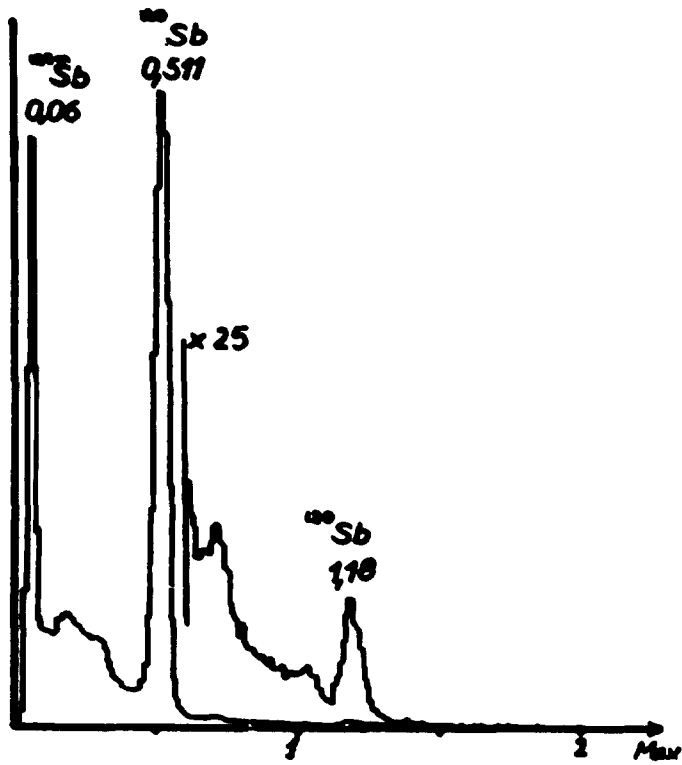
DISPOSITIF EN PLACE

DETAIL DU DISPOSITIF

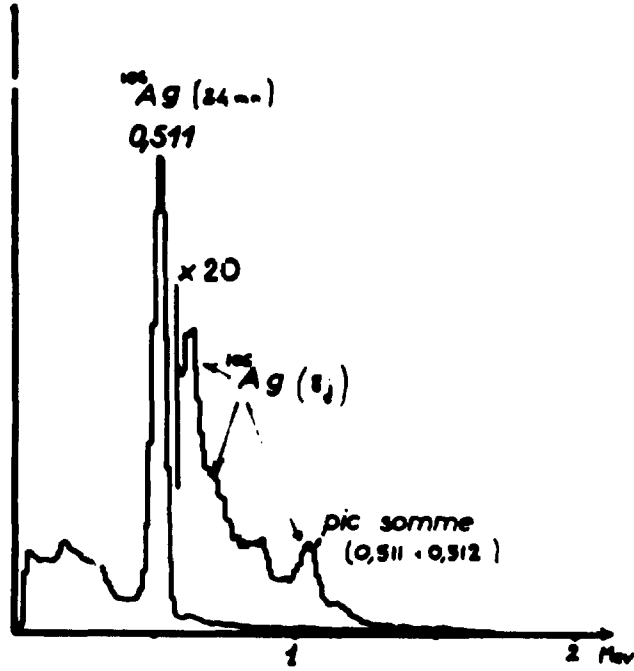
VARIATION DU TAUX DE COMPTAGE
EN FONCTION DE LA
DISTANCE AU SCINTILLATEUR



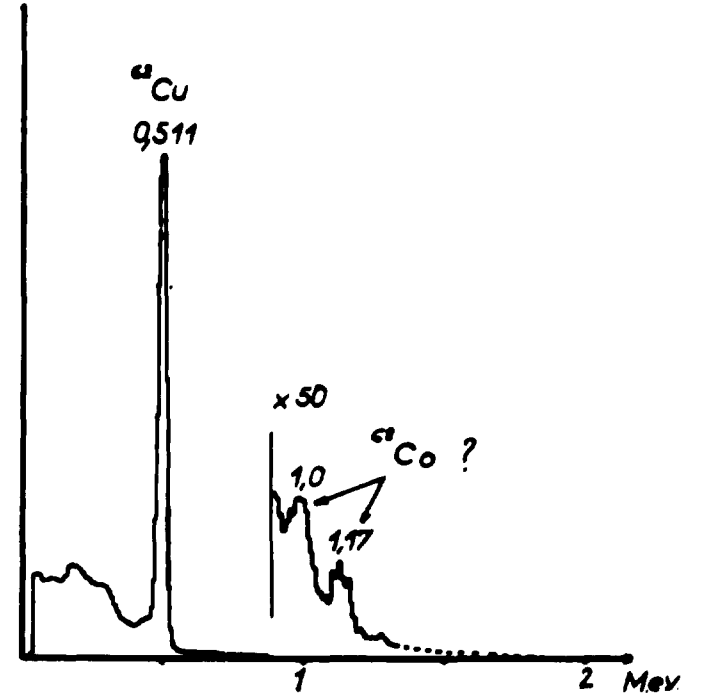
SPECTRES GAMMA



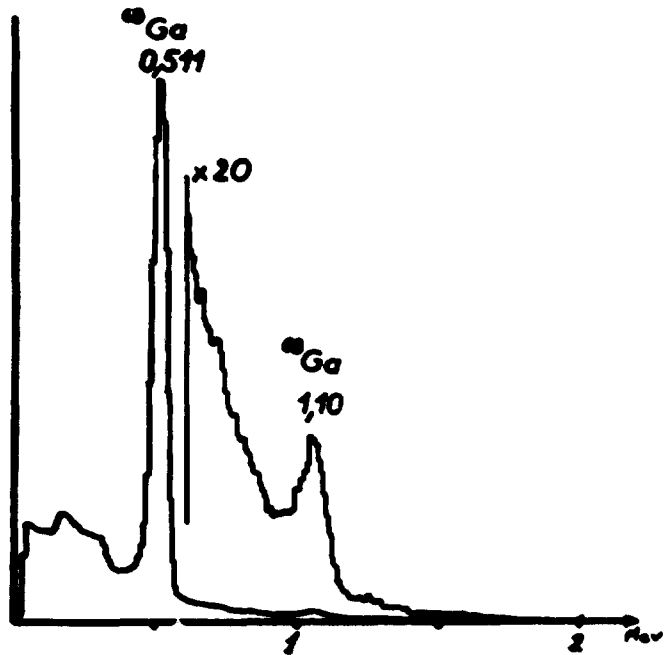
ANTIMOINE



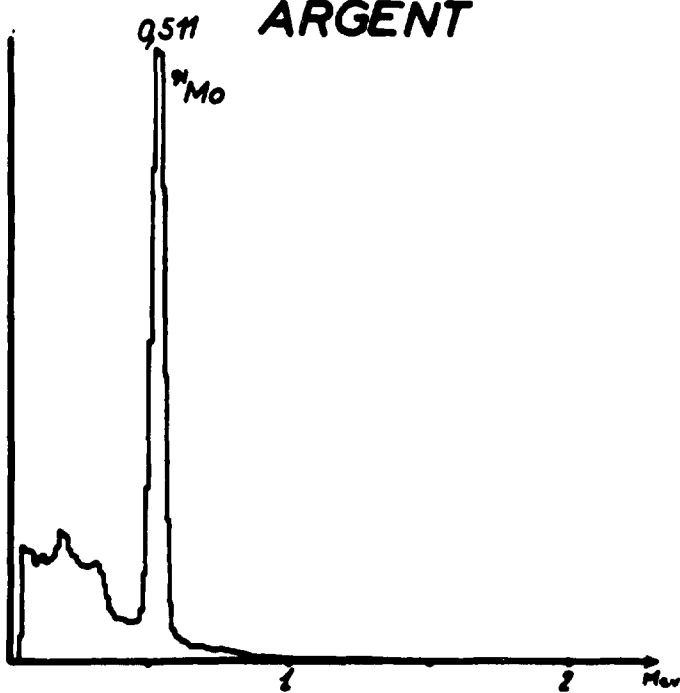
ARGENT



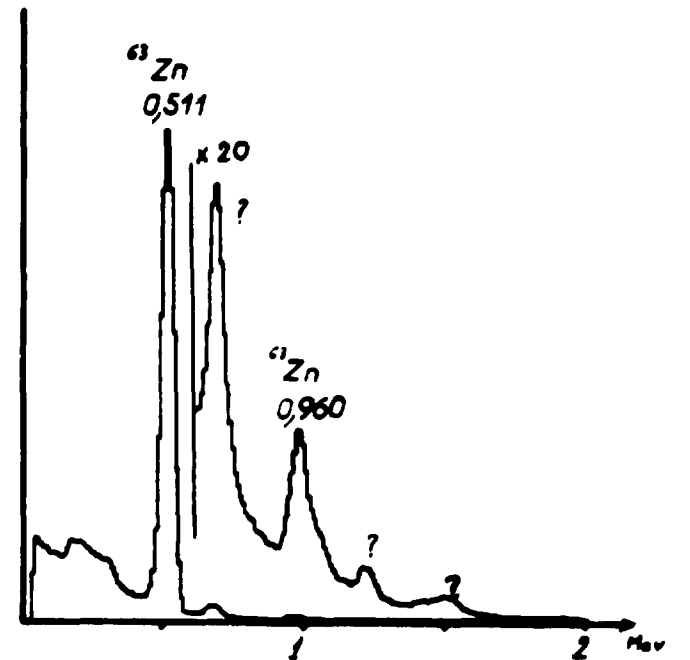
CUIVRE



GALLIUM



MOLYBDENE



ZINC

FIN