CEA-R 3230

PERIE (Michèle Duret, Mme) .-
Analyse et séparation des isotopes du bore.-
Saclay (Essonne), Centre d'études nucléaires, Service de documentation du Commissariat à l'énergie atomique, 1967.- 27 cm, 70 p., fig., tabl.

(Thèse. Sc. phys. Paris. Centre d'Orsay. 1966. No188.)

CEA-R 3230 - PERIE Michèle

ANALYSE ET SEPARATION DES ISOTOPES DU BORE

Sommaire. - **Les applications nucléaires du bore 10 justifient l'étude d'une méthode de mesure de son abondance isotopique dans divers matériaux ainsi que le dosage de très faibles traces de bore. Une étude systématique de l'émission thermoionique de $BO_2\ Na_2^+$ a été effectuée. En présence d'un léger excès d'alcalins, l'émission thermoionique est considérablement réduite. Par contre l'addition au borax d'un mélange soude-glycérol (ou mannitol) permet d'obtenir un faisceau stable et intense. Ces résultats ont permis d'établir un mode opératoire pour l'analyse de traces de bore par dilution isotopique.**

Par ailleurs, les besoins en bore-10 de l'industrie nucléaire justifient la mise au point de procédés de séparation des isotopes du bore. Un effet isotopique notable a été mis en évidence dans la réaction d'échange chimique entre le borate de méthyle et un sel borique en solution. Dans le cas de l'échange borate de méthyle - borate de sodium, le facteur de séparation élémentaire $\alpha = \frac{(^{11}B/^{10}B)\ \text{vapeur}}{(^{11}B/^{10}B)\ \text{liquide}} = 1,03_3$.

./.

CEA-R 3230 - PERIE Michèle

ANALYSIS AND SEPARATION OF BORON ISOTOPES.

Summary. - **The nuclear applications of boron-10 justify the study of a method of measurement of its isotopic abundance as well as of very small traces of boron in different materials. A systematic study of thermoionic émission of $BO_2Na_2^+$ has been carried out. In the presence of a slight excess of alkalis, the thermoionic emission is considerably reduced. On the other hand, the addition of a mixture of sodium hydroxyde-glycerol (or mannitol) to borax permits to obtain an intense and stable beam. These results have permitted to establish an operative method for the analysis of traces of boron by isotopic dilution.**

In other respects, the needs of boron-10 in nuclear industry justify the study of procedures of separation of isotopes of boron. A considerable isotopic effect has been exhibited in the chemical exchange reaction between methyl borate and borate salt in solution. In the case of exchange between methyl borate and sodium borate, the elementary separation factor α is :

$$\alpha = \frac{(^{11}B/^{10}B)\ \text{vap.}}{(^{11}B/^{10}B)\ \text{liq.}} = 1,03_3.$$

./.

Cet effet élémentaire élevé a été multiplié dans une colonne de distillation dans laquelle le problème de la régénération des réactifs a été résolu. Une variante de ce procédé a été étudiée, en remplaçant le borate alcalin par un borate de base volatile; ici la diéthylamine ($\alpha = 1,02_5$ en milieu hydrométhanolique à 2,2 pour cent d'eau).

1967 73 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

The high value of this elementary effect has been multiplied in a distillation column in which the problem of regeneration of the reactives has been resolved. An alternative procedure replacing the alkali borate by a borate of volatile base, for example diethylamine, has also been studied ($\alpha = 1,02_5$ in medium hydro-methanolic with 2,2 per cent water).

1967 73 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

C E A - R 3230

ANALYSE ET SEPARATION DES ISOTOPES DU BORE

par

Michèle PERIE

Rapport C E A - R 3230

CENTRE D'ETUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY

ORSAY
SÉRIE A.
N° D'ORDRE 188

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PÉRIÉ née DURET Michèle

1re THÈSE - "Analyse et séparation des isotopes du bore".

2me THÈSE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 2 Novembre 1966 devant la Commission d'examen

MM. MICHEL *Président*
BENARD, CHEMLA, ROTH *Examinateurs*

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, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

- Rapport CEA-R 3230 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Département de Physico-Chimie
Service des Isotopes Stables

ANALYSE ET SEPARATION DES ISOTOPES DU BORE

par

Michèle PERIE

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris
Centre d'Orsay
pour obtenir le grade de docteur ès-sciences physiques

- Août 1967 -

Ce travail a été effectué dans le Service de Chimie du Laboratoire de Physique Nucléaire du Collège de France, puis au Laboratoire de Chimie Isotopique de la Faculté des Sciences d'ORSAY, sous la direction de Monsieur le Professeur CHEMLA.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance. L'intérêt constant qu'il a porté à ces recherches et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer m'ont été particulièrement précieux.

Je remercie également Messieurs ROTH et DIRIAN, du Commissariat à l'Energie Atomique qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail.

Je suis très reconnaissante à Monsieur J. A MARTIN du Laboratoire d'Electronique de la Faculté des Sciences d'ORSAY, d'avoir bien voulu mettre à ma disposition son spectrometre à Résonance Magnétique Nucléaire.

Des discussions fructueuses avec mes collègues de laboratoire F. LANTELME et J. DEMAY m'ont été d'une grande utilité.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle F. JEANNIN dont la collaboration dévouée m'a été très précieuse tout au long de ce travail.

Je sais gré à tous les membres du Laboratoire de l'aide très efficace qu'ils m'ont apportée.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a attribué une allocation me permettant d'effectuer ces recherches.

TABLE DES MATIERES

	Pages
CHAPITRE I : INTRODUCTION	1
I - LES APPLICATIONS NUCLEAIRES DU BORE	1
II - DOSAGE DES TRACES DE BORE	3
- méthodes chimiques de dosage	4
- méthodes physiques de dosage	5
III - ANALYSE ISOTOPIQUE DU BORE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE	6
IV - METHODES DE SEPARATIONS ISOTOPIQUES	8
- Séparation isotopique par distillation	8
- Séparation isotopique par échange chimique	9
CHAPITRE II : ANALYSE ISOTOPIQUE DU BORE	17
I - ETUDE DE L'EMISSION THERMOIONIQUE	17
- émissivité du borax pur	18
- émissivité du borax impur	18
- amélioration de l'émissivité de sources	19
- influence de la teneur en glycérol	20
- essai d'utilisation d'autres composés alcooliques	20
- discussion des résultats	21
II - APPLICATION AU DOSAGE DE TRACES	22
- calcul de la teneur en bore	22
- traitement chimique	23
- discussion des causes d'erreurs	25
CHAPITRE III : EFFET ISOTOPIQUE ENTRE LE BORATE DE METHYLE ET UN BORATE ALCALIN	27
I - MESURE DU FACTEUR DE SEPARATION ELEMENTAIRE	27

Pages

II - ASPECT THEORIQUE DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE 31

- Essai d'identification des espèces en présence 31
- Remarque sur la cinétique de la réaction d'échange 34
- Calcul théorique de la constante d'équilibre d'échange entre borate de méthyle et borate de sodium..... 34

III - PRINCIPE DE REALISATION D'UNE CASCADE 38

- dispositif expérimental 38
- élimination du phosphate de sodium 40
- méthode d'analyse des échantillons 40
- résultats 41

CHAPITRE IV : EQUILIBRE BORATE DE METHYLE - SEL BORIQUE DE DIETHYLAMMONIUM 43

I - LE MILIEU REACTIONNEL METHANOL-DIETHYLAMINE EST ANHYDRE 44

- détermination de la structure du composé borate de méthyle-diéthylamine 44
- mesure de l'effet isotopique en milieu anhydre par la méthode de Rayleigh 46

II - LE MILIEU REACTIONNEL METHANOL-DIETHYLAMINE EST HYDRATE 46

- mesure du facteur de séparation isotopique élémentaire α 46
- principe de réalisation d'une unité de séparation isotopique ... 47

CHAPITRE V : REALISATION D'UNE CASCADE DE SEPARATION DES ISOTOPES DU BORE 53

I - CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DE LA COLONNE D'ECHANGE ISOTOPIQUE 53

II - CONDITIONS D'ELIMINATION DU PHOSPHATE FORME 54

III - DESCRIPTION DE L'INSTALLATION ET RESULTATS 56

RESUME - CONCLUSION 61

BIBLIOGRAPHIE 63

ANALYSE ET SEPARATION DES ISOTOPES DU BORE

INTRODUCTION

Les propriétés nucléaires du bore font que cet élément joue un rôle important dans la réalisation des réacteurs nucléaires. En effet, du fait de la présence de son isotope de masse 10 le bore constitue un excellent absorbeur de neutrons thermiques et épithermiques. Par suite, le rôle du bore est multiple. Tout d'abord il est considéré comme un poison pour le développement de la réaction en chaîne et sa présence doit être évitée dans la plupart des matériaux de structure du réacteur. D'autre part, il est utilisé pour la réalisation des barreaux de contrôle, d'écrans protecteurs, ou encore il est introduit comme poison consommable dans les barreaux combustibles ainsi que dans la construction de détecteurs de neutrons.

Cette gamme d'utilisation pose aux physico-chimistes trois sortes de problèmes : En effet, ils doivent disposer de techniques bien adaptées pour le dosage de faibles teneurs de bore dans les matériaux nucléaires, avant et après irradiation, ainsi que d'une méthode sûre d'analyse isotopique pour contrôler le pourcentage de bore 10. D'autre part, la diversité des applications de cet isotope, le plus intéressant, nécessite une production annuelle de plusieurs centaines de kilogrammes de bore -10 presque pur. Il est donc souhaitable de pouvoir disposer d'un procédé de séparation des isotopes du bore efficace et de prix de revient modéré.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés successivement à ces trois aspects : nos résultats concernent l'analyse isotopique du bore et son application au dosage de traces, et par ailleurs, nous avons mis au point une nouvelle méthode de séparation des isotopes du bore par échange chimique.

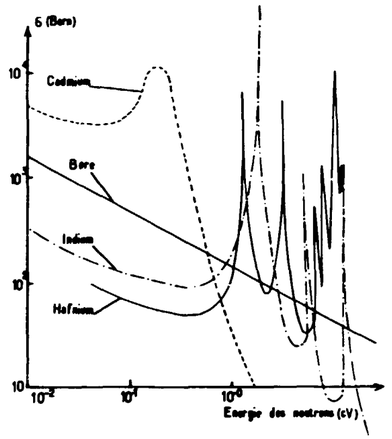
Auparavant, nous décrirons les techniques classiques utilisées par les différents auteurs, soit pour doser de faibles teneurs de bore, soit pour mesurer l'abondance isotopique de cet élément, soit enfin pour produire des quantités notables de bore enrichi en bore 10.

I - APPLICATIONS NUCLEAIRES DU BORE

Le bore naturel est constitué de deux isotopes stables de masse 10 et 11 dans les proportions de 19,3 % et 80,7 % [1]. Le bore 10, irradié par des neutrons thermiques donne lieu à la réaction ^{10}B (n, α) ^{7}Li d'énergie Q = 2,76 Mev, [2] avec une section efficace très élevée de 4017 $\mp$ 32 barns : Cette propriété rappelle celle du lithium-6 ; Bichsel a montré, en particulier, que le

rapport des sections efficaces de ^{10}B et ^{6}Li pour la réaction (n, α) est constant à 3 % près jusqu'à des énergies de neutrons de 25 Kev [3]. On pourra donc s'attendre à des applications du bore-10 analogues à celle du lithium-6. Le bore est donc un excellent absorbeur de neutrons thermiques, comme nous l'avons déjà mentionné : de plus, sa section efficace varie linéairement en fonction de l'énergie des neutrons. Elle reste encore de 130 barns pour un flux neutronique d'énergie de 1 ev ce qui le différencie des autres absorbeurs neutroniques tels que le hafnium, l'indium et le cadmium dont la section efficace de capture varie considérablement avec l'énergie [4], comme l'indique la figure 1. Le bore-10 présente, en outre, l'avantage de n'émettre, en subissant la transmutation, que des particules α dont l'énergie est facilement dissipée. Ces produits justifient l'emploi de bore fortement enrichi en bore-10 dans les écrans protecteurs, sous forme dispersée dans de la paraffine, ou encore en solution liquide.

Le bore-10 se prête également à la réalisation de divers types d'appareils détecteurs de neutrons, couvrant une gamme étendue d'activités et d'énergies parmi ceux-ci, citons :



- Les compteurs proportionnels remplis de $^{10}BF_3$ dans lesquels les neutrons thermiques produisent sur le bore-10 la réaction (n, α). Etant donné que l'énergie cinétique des neutrons est très faible, les α émis sont sensiblement monoénergétiques (2, 34 Mev). Ces compteurs sont utilisables pour des flux neutroniques compris entre 0, 5 neutrons cm^{-2} s^{-1} et 2, 5. 10^4 neutrons cm^{-2} s^{-1} ; l'avantage est que les particules autres que les neutrons ne sont pas comptées [5].
- Les chambres à dépôt de bore qui sont des chambres d'ionisation formées de plateaux recouverts d'une couche de bore-10. L'écartement de ces plateaux est maintenu à une valeur juste supérieure au parcours dans le gaz des particules α de 2, 34 Mev.
- Des compteurs à scintillation utilisant des scintillateurs solides tels que les cristaux de sulfures de zinc fondu additionné d'acide borique ou des scintillateurs liquides tels que les solutions de borazole dans le xylène.

La principale application du bore reste cependant son emploi pour le réglage et le contrôle d'un réacteur atomique. En effet, le fonctionnement d'un réacteur nécessite la présence dans le flux neutronique d'éléments fortement absorbants qui permettent d'ajuster avec précision le développement de la réaction en chaîne. Parmi les éléments à large section efficace les plus couramment utilisés, on peut citer :

- le bore-10 (σ abs = 4.000 barns)
- le cadmium (σ abs = 2.500 barns)
- le hafnium (σ abs = 115 barns)

ainsi que certaines terres rares comme le gadolinum (σ abs = 40.000 barns), l'europium (6.000 barns), le dysprosium (1.200 barns), ou le samarium (8.900 barns) ; mais l'emploi de ces terres rares dans les réacteurs ne s'est pas encore développé. Dans l'état actuel des techniques de fabrication et des essais sous irradiation, les éléments de contrôle contenant du bore sont ceux qui paraissent d'emploi le plus sûr avec les résultats les plus prévisibles.

Le bore est incorporé aux barreaux de contrôle dans une matrice métallique (constituée de fer, d'aluminium, de titane ou de zirconium) soit à l'état de bore métallique, soit sous forme de carbure de bore B_4C ou encore d'anhydride borique. Pour conserver de bonnes propriétés mécaniques à la matrice utilisée, la proportion pondérale du bore ne doit guère dépasser 2 % [6].

Si les propriétés nucléaires du bore-10 semblent actuellement être les seules utilisées dans des réacteurs, le bore-11 pourrait lui aussi trouver des applications du fait de sa très faible section efficace d'absorption pour les neutrons (σ abs $\leqslant$ 50 milli-barns). On sait, en effet, que de petites additions de bore peuvent améliorer les qualités d'un alliage : en particulier, Bouchet [7] a préconisé l'emploi de $^{11}B_4C$ dans la fabrication du borure de zirconium $^{11}B_2Zr_4$, à la fois transparent aux neutrons et ultra-réfractaire. Ce composé pourrait servir dans des réacteurs fonctionnant à plus haute température.

II - DOSAGE DES TRACES DE BORE

La présence de traces de bore comme impureté dans les matériaux de structure du réacteur peut gêner son fonctionnement : on sait que dans un réacteur nucléaire, la fission de l'uranium-235 par des neutrons lents est accompagnée d'une émission de 2, 5 neutrons en moyenne. Ces derniers sont capables à leur tour de provoquer de nouvelles fissions. En fait, dans l'uranium naturel, l'intervention de plusieurs facteurs tend à s'opposer à la propagation de la chaîne ; en particulier, la présence de certaines impuretés "neutrophages" comme le bore, diminue fortement le facteur de multiplication des neutrons. C'est pourquoi, les premiers constructeurs de piles ont cherché à obtenir des matériaux aussi purs que possible. Actuellement, la situation est beaucoup plus nuancée : l'aspect neutronique est moins important ; l'influence des impuretés est mieux connue, de sorte que la notion de "pureté nucléaire" est progressivement abandonnée au profit de la notion de "qualité nucléaire" [8]. Ainsi, dans le cas du graphite nucléaire, la tolérance a été portée à 3 ppm de bore [5]. Par ailleurs, pour certaines applications particulières, il peut être utile d'additionner à l'uranium des barreaux combustibles, de petites quantités de bore comme poison consommable afin de régulariser la réactivité de ces barreaux [8]. La teneur initiale étant de l'ordre de 10 à 100 ppm, l'irradiation a pour conséquence de diminuer la teneur en bore de l'alliage et de modifier le rapport $^{11}B/^{10}B$ par destruction du bore-10. On est donc conduit, après un certain temps d'irradiation à analyser cet alliage pour mesurer sa nouvelle teneur en bore et sa nouvelle composition

isotopique. Les opérations sont rendues délicates par la forte radioactivité du barreau à sa sortie de la pile, ce qui oblige à limiter les prélèvements de matériau en vue du dosage, à des quantités de l'ordre de 20 mg [9]. La quantité de bore traitée est, dans ces conditions, de l'ordre de 0,2 µg ce qui conduit à utiliser des techniques de microanalyse.

On conçoit donc que la détermination quantitative de traces de bore, qu'il soit considéré comme poison nucléaire à éliminer ou comme poison consommable, ait suscité de nombreuses études. Toutefois, aucune des méthodes proposées ne peut fournir un procédé de dosage général et facile à mettre en oeuvre. Dans le domaine des teneurs auxquelles nous nous sommes intéressés, c'est-à-dire celles comprises entre 0,1 et 100 ppm de bore, on peut distinguer les méthodes physiques de spectrographie (spectrographie d'émission et spectrographie de masse) et les méthodes chimiques, plus classiques, que nous étudierons en premier lieu : colorimètrie, fluoromètrie, photomètrie de flamme et polarographie dont RODDEN C.J. [10] a fait une étude très complète.

Méthodes chimiques de dosage

Ces méthodes sont sensibles mais délicates et exigent un traitement chimique préliminaire complexe ; en effet, toutes nécessitent l'utilisation d'un étalon de référence bien connu, une dissolution préliminaire de l'échantillon suivie d'une extraction qui doit, d'une part être quantitative, d'autre part conduire à un produit aussi pur que possible. De plus, il est utile, en vue de l'amélioration de la mesure, de concentrer le bore dans la solution d'extraction en l'évaporant presque à sec. Enfin, la précision de ces méthodes est conditionnée par la teneur en bore des essais à blanc, d'autant plus difficile à réduire que les opérations à effectuer sont plus nombreuses.

Suivant les matériaux, la dissolution est effectuée par fusion alcaline ou en milieu acide. Après dissolution de l'échantillon, il est nécessaire d'effectuer une séparation préalable du bore afin d'éviter les interférences gênantes susceptibles de perturber le dosage final. La méthode la plus couramment utilisée est la distillation du borate de méthyle étudiée particulièrement par Spicer et Strickland [11]. En général, le procédé consiste à ajouter du méthanol à une solution légèrement acide de l'échantillon et à distiller l'ester formé et le méthanol en excès. Pour favoriser l'estérification, on ajoute fréquemment à la solution méthanolique, du chlorure de calcium, de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique [12].

Ce procédé d'extraction donne des résultats souvent peu reproductibles. En particulier, le rendement est défavorable si l'extraction se fait en présence de tungstène, d'aluminium, de chrome, de fer ou de silicium [10].

Le bore peut encore être extrait de la solution d'attaque en utilisant des résines échangeuses d'ions qui éliminent soit les cations gênants [13] soit les anions tels que phosphates, arséniates ou nitrates [14]. Cette méthode n'est cependant pas applicable au dosage de faibles teneurs en bore inférieures à 20 µg car elle entraîne une contamination trop importante.

Une méthode récente [15] permet à la fois l'attaque et l'extraction du bore pour l'analyse de certains matériaux tels que zirconium, zircalloy, acier doux et carbure de bore. Il s'agit de la pyrohydrolyse, qui consiste à faire agir de la vapeur d'eau à 1100° sur l'échantillon, ce qui entraîne alors le bore sous forme d'acide borique avec un rendement de 92 à 99 %.

L'extraction du bore par l'une des méthodes précédentes conduit à une solution trop diluée que l'on doit concentrer par évaporation pour permettre le dosage ultérieur. Afin d'éviter des pertes au cours de cette opération, les solutions alcooliques sont évaporées en présence d'alcali [10]. Russel [16], Spicer et Strickland [11] préconisent aussi l'addition de glycérol. Malgré ces précautions, la perte de bore serait d'environ 4 %. Dans le cas de l'évaporation des solutions aqueuses, les pertes sont faibles si les solutions ne contiennent que de l'acide sulfurique ou perchlorique [11-17]. Par contre, la présence d'acide chlorhydrique entraîne toujours une volatilisation importante du bore [17].

Le dosage proprement dit du bore dans le résidu final peut être effectué par différentes techniques :

- la polarographie, convenant seulement aux solutions très pures, qui utilise le déplacement dû au bore du potentiel de réduction du fructose [18-19].
- la photomètrie de flamme, appliquée aux solutions hydrométhanoliques à 50 % de méthanol [19-20].
- la fluoromètrie, très largement étudiée, est une méthode très sensible, mais perturbée par l'oxygène moléculaire [21]. Par exemple White [22] préconise l'emploi de la benzoïne qui donne avec le bore un composé à fluorescence verte.
- Enfin, la méthode la plus utilisée est la colorimètrie. De nombreuses publications préconisent l'emploi de l'hydroxy-anthraquinone [23-24], la quinalizarine [25], l'acide carminique [26], la 1-1' dianthrimide [27] etc... La méthode la plus étudiée reste l'action du curcumin qui, en présence d'acide borique, donne de la rosocyanine [28-29-30]. Mais la reproductibilité des résultats étant médiocre [31], Ducret [32] a mis au point un dosage basé sur la formation d'un complexe coloré de l'ion BF_4^- avec le bleu de méthylène. Ce procédé très sensible permet de déceler les fractions de microgramme de bore [33].

Cependant, l'inconvénient majeur des méthodes chimiques est la contamination des essais à blanc. Les sources de contamination sont nombreuses, et il est pratiquement impossible de les éliminer totalement. Les pollutions en bore dues aux récipients peuvent être réduites en proscrivant l'usage du verre pyrex, en opérant dans de la silice, et en supprimant l'emploi de graisse à rodage. D'autre part, le traitement chimique doit être simplifié au maximum et doit éviter l'emploi de papier filtre et les séparations sur résines. De plus, les réactifs tels que l'eau, l'alcool méthylique, les acides nitrique et chlorhydrique contenant des quantités de bore non négligeables doivent être purifiés par distillation dans des récipients de quartz.

Méthodes physiques de dosage

Pour pallier ces divers inconvénients et tenter de réduire les opérations chimiques, certains auteurs ont mis au point des méthodes physiques de dosage de traces de bore. Parmi celles-ci l'activation neutronique utilisant la réaction ^{10}B (n, α) ^{7}Li s'est révélée trop peu sensible. Par contre, Ch. Engelmann et G. Cabané [34] sont parvenus à doser le bore à l'état de traces ultimes dans les semi-conducteurs par réaction ^{11}B (p, n) ^{11}C avec une sensibilité de 2.10^{-3} ppm de bore en utilisant des protons d'énergie supérieure à 10 Mev.

Les techniques les plus couramment utilisées restent cependant la spectrographie d'émission et la spectrographie de masse à étincelle. Pour doser des traces de bore par spectrographie d'émission, on a souvent recours à une vaporisation par entraînement de la substance dans un arc ("carrier distillation"). Ainsi, on doit transformer l'uranium en oxyde U_3O_8 auquel on ajoute préalablement comme entraîneur 2 % en poids d'oxyde de gallium ou mieux de fluorure de sodium ou d'ammonium [35]. Qu'il s'agisse du dosage de traces de bore dans le graphite [36-37], le zirconium [38-39], le plutonium [40], le thorium [41] ou le bérylium [42], l'intensité de l'émission spectrale du bore est mesurée sur la raie de longueur d'onde moyenne 2497 Å, la sensibilité de détection est de quelques centièmes de ppm, et la précision ne dépasse pas 10 %.

La sensibilité est encore plus grande dans le cas du dosage de bore par spectrométrie de masse à étincelle puisqu'il est possible de détecter jusqu'à 10^{-3} ppm de bore [43] mais la précision des dosages est faible. Dans cette technique, les ions positifs produits par une source à étincelle, ionisés avec une efficacité sensiblement égale pour tous les éléments, sont déviés successivement par un champ électrique et un champ magnétique, puis recueillis sur une plaque photographique. Cette méthode s'applique de préférence à un domaine de teneurs très inférieures au ppm de bore, et elle est surtout utilisée pour les dosages de traces de bore dans les semi-conducteurs et les isolants.

En conclusion, la spectrométrie de masse à étincelle et la spectrographie d'émission ont comme avantage principal, dans le cas du dosage du bore, la rapidité des mesures, mais seulement une fois l'étalonnage préliminaire effectué.

Cependant, il faut accorder une grande importance à l'échantillonnage ; en particulier, si l'analyse porte sur un solide, une très faible partie de celui-ci est mise en jeu dans l'analyse et il importe qu'elle soit représentative de l'échantillon moyen. Enfin, l'étalonnage nécessite l'utilisation d'échantillons de composition connue ; ceux-ci doivent être souvent préalablement dosés par voie chimique de sorte que dans ce cas, la précision de l'analyse spectrographique dépend de la précision des analyses chimiques.

Examinons enfin, parmi les méthodes physiques de dosages du bore, la dilution isotopique à l'aide d'isotopes stables, ici le bore-10 [44-45-9], qui conduit à des résultats dont la précision est conditionnée principalement par celles des mesures d'abondance isotopique. Celles-ci sont effectuées à l'aide d'un spectrographe de masse à simple déviation.

III - ANALYSE ISOTOPIQUE DU BORE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Les études de détermination d'abondance isotopique ont été poursuivies dans un triple but :

- d'une part, la mesure précise du rapport isotopique naturel $^{11}B/^{10}B$, variable suivant les époques géologiques d'après Thode [46] (ce qui est contesté par Von Ubisch [47]) et voisine de 4,18 selon des données récentes [1].
- d'autre part, le contrôle de l'enrichissement isotopique d'une installation de séparation isotopique [48].
- enfin, le dosage dans divers matériaux de traces de bore considérées comme impuretés [44-45].

Auparavant, le bore doit être extrait de l'échantillon à analyser par une méthode chimique appropriée et transformé en un composé adapté à l'analyse isotopique ultérieure. Les méthodes d'analyse du bore se répartissent en deux groupes suivant que l'on opère en phase gazeuse ou bien sous forme solide par émission thermoionique.

Le bore peut être analysé sous forme d'un composé volatil ; BF_3, BCl_3 [49], diborane, borate de méthyle [48-50]. Ces méthodes présentent l'inconvénient d'un effet de mémoire très important par suite de l'adsorption du gaz sur la paroi interne du spectromètre de masse. Il est donc nécessaire de s'assurer dans tous les cas que chaque rapport isotopique mesuré n'est pas perturbé par celui de l'échantillon précédent.

Les études les plus nombreuses ont porté sur l'analyse du bore sous forme de trifluorure [49]. Les mesures d'abondance se font sur les pics de masse 49 et 48 correspondant aux ions $^{11}B\,^{19}F_2^+$ et $^{10}B\,^{19}F_2^+$.

On doit éviter la présence de pyrex dans l'appareillage de manière à supprimer les échanges isotopiques possibles entre le bore du pyrex et celui de BF_3. D'autre part, le trifluorure de bore doit être exempt de traces de tétrafluorure de silicium qui s'ionise avec formation de $^{29}Si\,^{19}F^+$ et $^{30}Si\,^{19}F^+$ (masse 48 et 49).

Le BF_3 doit être également rigoureusement anhydre afin d'éviter la formation d'ions parasites $^{11}B\,^{19}F\,H_2O^+$ et $^{10}B\,^{19}F\,H_2O^+$ [51]. Les quantités de BF_3 nécessaires à l'analyse sont assez importantes de l'ordre de quelque mg.

La suppression des effets de mémoire peut se faire en utilisant un gaz moins adsorbable que BF_3 pour décontaminer les parois internes de l'instrument. A cet effet, certains auteurs ont proposé l'ammoniac, d'autres le trichlorure de bore [52], mais l'efficacité de ce procédé est contestée par Palmer et coll. qui préfèrent utiliser des "rinçages" successifs par BF_3 [49]. En conclusion, la suppression de l'effet de mémoire par BF_3 lui-même est une opération fastidieuse, longue, et nécessite de grandes quantités d'halogènure de bore.

L'analyse du bore sous forme solide par émission thermoionique à simple ou triple filament permet d'éviter totalement ces effets, et conduit de ce fait à des résultats plus reproductibles. Les composés utilisables sont l'oxyde B_2O_3 et plus couramment le tétraborate de soude $B_4O_7Na_2$, qui, déposé sur un filament de tungstène, émet vers 900°C des ions $BO_2Na_2^+$ de masse 88 et 89 correspondant respectivement à ^{10}B et ^{11}B [49]. Cette méthode d'analyse a le gros avantage de ne nécessiter que très peu de matière (quantité de l'ordre de µg). Elle donne une émission stable, durable et par suite d'excellents résultats à condition que la substance déposée soit parfaitement pure. Boris, Morgan et Nielsen [53] ont obtenu des mesures précises du rapport naturel $^{10}B/^{11}B$ à partir du borax purifié par cristallisations successives.

Dans le cas du dosage de traces de bore, les auteurs ont porté leur choix sur l'analyse par émission thermoionique et se sont astreints à extraire le bore chimiquement avec un bon rendement et à le transformer en borax très pur, en vérifiant que le traitement chimique n'occasionnait aucun fractionnement isotopique [51]. La détermination de la teneur en bore se fait par dilution isotopique à l'aide d'un traceur très enrichi en ^{10}B ajouté à l'échantillon avant tout traitement chimique d'extraction.

En conclusion, le dosage de traces par spectrométrie de masse a l'avantage sur toutes les méthodes chimiques, ou spectrographiques de ne pas nécessiter une extraction quantitative du bore ce qui simplifie le traitement chimique ; mais l'application de cette méthode au dosage de traces se heurte à la difficulté d'effectuer des mesures précises de rapports isotopiques à partir d'échantillons de borax impur provenant du traitement chimique. Le contrôle de l'enrichissement fourni par une installation de séparation isotopique sera compliqué lui aussi par la nécessité de purifier préalablement le produit à analyser.

IV - METHODES DE SEPARATIONS ISOTOPIQUES

Comme nous l'avons rappelé au début de ce chapitre, les applications nucléaires du bore-10 justifient une production annuelle de plusieurs centaines de kilogrammes ; il est évident qu'une telle production ne peut être assurée que par des méthodes physico-chimiques. A cet effet, les procédés mis au point utilisent en général les légères différences de propriétés physiques ou chimiques des deux isotopes, liées à leur différence de masse. L'enrichissement isotopique fourni par le processus élémentaire est toujours très faible, il est caractérisé par le facteur de séparation élémentaire $\alpha = 1 + \varepsilon$. La théorie montre en effet, que quel que soit l'isotope, l'exploitation d'un procédé donné, le temps de montée à l'équilibre, l'énergie dépensée et l'importance même de l'installation à prévoir sont, le plus souvent proportionnels à ε^2 [54].

Les méthodes qui ont retenu l'attention des chercheurs sont caractérisées par un facteur de séparation élémentaire relativement élevé, ainsi que par la possibilité de réaliser un grand nombre d'étages élémentaires : ce sont principalement la distillation et l'échange chimique.

Séparation isotopique par distillation

Les méthodes de séparation isotopique par distillation mettent à profit les différences de pression de vapeur des deux composants dont les deux phases sont constamment en équilibre. Ces différences de pression étant très faibles, l'effet de séparation des deux isotopes devra être multiplié par l'utilisation d'une colonne à distillation dont l'efficacité sera augmentée par un remplissage approprié.

Quelques composés de bore présentent un faible effet de séparation isotopique par distillation (Tableau I) :

Composé	Rapport des pressions de vapeur	Température d'ébullition en °C	Référence
BF_3 (suivant la pression)	1,003	- 10°C	55
	1,0075	- 95°C	56
	1,009	- 103°C	57
BCl_3	1,0018	+ 12°C	58
Borate de méthyle	1,001	+ 65°C	55

Seules les différences de pression entre $^{11}BF_3$ et $^{10}BF_3$ ont donné lieu à des réalisations industrielles :

- Les communications russes à la Conférence Internationale de Genève sur les applications pacifiques de l'Energie Atomique [59] en 1955 font état d'une production annuelle de 0,67 Kg de bore à 83 % de ^{10}B à partir d'une colonne de distillation de 12 mm de diamètre.
- En Allemagne, J. Mühlenpfordt (et coll.) [57] ont obtenu une production annuelle de 4,5 Kgs de BF_3 à 83 % de ^{10}B en utilisant une colonne de 12 mm de diamètre et de 12 mètres de hauteur ; cette colonne, dont l'efficacité était améliorée par un remplissage d'anneaux de Dixon, était thermostatée à l'aide d'éthylène liquide.
- En Angleterre, P. T. Nettley et ses collaborateurs [56] ont mis au point une installation pilote capable de produire 15 Kgs annuels de bore enrichi à 95 % en ^{10}B. Cette installation fonctionnant à la pression atmosphérique comprenait deux colonnes en série de 17,4 mètres de hauteur, Le remplissage était constitué d'anneaux de Dixon en acier ; chacune de ces colonnes, elles aussi en acier doux, fonctionnait dans des conditions pratiquement adiabatiques. La première colonne de 5,6 cm de diamètre fournissait du bore enrichi à 50 % qui alimentait la deuxième colonne : celle-ci, de 4,4 cm de diamètre portait l'enrichissement à 95 % en bore-10.

Bien que la distillation du trifluorure de bore ait été utilisée à grande échelle, les méthodes de séparation isotopique par échange chimique semblent plus séduisantes car les facteurs de séparations élémentaires mis en jeu sont beaucoup plus élevés.

Séparation par échange chimique

Dans ce cas, la réaction d'échange isotopique peut se résumer schématiquement par la réaction

$$^{10}B\ X + {}^{11}B\ Y \rightleftarrows {}^{11}B\ X + {}^{10}B\ Y \quad \text{où } B\,X \text{ et } B\,Y$$

sont des espèces moléculaires différentes.

Dans cette réaction, on peut définir une constante d'équilibre K calculée d'après la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[^{11}B\ X]\ [^{10}B\ Y]}{[^{10}B\ X]\ [^{11}B\ Y]}$$

On voit que dans le cas simple où un seul atome de bore est présent dans chaque espèce cette constante K est identique au facteur de séparation élémentaire α de la réaction d'échange. En effet, on peut écrire :

$$K = \left(\frac{^{11}B}{^{10}B}\right)_{B\,X} \Big/ \left(\frac{^{11}B}{^{10}B}\right)_{B\,Y} = \alpha$$

Si dans cet échange les deux isotopes se répartissaient uniformément entre les deux espèces, la constante K serait égale à 1. En réalité, on a constaté expérimentalement que le plus souvent K est légèrement différent de 1 ce qui rend possible les séparations isotopiques.

Cet effet isotopique peut être interprété par des considérations sur l'énergie de liaison de l'atome de bore dans les deux espèces moléculaires ainsi que par l'entropie du système. La constante K peut donc être calculée théoriquement par les méthodes de la Thermodynamique Statistique qui seront développées plus loin.

- 1) Séparation isotopique par résines échangeuses d'ions : elles n'ont pas donné lieu, à notre connaissance, à des réalisations industrielles :

- en 1956, Y. YONEDA (et coll.) [60] ont étudié la réaction d'équilibre entre l'acide borique en solution aqueuse et les ions borates dans une résine échangeuse d'anions. Le facteur de séparation élémentaire a été trouvé égal à 1,010 pour une concentration d'acide borique de 0,1 M contenant 8 % de glycérol. Rosset (et coll.) [61] ont repris ces expériences en étudiant l'influence de la teneur en acide borique et en glycérol de la solution.

- 2) Séparation par distillation dissociative : elle n'utilise pas, comme la distillation simple, de faibles différences de pression de vapeur entre les deux isotopes, mais des différences de comportement chimique, en général plus importantes que les précédentes. Mais, comme dans la distillation simple, le processus élémentaire est répété par l'utilisation d'une colonne à contre-courant.

Dans une distillation dissociative, pour réaliser le contre-courant il est nécessaire que l'échange entre les deux phases liquide et vapeur soit aisément et quantitativement réversible. Ceci est réalisé, en particulier, quand le liquide à distiller se dissocie de manière à donner une phase vapeur de composition chimique différente de celle du liquide [62]. Ce phénomène peut se résumer par le schéma suivant :

dissociation en phase vapeur $AB \rightleftarrows A + B$

échange entre AB et B seul $AB'' + B' \rightleftarrows AB' + B''$

liquide gaz liquide gaz

où B' et B'' sont les deux espèces isotopiques.

Ce procédé a été appliqué à l'échelle semi-industrielle principalement pour la séparation des isotopes du bore. Il a été testé aux U.S.A. dès 1943 [55] puis repris entre 1950 et 1960 en Suède [62] et en Grande-Bretagne [63].

Les auteurs ont étudié préférentiellement les complexes formés par les halogènures de bore $B\ X_3$ avec les composés organiques de la forme R R'Y ou Y représente un élément nucléophile comme l'oxygène, le soufre, ou l'azote, et $B\ X_3$ le trifluorure de bore ou le trichlorure : l'exemple typique de telles distillations est la distillation du complexe BF_3, éther méthylique [55] :

$$^{11}BF_3 + (CH_3)_2O\ ^{10}BF_3 \rightleftarrows {}^{10}BF_3 + (CH_3)_2O\ ^{11}BF_3$$

gaz liquide gaz liquide

Dans les conditions de l'expérience, le complexe étant liquide et le BF_3 gazeux, la séparation des isotopes est donc réalisée dans une succession d'équilibres liquide-vapeur, l'appareillage étant simplement une colonne à distiller à haut pouvoir séparateur.

On connaît un très grand nombre de ces complexes dans le cas du BF_3, et quelques uns dans le cas de BCl_3. Dans le tableau II sont reportées quelques valeurs du facteur de séparation élémentaire α en fonction du complexe et de la température.

Complexe	T° en °C	K équilibre	α	Réf.
BCl_3 - Chlorure d'acétyle	- 55°	0,996 ± 0,01		
	+ 2°	0,986 ± 0,007		64
	+ 25°	0,996 ± 0,001		
BCl_3 - Diphényl éther	+ 28°	1,002 ± 0,002		
	- 1°	1,001 ± 0,002		64
BF_3 - Borate d'éthyle		1,004		55
BF_3 - Di. n. Sulfure de butyle	25°	1,033 ± 0,005	α = K	64
BF_3 - Phénol	25°	1,027 ± 0,014	α = K	64
BF_3 - Sulfure de méthyle	- 20°	1,056 ± 0,002	α = K	65
	+ 26°	1,031 ± 0,007		
BF_3 - Sulfure d'éthyle	+ 20°	1,037		66
BF_3 - Triéthylamine	30°C	K = α	1,023	66
	0°	1,039 ± 0,002		
	15°	1,033 ± 0,002		67
	20°	1,030 ± 0,002		
		1,013		72
BF_3 - Anisole	22°	1,035 ± 0,004	K = α	
	25°	1,035 ± 0,003		
	28°	1,025 ± 0,003		67
		1,031 ± 0,001		
	30°	1,028 ± 0,002		
	60°	1,020	1,016	55
BF_3 - Ether éthylique	+ 22°	1,038		66
	- 32°	1,053 ± 0,002		66
BF_3 - Ether méthylique	100°	1,027	1,016	55

Tableau II

Pour qu'un de ces procédés soit exploitable, il doit satisfaire à un certain nombre d'exigences :

- 1) Une fraction importante du complexe doit être dissociée à l'état de vapeur : En effet, le facteur d'enrichissement isotopique élémentaire α entre le liquide et la vapeur et la constante d'équilibre Keq. de la réaction d'échange isotopique :

$$AB'' + B' \rightleftarrows AB' + B''$$
liq. gaz liq. gaz

sont liés au facteur de dissociation du complexe en phase vapeur, β par la relation :

$$\alpha - 1 = \beta \ (Keq - \ldots \qquad [68]$$

La stabilité des complexes du BF_3 varie de celle de BF_3. NH_3 (qui ne se dissocie pas) à celle de BF_3. éther isopropylique (qui est stable seulement en dessous de son point de fusion). Ces deux derniers complexes sont impropres à une réalisation industrielle qui nécessite un liquide non dissocié en présence de sa vapeur dissociée. Parmi les complexes utilisés, nous retiendrons BF_3. éther éthylique (dont 80 % de la vapeur est dissociée), BF_3. éther méthylique (60 % de la vapeur est dissociée) [68].

Dans le système BF_3. Anisole, le complexe est entièrement dissocié, en maintenant la température entre 155° et 160°C [67]. Cette propriété, jointe à un facteur de séparation élémentaire élevé, rend le procédé extrêmement intéressant.

- 2) Il doit être possible de convertir quantitativement et facilement une espèce chimique dans l'autre : ainsi dans la réaction

$$^{10}BF_3\,(g) + {}^{11}BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \rightleftarrows {}^{11}BF_3 + {}^{10}BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$$
liq. gaz

le bore-10 s'enrichit dans la phase liquide (comme dans tous les procédés de séparation énumérés dans le tableau II, (avec l'exception possible de l'échange $BC1_3$-$BC1_3$. éther diphényl [64] où la mesure de l'effet isotopique manque de précision).

A l'une des extrémités de la colonne la réaction de formation du complexe :

$$BF_3 + (C_2H_5)_2O \longrightarrow (C_2H_5)_2O,\ BF_3$$

se fait spontanément ; par contre, la réaction inverse est plus difficile à réaliser ce qui complique l'application du procédé.

- 3) L'équilibre d'échange doit être rapide : en effet, c'est la vitesse d'échange qui conditionne la hauteur des plateaux théoriques dans la colonne. Le tableau III résume les mesures expérimentales de cinétique d'échange, qui n'ont été effectuées jusqu'ici que pour deux des complexes utilisant BF_3.

Echange	Téb. en °C	% échangé	Temps	Références
BF_3 - Anisole	25°	100 % 90 % 50 %	15 s 7 s 3 s	67
BF_3 - ET_3N	25°	53,6 % 40,7 % 50 %	60 minutes 30 minutes 50 minutes	66

Tableau III

d'autant moins élevées que la liaison BF_3 - complexe est plus forte [66].

Parmi tous les systèmes d'échange chimique possibles, trois seulement ont été retenus, parce qu'ils satisfont aux conditions précédentes et présentent un facteur de séparation isotopique élémentaire élevé.

Le choix de ces procédés tient compte également de considérations de prix de revient, de toxicité et de corrosion. Il s'agit des équilibres d'échange entre BF_3 et son complexe avec l'éther éthylique, entre BF_3 et son complexe avec l'éther méthylique, et entre BF_3 et son complexe avec l'anisole.

Echange BF_3 - BF_3. éther éthylique [63]

Il est caractérisé par un facteur de séparation élémentaire α élevé : $\alpha = 1,026$ à 73°C, et par une dissociation importante du complexe en phase vapeur (83 % dissocié à 75°) [69]. Mais par contre, l'exploitation de cet échange se heurte d'abord à la décomposition parasite de l'éthérate : pendant la distillation de l'éthérate, il se forme par réaction secondaire, du borate d'éthyle et du fluorure d'éthyle qui abaissent le rendement d'échange et doivent être éliminés. La perte par décomposition de l'éthérate atteint 0,5 % par heure à 126°. D'autre part, il est nécessaire d'opérer en milieu rigoureusement anhydre, car en présence d'eau le complexe se décompose en donnant l'acide BF_3, $2\,H_2O$ extrêmement corrosif. Enfin, il est difficile de régénérer le trifluorure de bore à partir du complexe. On peut, par exemple, transformer le complexe BF_3 - ET_2O en un autre complexe thermiquement instable avec un réactif non volatil, puis décomposer ce dernier complexe par la chaleur. Cette technique pose des problèmes de réalisation pratique difficiles, et on préfère utiliser l'instabilité thermique même du complexe en le portant à 90°.

Malgré, ces difficultés, Mac Ilroy et Pummery [63] ont réalisé une installation pilote dont la production annuelle a atteint 300 g de bore à 98 % de bore-10, grâce à une seule colonne de cinq mètres de hauteur, 12 mm de diamètre fonctionnant à 75°C sous pression réduite (63 mm Hg).

Echange BF_3 - BF_3. éther méthylique [55, 64, 70]

Son grand avantage par rapport au système précédent provient de la faible valeur du pourcentage de décomposition du complexe BF_3. éther méthylique. Drury et ses collaborateurs signalent que la décomposition de ce complexe ne devrait pas dépasser 0,6 % par jour en protégeant le complexe de l'air, de l'humidité et des produits de corrosion ce qui nécessiterait de grandes précautions dans la construction du pilote, dans le choix des matériaux, et des produits chimiques d'une très grande pureté. En pratique, la décomposition du complexe BF_3. éther méthylique atteint 2 à 3 fois la valeur théorique de 0,6 % par jour mais reste très inférieure à celle du complexe BF_3. éther éthylique.

Cet échange présente lui aussi un facteur de séparation isotopique effectif assez élevé ($\alpha = 1,016$ à 100°C). La dissociation du complexe en phase vapeur, 60 %, est moins élevé que dans l'échange précédent (83 %) mais cet inconvénient est largement compensé par le fait que l'on peut opérer à des pressions de vapeur 10 fois supérieures à celles utilisées pour l'échange BF_3 - $(C_2H_5)_2O$.

Une installation pilote [71] produisait en 1957 trois tonnes annuelles de bore enrichi à plus de 95 % en bore-10.

Echange BF_3 - BF_3. Anisole [62, 64]

Ses caractéristiques sont les suivantes :

Le facteur de séparation isotopique élémentaire α a une valeur importante $\alpha = 1,032$ à 25° [64]

- Le reflux est assuré par une simple dissociation thermique du complexe suivant la réaction

$$CH_3\text{-}O\text{-}C_6H_5, BF_3 \rightleftharpoons BF_3 + CH_3\text{-}O\text{-}C_6H_5$$

et cette dissociation est totale à 155°.

- Il a été possible de réduire la décomposition du complexe BF_3. Anisole à 0,4 % par jour par élimination de toute trace d'humidité et d'impureté chimique.

- Le système peut fonctionner pratiquement sous la pression atmosphérique, ou même à une pression légèrement supérieure de manière à pouvoir mieux détecter les fuites du BF_3 qui fume à l'air.

Ce procédé a été retenu pour la construction de plusieurs usines pilotes en U. R. S. S. et aux U. S. A. en dépit des précautions qu'il exige, à cause de la valeur élevée de son facteur d'enrichissement élémentaire et de la possibilité d'opérer sous la pression atmosphérique.

Les réalisations semi-industrielles de séparation isotopique du bore par échange chimique que nous venons de citer présentent l'inconvénient d'utiliser le trifluorure de bore, matériau coûteux et extrêmement corrosif. Pour éviter la destruction rapide de l'appareillage, un grand soin doit être apporté à la pureté chimique des corps utilisés, et à l'élimination rapide et continue des impuretés et produits de décomposition. D'autre part, ces procédés entraînent la perte de quantités importantes de bore appauvries en bore-10 sous forme de fluorure qu'il n'est pas rentable de retransformer en acide borique.

Pour ces diverses raisons, il nous a paru intéressant de rechercher l'existence d'effets isotopiques dans d'autres réactions d'échange chimique, et nous avons abordé le problème en considérant plus spécialement les réactions d'échange entre les composés volatils, simples à obtenir, tels que les esters de l'acide borique et certains sels boriques.

Dans ce travail, nous nous sommes attachés à mettre au point une méthode d'analyse de traces de bore par dilution isotopique au spectromètre de masse. Pour la rendre applicable, nous avons dû reprendre l'étude de l'analyse isotopique du bore et mettre au point une technique d'analyse de cet élément à la fois simple et sensible même dans le cas d'échantillons impurs.

Au cours de ces recherches, une étude approfondie des transformations chimiques nécessaires à l'analyse a mis en évidence l'existence d'un effet de séparation isotopique résultant de l'échange des atomes de bore entre borate de méthyle et borate alcalin. Cet effet a été étudié systématiquement en vue de la mise au point d'une nouvelle méthode de séparation isotopique du bore évitant les inconvénients rencontrés par les méthodes classiques utilisant du trifluorure de bore. Cet effet d'enrichissement a été retrouvé dans l'échange entre borate de méthyle et sel borique de diéthylammonium.

Pour démontrer la validité des échanges isotopiques choisis, nous avons mis au point, dans chaque cas, un dispositif expérimental destiné à multiplier l'effet isotopique élémentaire α.

Dans la dernière partie de notre exposé, nous indiquons le principe de réalisation d'une unité de séparation isotopique utilisant l'échange borate de méthyle-borate de sodium.

CHAPITRE II

ANALYSE ISOTOPIQUE DU BORE

Il résulte de l'exposé précédent que l'analyse de traces de bore par des méthodes chimiques ou physiques est un problème délicat, et que les moyens mis en oeuvre, en particulier dans l'analyse au spectromètre de masse à étincelle ne sont justifiés que si l'on désire doser simultanément un grand nombre d'éléments.

Pour doser le bore, notre choix s'est porté sur la méthode de dilution isotopique au spectromètre de masse mais l'application de ce procédé est compliquée par la difficulté d'effectuer des mesures précises de rapports isotopiques à partir d'échantillons de bore impurs provenant du traitement chimique.

Dans ce travail, la seule méthode d'analyse isotopique utilisable avec des quantités de matière de l'ordre du microgramme est celle utilisant le phénomène d'émission thermoionique obtenu par un dépôt de borax sur le filament de la source d'ion.

Toutefois, cette méthode est très délicate à mettre en oeuvre dans le cas où le borax contient des impuretés, en particulier des alcalins : le faisceau ionique est alors instable et de courte durée, parfois même le faisceau d'ions $BO_2Na_2^+$ n'apparaît pas du tout. C'est ce phénomène que nous avons rencontré dans une étude préliminaire [44] au cours de laquelle nous avions tenté de doser des traces de bore par dilution isotopique dans divers réactifs et dans quelques aciers doux. En effet, dans nos expériences nous avons constaté que l'analyse isotopique d'échantillons d'acide borique provenant de diverses expériences ayant nécessité un traitement chimique (extraction du bore d'un alliage) était pratiquement impossible.

Nous nous sommes donc proposés d'étudier les facteurs intervenant dans l'émission thermoionique de $BO_2Na_2^+$ de façon à pouvoir obtenir un faisceau aussi intense et stable que possible, à partir d'échantillons contenant moins de 1 µg de bore.

I - ETUDE DE L'EMISSION THERMOIONIQUE

Les expériences ont été effectuées parallèlement sur deux spectromètres de masse. L'un est un spectromètre de masse Atlas-Werke modèle CH3 équipé d'une source à émission thermoionique à simple filament. L'autre appareil utilisé a été construit au laboratoire. Il s'agit d'un spectromètre de masse à déviation constante de 60°. La source, équipée d'une fente de sortie de 2/10 mm,

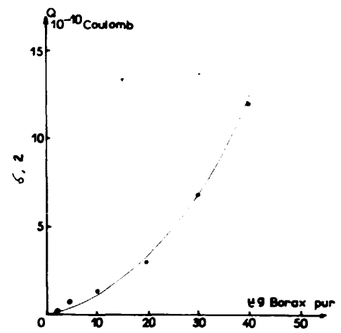
est à simple filament. Le balayage est assuré par une variation périodique du champ magnétique. Dans les deux cas le détecteur est un amplificateur à courant continu de modèle courant permettant de mesurer des courants d'ions de 10^{-11} à 10^{-13} Ampère.

Afin de rechercher les conditions les plus favorables à l'émission thermoionique, nous avons étudié d'abord l'émission de $BO_2Na_2^+$ à partir d'échantillons de borax pur. Puis nous avons examiné l'influence de diverses impuretés additionnées aux solutions de borax initiales.

Emissivité du borax pur

A l'aide d'une solution dosée de $B_4O_7Na_2$ de concentration 10 mg/cm3, nous avons réalisé, dans une première série d'expériences, des sources ioniques sur filament de tungstène préalablement oxydé et contenant des quantités croissantes de borax. Ces sources ont été analysées au spectromètre de masse et l'analyse a été poursuivie jusqu'à décroissance complète du faisceau ionique par épuisement du dépôt émissif. Le spectromètre de masse étant réglé en permanence sur le pic de masse 89, on a enregistré l'évolution de l'émission tout au long de l'expérience. L'aire limitée par la courbe ainsi obtenue est proportionnelle au produit de l'intensité du faisceau ionique par le temps d'émission, c'est-à-dire à la charge électrique totale transportée par le faisceau.

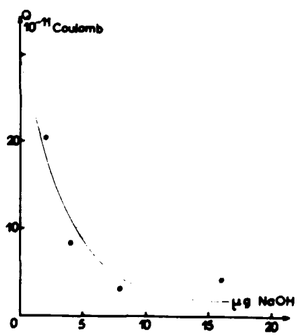
Les résultats des diverses mesures sont résumés par la courbe. II qui représente la variation de la charge recueillie en fonction de la quantité de borax de la source. On constate qu'il existe une relation sensiblement linéaire entre ces deux grandeurs, pour des quantités de borax comprises entre 0 et 20 µg. Ainsi, pour un échantillon contenant 1 µg de bore, la quantité d'électricité recueillie sur le collecteur pendant 70 mn était de $1,8 - 10^{-10}$ Cb., et pendant 30 mn le faisceau ionique a présenté une intensité stable de $0,5 - 10^{-13}$ A.



Analyse du borax impur

Dans une deuxième série de mesures, on a analysé des sources contenant une quantité donnée de borax - soit 20 µg - additionnée de quantités croissantes de soude. Comme précédemment, on a déterminé dans chaque cas la charge totale recueillie au collecteur du spectromètre de masse.

La figure III représente la courbe obtenue à partir de ces résultats. Elle montre que l'intensité d'émission décroît très rapidement lorsque la quantité de soude présente augmente ; et elle devient sensiblement nulle dès que le rapport $\frac{\text{Borax, } 10H_2O}{\text{Soude}}$ atteint la valeur de 1. Des résultats analogues ont



été observés au cours d'autres essais avec le lithium et le potassium et ont permis de généraliser le phénomène pour les alcalins.

Les résultats de ces expériences indiquent que le rendement de l'émission de $BO_2Na_2^+$ est acceptable si l'on dépose sur le filament, du borax de formule $B_4O_7Na_2$. Si le composé chimique de bore est plus riche en soude que le borax, le rendement décroît très rapidement.

Or, d'une manière générale, le rendement d'émission thermoionique est d'autant plus élevé que la température du filament est plus élevée. Les conditions sont donc assez favorables dans le cas de l'utilisation du borax, qui peut être porté à une température supérieure à 900°C sans évaporation notable. Par contre, si le produit utilisé contient un excès de NaOH, il se forme le métaborate BO_2Na dont la volatilisation, déjà notable à l'air à 1230°C [78], pourrait être extrêmement rapide à la pression de 10^{-6} mm de Hg régnant dans le spectromètre de masse.

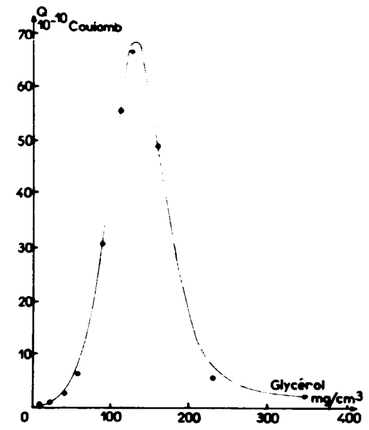
Amélioration de l'émissivité des sources

Cette inhibition de l'émissivité du bore par la présence d'un léger excès de NaOH est extrêmement gênante lorsqu'il s'agit d'analyser des échantillons d'acide borique neutralisé par la soude. De plus, elle rend absolument impossible l'analyse isotopique du bore provenant de la saponification du borate de méthyle, opération où la présence d'un excès de soude est indispensable.

Nous avons alors cherché à remédier à cet inconvénient en additionnant au produit à analyser un autre composé qui compenserait l'influence inhibitrice de NaOH. Après divers essais, il a été constaté que la présence dans les mélanges borax + NaOH de composés organiques, tels que la glycérine, accroissait considérablement l'émission de la source d'ions, et permettait d'obtenir un faisceau bien plus intense qu'avec le borax pur. Grâce à de telles additions il devient possible d'analyser des échantillons contenant par exemple 0, 2 µg de bore, en présence d'un excès de NaOH. Ce résultat conduit à penser que la présence de ces substances organiques joue un rôle important dans le mécanisme de l'émission thermoionique du $BO_2Na_2^+$. Une étude systématique a alors été effectuée afin de déterminer la composition optimum du mélange B_2O_3, NaOH, glycérol, en vue de l'obtention d'un faisceau aussi intense que possible.

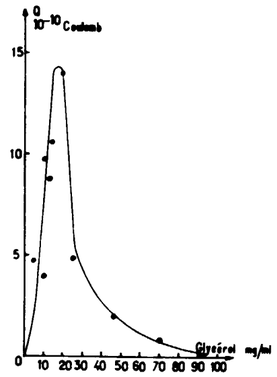
Influence de la teneur en glycérol d'un mélange $B_4O_7Na_2$ + NaOH

Des sources ont été préparées en déposant sur le filament environ 0,002 cm3 d'une solution contenant 10 mg de $B_4O_7Na_2$, 10 H_2O et 50 mg de NaOH par cm3 et additionnée de quantités croissantes de glycérol allant de 0 à 380 mg par cm3. Les intensités émises par ces sources ont été intégrées dans le temps suivant la méthode déjà décrite, et les résultats ont été portés sur la figure IV. La courbe obtenue révèle l'existence d'un maximum remarquable lorsque le rapport molaire glycérol/soude est voisin de 1. L'intensité de l'émission pour cette composition optimum est environ 40 fois plus importante que celle obtenue dans les meilleures conditions avec le borax pur (voir fig. II), et ceci malgré la présence d'une forte quantité relative d'alcalins dans la source, ce qui confirme le rôle joué par la glycérine dans l'expérience.



Les mêmes mesures, refaites à l'aide de sources contenant 5 fois moins de matière, ont conduit à une courbe similaire à la courbe n° IV (fig. V) et ont permis d'évaluer la sensibilité de détection du bore par spectrométrie de masse pour une composition convenable de la source. C'est ainsi qu'on peut espérer détecter, dans de bonnes conditions, des quantités de bore de l'ordre de 0, 2 à 0, 3µg.

L'expérience a été ensuite reprise en ajoutant des quantités de glycérol croissantes à une solution contenant aussi 10 mg de borax par cm3 et 100 mg de NaOH par cm3, soit le double de la teneur précédente. Les résultats expérimentaux confirment l'existence d'un maximum pour un rapport molaire glycérol/soude = 1. L'intensité maximum d'émission reste identique à ce qu'elle était dans l'expérience précédente pour une même quantité de borax, et l'augmentation de la teneur en NaOH se traduit par une simple translation de la courbe.



Par contre, des essais complémentaires nous ont montré que l'addition de glycérol à du borax pur ne modifiait pas sensiblement les valeurs des intensités intégrées d'émission. Il faut donc attribuer l'accroissement considérable de l'émissivité du bore à l'intervention conjuguée de la glycérine et de l'excédent de NaOH.

Essais d'utilisation d'autres composés alcooliques

D'autres séries d'expériences ont été effectuées en déposant sur le filament de la source d'ions 1, 2 µg de bore sous forme de borax et 20 µg de NaOH additionnés de quantités croissantes de mannitol variant de 0 à 240 µg. L'intensité des ions $BO_2Na_2^+$ a de nouveau été intégrée en fonction

du temps ; et là encore un phénomène analogue à celui obtenu avec la glycérine a été observé ; en effet, un maximum de l'émissivité apparaît lorsque le rapport molaire de mannitol/NaOH total est voisin de $\frac{1}{3}$.

Dans ce dernier cas, l'intensité du courant ionique correspondant à la composition optimum est environ le quadruple de celle obtenue dans le cas du glycérol. C'est pourquoi, dans la suite de nos expériences, nous avons utilisé le mélange mannitol-soude pour l'analyse isotopique de nos échantillons d'acide borique.

Discussion des résultats

Dans un travail récent [74] Pancenkov et Kolčin ont montré que lors de l'émission thermoionique, les phénomènes d'oxydo-réduction entre le support métallique et l'émetteur jouaient un rôle prépondérant. Dans le cas particulier de l'émission d'ions $BO_2Na_2^+$ à partir de borax, l'intensité de l'émission augmente suivant qu'on utilise un filament de platine (émission inexistante), de nickel, de tantale (émission instable) ou comme dans nos expériences un filament de tungstène ou de nichrome.

Ainsi, le courant ionique serait fonction des propriétés réductrices du métal qui compose le filament, et augmenterait avec celui-ci.

Pour mettre en évidence, le rôle d'une réaction de réduction qui se produirait lors de l'émission thermoionique, Pancenkov [75] et coll. ont étudié le pouvoir émissif d'un dépôt de borax mélangé intimement à du magnésium pulvérulent. Ils ont constaté une émission notable d'ions $BO_2Na_2^+$. Ils en ont déduit que la formation de l'ion $BO_2Na_2^+$ était due à la réduction du borax avec formation du radical intermédiaire BO. La proportion de ce radical varierait en fonction de la proportion du réducteur. Ces auteurs n'ont pas procédé à une étude systématique de l'influence de la nature du réducteur ni de la proportion de ce réducteur par rapport au borax.

Toutefois, cette hypothèse ne permet pas, à elle seule, d'expliquer les résultats que nous avons obtenus. En effet, à 900°C température de l'émission, le mannitol et le glycérol donnent naissance à un dépôt de carbone pulvérulent qui, en tant que réducteur, devrait exalter l'émission ; or, nous avons constaté que leur addition à du borax pur ne modifiait pas sensiblement les valeurs de l'intensité d'émission intégrée. L'exaltation de l'émission doit donc être attribuée à un processus plus complexe que nous avons tenté d'interpréter, bien que les renseignements apportés par nos expériences soient seulement qualitatifs et que d'une manière générale le mécanisme de l'émission thermoionique soit lui-même très mal connu.

Etant donné que l'ion émis, $BO_2Na_2^+$, contient deux atomes de sodium pour un atome de bore, on pourrait penser que la présence d'un excès de NaOH serait favorable à un accroissement du rendement de l'émission. Contrairement à ces prévisions, nos expériences ont montré que la présence d'un excès de soude seule empêche l'apparition des ions par suite de la formation de borates riches en alcalins plus volatils que les composés à forte teneur en acide borique. Nous pensons donc que l'addition d'alcools intervient en premier lieu pour neutraliser l'excèdent de NaOH et empêche ainsi la formation de métaborates. Ensuite, au cours du chauffage du filament dans le spectromètre de masse, ces alcoolates se décomposent avec formation d'un résidu charbonneux,

visible d'ailleurs à la fin de l'expérience. Ce dépôt de carbone homogène favoriserait alors les réactions de réduction de l'acide borique en vue de la formation d'oxydes inférieurs conduisant à l'ion $BO_2Na_2^+$.

Ces résultats, bien qu'insuffisants pour une étude théorique approfondie du phénomène d'émission thermoionique du bore, nous ont permis de mettre au point une technique d'analyse du bore par spectrométrie de masse. Cette technique, simple à mettre en oeuvre, nous a permis d'abaisser considérablement le seuil de détection du bore, et s'est révélée très utile pour le dosage de cet élément à l'état de traces. Aussi, pour mesurer l'abondance isotopique du bore sous forme d'acide borique, on prépare une solution à environ 10 mg/ml de $B(OH)_3$ à laquelle on ajoute un volume identique d'une solution contenant 10 mg de soude et 36 mg de mannitol par ml. Une goutte de ce mélange est déposée sur le filament de la source d'ions constituée par un ruban de nichrome de 0,7 mm de large et 0,05 mm d'épaisseur. Une telle source permet d'obtenir au collecteur un faisceau d'une intensité supérieure à 10^{-12} A, stable pendant plusieurs heures.

II - APPLICATION AU DOSAGE DE TRACES

L'exaltation de l'émission du borax par l'addition d'un mélange dosé mannitol + soude observé précédemment a pour conséquence une amélioration de la sensibilité de détection du bore. Il devient possible en effet de procéder à l'analyse isotopique du bore avec des quantités de matière inférieures au microgramme.

Nous avons donc appliqué la méthode d'analyse précédente au dosage de traces, après avoir adapté le traitement chimique d'extraction du bore aux exigences de l'analyse isotopique.

Calcul de la teneur en bore

La méthode de dosage du bore par dilution isotopique consiste à mélanger une masse connue de traceur enrichi en bore-10 à une masse connue d'échantillon. La composition isotopique du mélange est intermédiaire entre celle de l'échantillon et celle du traceur. Ces compositions isotopiques sont déterminées au spectromètre de masse.

Rappelons que si :

- m_e et m_t représentent les masses des prélèvements d'échantillon et de traceur.
- R_e, R_t et R_m les rapports isotopiques $^{11}B/^{10}B$ de l'échantillon, du traceur et du mélange, la concentration pondérale C_e de l'échantillon est donnée par :

$$C_e = K \frac{m_t}{m_e} \frac{R_t - R_m}{R_m - R_e}$$

où $$K = C_t \frac{11 + 10\,R_e}{11 + 10\,R_t}$$

C_t représentant la concentration pondérale en bore du traceur.

K est une constante si l'on utilise le même traceur et si les échantillons à doser ont même composition isotopique initiale, en particulier si le bore présent comme impureté a la composition

isotopique naturelle.

Traitement chimique

L'échantillon est d'abord dissous en présence du traceur par un acide approprié qui transforme le bore en acide borique. L'indicateur isotopique ajouté est une solution dosée d'acide borique contenant exactement 1 µg de bore enrichi à 96 % de bore-10 par ml. Après addition d'alcool méthylique à la solution d'attaque, l'acide borique total est extrait sous forme de borate de méthyle. Le distillat, constitué essentiellement d'alcool méthylique contenant des traces de $B(OCH_3)_3$ est saponifié, puis évaporé à sec en présence d'un mélange de mannitol et de soude dans les proportions correspondant à l'optimum de l'émission ionique.

Toutefois, nos expériences préliminaires ont montré que si le distillat méthylique contient des traces d'acidité minérale, l'émission des ions $BO_2Na_2^+$ à partir du borax disparaît. Il est donc nécessaire d'éviter tout entraînement de vapeurs acides. Les acides nitrique et chlorhydrique ont été éliminés ainsi que l'acide sulfurique, dont la volatilité est très faible (Te = 330°C) en comparaison de celle du borate de méthyle (Te = 65°C), mais qui forme avec l'alcool méthylique du sulfate de méthyle encore trop volatil (Te = 188°). Nos essais ont montré que seule l'attaque par l'acide phosphorique permettait une analyse ultérieure au spectromètre de masse satisfaisante. Pour rendre possible l'analyse quantitative, la solution d'attaque doit donc contenir uniquement de l'acide phosphorique. Nous devons donc distinguer deux méthodes suivant que la substance à analyser est attaquable ou non dans l'acide phosphorique.

- La substance est attaquable par l'acide phosphorique : c'est le cas du fer et des aciers doux pour lesquels le traitement chimique ne présente pas de difficulté [44]. L'attaque acide de l'échantillon additionné d'une quantité connue de traceur se fait dans un récipient de platine. De l'alcool méthylique est ajouté à la solution qui est distillée dans un ballon de silice. Le distillat, parfaitement neutre, est recueilli dans un bécher de platine, saponifié par un mélange de soude et de mannitol, puis évaporé à sec. Le résidu est repris par 2 ou 3 µl d'eau tridistillée et déposé sur le filament de la source à émission thermoionique.

Dans le tableau IV sont reportés les rendements d'extraction du bore en fonction du volume du distillat correspondant à nos conditions expérimentales.

Solution initiale	30 ml - CH_3OH 10 ml - PO_4H_3 (à 85 %) 2 ml de traceur à 1 µg de B/ml.		
Volume du distillat en ml	2,5	5	10
Rendement en %	33	56	71

Tableau IV

Les réactifs ont été systématiquement purifiés pour réduire la contamination de l'essai à blanc. Après traitement, leur teneur en bore a été abaissée aux valeurs suivantes :

Substance	µg B /ml
H_2O tridistillée	$8\ 10^{-4}$
CH_3OH R. P. Prolabo distillé en présence de soude	$8\ 10^{-3}$
CH_3OH distillé en présence de soude + glycérol	$3\ 10^{-3}$
CH_3OH bidistillé en présence de soude + glycérol	$3\ 10^{-3}$
PO_4H_3 R. P. Prolabo à 85 %	5 à $8\ 10^{-2}$
PO_4H_3 purifié par extraction du borate de méthyle	1 à $2\ 10^{-2}$
PO_4H_3 (hydrate cristallisé)	3 à $4\ 10^{-2}$ ppm

Tableau V

Contamination des réactifs utilisés

L'acide phosphorique, constamment utilisé dans nos expériences, peut être purifié en extrayant le bore qu'il contient en présence d'alcool méthylique suivant la méthode préconisée par Bush [76]. Cette méthode longue et fastidieuse conduit à une dégradation assez rapide de l'état de surface du récipient de silice dans lequel a lieu la distillation de la solution méthanolique d'acide phosphorique. Dans la plupart de nos essais, nous avons préféré utiliser une solution aqueuse de l'hydrate 2 PO_4H_3. H_2O dans lequel la contamination en bore est acceptable (3 à $4\ 10^{-2}$ ppm).

En dépit de l'addition de la solution de saponification au distillat de borate de méthyle, les pertes de bore au cours de l'évaporation à sec restent importantes : elles sont voisines de 80 % quand le distillat est saponifié par une solution contenant 37,5 µg de NaOH et 137,5 µg de mannitol. Mais le rendement est très amélioré et atteint 98 % du bore total quand on ajoute de l'ammoniaque (15 % en volume) à la solution soude + mannitol ; cette base étant volatile, s'élimine pendant l'évaporation à sec et ne perturbe pas l'émission thermoionique du bore.

- La substance n'est pas attaquée par l'acide phosphorique : Nous avons vu précédemment que si l'acide utilisé présente une volatilité même très faible, l'analyse ultérieure par spectrométrie de masse était impossible. Il est donc nécessaire de transformer la solution d'attaque de l'échantillon obtenue à l'aide d'autres acides, en une solution exclusivement phosphorique.

Le principe de l'attaque est le suivant : on ajoute de l'acide phosphorique à l'acide volatil. Après dissolution de l'échantillon le mélange est évaporé jusqu'à élimination totale de l'acide volatil.

On doit souligner que la présence de PO_4H_3 réduit les pertes de bore pendant cette opération.

Cette méthode donne d'excellents résultats, en particulier avec l'acide fluorhydrique qui dissout des composés très difficilement attaquables. Elle a été utilisée pour doser le bore dans la zircone et la silice. L'échantillon est d'abord attaqué par un mélange de HF et de PO_4H_3 dans un bécher de platine. Puis on procède à l'élimination lente de l'acide fluorhydrique par évaporation. Les pertes de bore sont réduites à 10 % en présence d'acide phosphorique alors que l'évaporation de solutions fluorhydriques de bore entraînait une perte de 80 % du bore initial par formation de BF_3.

Cette méthode a permis, en particulier, le dosage des teneurs en bore d'échantillons de silice et de zircone. Sa sensibilité est limitée par la pureté de l'acide fluorhydrique que nous avons dû déterminer au préalable.

Substance	Teneur en Bore
- HF Merk	$1,3 \pm 0,5\ 10^{-2}$ µg B/ml
- Silice transparente Quartz et Silice	$6 \pm 1,5\ 10^{-1}$ µg de B/g de silice
- Essai à blanc correspondant	$2,4\ 10^{-1}$ µg

Tableau VI

Discussion des causes d'erreur

La validité des résultats obtenus par dilution isotopique suppose que plusieurs conditions sont réalisées :

a) La concentration pondérale du traceur doit être parfaitement connue.

b) La totalité de la masse de bore naturel que contient l'échantillon ainsi que celle du traceur doivent participer à la dilution isotopique.

c) Il ne doit pas y avoir de modification de la composition isotopique du bore au cours des différentes opérations.

Si toutes ces conditions sont réalisées, la précision de la méthode n'est limitée que par celle des analyses isotopiques, et sa sensibilité n'est fonction que de la teneur en bore de l'essai à blanc.

- La concentration pondérale du traceur est déterminée par double dilution isotopique : on mesure le rapport isotopique d'une solution de traceur contenant 1 µg de bore enrichi à 96 % de ^{10}B. On mélange en proportions égales la solution précédente à une solution d'acide borique naturel dont la teneur en bore a été mesurée avec précision par gravimètrie et titrimètrie. Le rapport isotopique du mélange est mesuré, et on en déduit la composition pondérale du traceur. La cause d'erreur la plus importante ne provient pas de la précision des rapports isotopiques (1 %) mais du dosage pondéral de la solution de bore naturel. Le dosage pondéral du traceur entraîne une erreur systématique de l'ordre de 2 %.

Pour que le bore contenu dans l'échantillon participe en totalité à la dilution isotopique il doit être dans le même état chimique que celui du traceur c'est-à-dire à l'état d'acide borique.

Nous nous sommes assurés que nos conditions d'attaque ne donnaient pas naissance à des composés du bore autres que l'acide borique.

- Enfin, nous avons examiné les différentes étapes du traitement chimique qui pourraient entraîner une séparation isotopique du bore : Un fractionnement isotopique peut avoir lieu pendant la distillation de l'éther méthylborique, puis au cours de l'évaporation à sec de ce distillat.

Ainsi, nous avons mesuré l'effet de séparation isotopique de distillation du borate de méthyle : cet effet ne dépasse guère 1 à 3 ‰ car l'efficacité de la colonne Vigreux de notre appareil à distiller est suffisamment réduite pour n'entraîner aucun fractionnement isotopique sensible au cours de cette étape du traitement chimique.

Par ailleurs, pendant l'évaporation à sec, le borate de méthyle se trouve en présence de soude et de mannitol en quantités trop faibles pour le saponifier totalement (comme l'ont montré nos études de rendement d'évaporation). Donc une partie seulement du borate de méthyle est transformée en borate de sodium non volatil et l'autre partie distille en entraînant une perte dans le rendement. Cette perte de bore, qui peut atteindre 30 % abaisse la sensibilité du dosage, de plus nous avons observé qu'elle s'accompagne d'un effet isotopique par échange chimique entre le borate de sodium non volatil et le borate de méthyle.

Cet effet est suffisamment important pour que l'on puisse envisager, comme nous le verrons au chapitre suivant, son utilisation pour la séparation des isotopes. Il était donc nécessaire d'éliminer la cause d'erreur qu'il entraîne, et nous y sommes parvenus en rendant totale la saponification du borate de méthyle par addition d'ammoniaque.

Compte tenu de toutes ces précautions, nous avons trouvé une reproductibilité de 10 à 20 % dans le domaine du 1/10 de microgramme de bore auquel nous nous sommes plus particulièrement intéressés ; la principale cause d'incertitude étant la contamination aléatoire de l'essai à blanc par des réactifs chimiques. Néanmoins, cette méthode permet le dosage de bore dans des métaux et alliages à usage nucléaire [44].

La conclusion de cette étude sur l'émission thermoionique et son application au dosage de traces est qu'il devient possible d'une part, de procéder à l'analyse isotopique à partir d'échantillons contenant 0,2 µg de bore seulement, et d'autre part de doser le bore dans des métaux et alliages à usage nucléaire. En particulier, Nief et Chenouard ont appliqué notre méthode à l'étude des variations de composition isotopique du bore dans un alliage uranium-bore irradié dans un canal de réacteur nucléaire [9]. Ils ont, en outre, utilisé notre méthode de dilution isotopique pour mettre au point une technique de microanalyse de barreaux d'uranium ayant des teneurs de 10 à 100 ppm de bore.

CHAPITRE III

EFFET ISOTOPIQUE D'ECHANGE ENTRE LE BORATE DE METHYLE ET UN BORATE ALCALIN

La distillation du borate de méthyle en présence d'un borate alcalin donne lieu, comme nous l'avons mentionné, à un fractionnement isotopique important. La phase vapeur s'enrichit en ^{11}B tandis que la phase liquide s'enrichit en ^{10}B. Le processus d'enrichissement ne provient pas d'un simple effet de distillation du borate de méthyle, cet effet étant voisin de quelques ‰ d'après Kirshenbaum [55], et nous avons vérifié que dans nos conditions expérimentales ce fractionnement n'est pas mesurable.

La séparation observée doit donc être attribuée à un processus d'échange du bore entre deux formes chimiques : le borate de méthyle gazeux et un sel borique en solution. Cette réaction d'échange nous a paru particulièrement intéressante à étudier par suite de son efficacité. De plus, elle met en jeu des corps de préparation chimique aisée, non toxiques et non corrosifs. Enfin, ce procédé de séparation isotopique par échange chimique n'utilise que des techniques bien connues de distillation et par conséquent on peut envisager son exploitation à grande échelle pour une production en continu des isotopes du bore.

I - MESURE DU FACTEUR DE SEPARATION ELEMENTAIRE

La réaction d'échange isotopique entre borate de méthyle et borate de sodium peut se schématiser sous la forme suivante :

$$\underset{\text{gaz}}{^{10}B(OCH_3)_3} + \underset{\text{liq.}}{^{11}BO_2^-Na^+} \rightleftharpoons \underset{\text{liq.}}{^{10}BO_2^-Na^+} + \underset{\text{gaz}}{^{11}B(OCH_3)_3}$$

où $BO_2^-Na^+$ représente symboliquement les espèces ioniques en solution.

La phase liquide s'enrichit en bore-10 comme dans presque tous les systèmes de séparation isotopique par échange chimique.

Le facteur de séparation isotopique élémentaire α est défini par

$$\alpha = \frac{^{11}B/^{10}B \text{ en phase vapeur}}{^{11}B/^{10}B \text{ en phase liquide}}$$

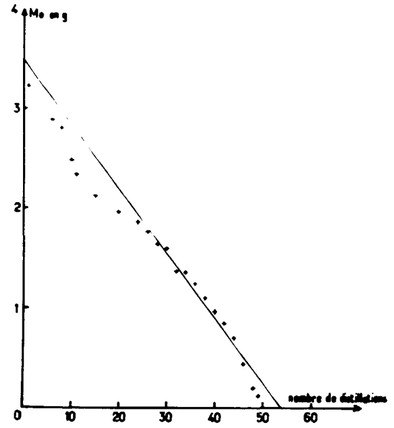
la différence $\varepsilon = \alpha - 1$ est appelé le facteur d'enrichissement.

Conditions expérimentales

Pour mesurer la valeur de α à la pression atmosphérique, nous avons opéré de la manière suivante : à partir d'une solution méthanolique initiale d'acide borique en présence de soude, nous avons effectué plusieurs distillations successives en acidifiant progressivement la solution afin d'obtenir des fractions de borate de méthyle contenant approximativement la même quantité de bore.

De cette manière, on obtient une relation simple entre le rapport $^{11}B/^{10}B$ de la solution résiduelle et la quantité de bore distillée (Formule de Rayleigh [77]).

Pratiquement on dissout dans 350 ml de méthanol, 3,5 g d'acide borique et 2 grammes de soude.

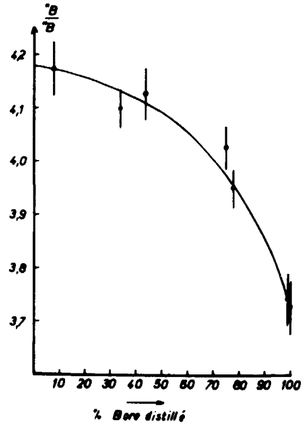


Le borate de méthyle formé est distillé en maintenant constant le volume de méthanol et en opérant à acidité constante par addition ménagée et continue d'acide phosphorique. On recueille des fractions de distillation de volume déterminé et on mesure la quantité de borate de méthyle qu'elles contiennent jusqu'à épuisement de la quantité initiale d'acide borique. Dans ces conditions expérimentales, le rapport $\frac{\text{acide borique distillé}}{\text{acide borique initial}}$ reste sensiblement constant comme le prouve la figure VI.

Sur la figure VII, on a représenté la variation du rapport isotopique

$$\frac{^{11}B}{^{10}B} = R$$

de la fraction distillée en fonction du pourcentage de bore éliminé par distillation. La courbe obtenue met en évidence une variation notable de R qui passe de 4,18 à 3,72. L'étude des courbes VI et VII nous permet de calculer la valeur de α.



Détail du calcul

Afin d'atteindre la valeur du facteur de séparation $\alpha = 1 + \epsilon$ à partir de la courbe expérimentale VII nous avons cherché à calculer théoriquement les variations du rapport $^{10}B/^{11}B$ en fonction du nombre de fractions distillées.

Soit M_o la masse d'acide borique initiale

ΔM la masse d'acide borique distillée dans chacune des fractions.

Le nombre total des fractions obtenues N est tel que $N\Delta M = M_o$.

Soit $R_o = {}^{11}B/{}^{10}B$ initial

$R_d = {}^{11}B/{}^{10}B$ dans le distillat

$R_r = {}^{11}B/{}^{10}B$ dans le résidu et posons $\epsilon = \alpha - 1$

Nous obtenons les relations bien connues [79] relatives à une première distillation

$$\text{I} \quad \begin{cases} R_{r_1} = R_o \left(1 - \epsilon \frac{\Delta M}{M_o}\right) \\ R_{d_1} = R_o \left(1 + \epsilon \frac{M_o - \Delta M}{M_o}\right) \end{cases}$$

dans une deuxième opération, nous avons distillé de nouveau une quantité ΔM d'acide borique, R_o est remplacé par R_{r_1} et M_o par $M_1 = M_o - \Delta M$.

$$\text{II} \quad \begin{cases} R_{r_2} = R_{r_1} \left(1 - \epsilon \frac{\Delta M}{M_1}\right) \\ R_{d_2} = R_{r_1} \left(1 + \epsilon \frac{M_1 - \Delta M}{M_1}\right) \end{cases}$$

et pour la distillation d'ordre n.

$$\text{III} \quad \begin{cases} R_{r_n} = R_{r_{n-1}} \left(1 - \epsilon \frac{\Delta M}{M_{n-1}}\right) \\ R_{d_n} = R_{r_{n-1}} \left(1 + \epsilon \frac{M_{n-1} - \Delta M}{M_{n-1}}\right) \end{cases}$$

en exprimant R_{r_n} par rapport à $R_{r_{n-1}}$ en fonction des accroissements de masse infinitésimaux.

$$\frac{dR_r}{R_r} = \epsilon \frac{dM}{M}$$

$$\left[\text{Log } R_r\right]_{R_o}^{R_{r_n}} = \epsilon \left[\text{Log } M\right]_{M_o}^{M_n}$$

$$\frac{R_{r_n}}{R_o} = \left(\frac{M_n}{M}\right)^{\epsilon}$$

qui est la formule bien connue de Rayleigh et l'expression de R_{d_n} devient :

$$R_{d_n} = R_o \left(\frac{M_{n-1}}{M_o}\right)^{\epsilon} \left(1 + \epsilon \frac{M_{n-1} - \Delta M}{M_{n-1}}\right)$$

La formule de Rayleigh donne une expression simple de ϵ en fonction du rapport isotopique du résidu : mais le rapport isotopique $^{11}B/^{10}B$ dans la fraction distillée a une expression plus complexe. Or, dans nos expériences, le rapport isotopique de la fraction distillée était mesuré avec plus de précision que celui de la fraction résiduelle (solution d'acide borique dans un mélange de soude, de méthanol et d'acide phosphorique, dont il aurait fallu extraire le bore au préalable). C'est pourquoi, nous avons préféré effectuer des distillations discontinues de quantités de bore constantes, et nous avons dû exprimer le rapport isotopique du distillat en fonction du nombre de distillations et de la quantité de bore distillée. En posant $\frac{\Delta M}{M_o} = q$, l'expression de R_{d_n} (éq. III) devient :

$$\text{IV} \qquad R_{d_n} = R_o \left[(1 - \epsilon q)\left(1 - \epsilon \frac{q}{1-q}\right) \ldots \left(1 - \frac{\epsilon q}{1-(n-1)\,q}\right)\right]\left(1 + \epsilon \frac{1-nq}{1-(n-1)\,q}\right)$$

étant donné que ϵ est de l'ordre de quelques %, on peut négliger dans l'expression précédente les termes en ϵ^2, et l'expression de R_{d_n} se simplifie :

$$\text{V} \qquad R_{d_n} = R_o \left[1 - \epsilon \left(q + \frac{q}{1-q} + \ldots \frac{q}{1-(n-1)\,q}\right) + \epsilon \frac{1-nq}{1-(n-1)\,q}\right]$$

Dans l'expérience effectuée pour déterminer α les conditions étaient les suivantes :

$$R_o = 4,04 \pm 0,03$$

chaque fraction distillée représentait environ 1,85 % du bore total, en sorte qu'il a fallu 54 distillations pour extraire la totalité du bore.

Les résultats expérimentaux montrant la variation du rapport isotopique en fonction du pourcentage de bore distillé sont portés sur le tableau VII dont la troisième colonne donne les valeurs de ϵ déduites de la formule V, pour différentes valeurs de n.

n	$\frac{\text{B distillé}}{\text{B initial}}$	R_{d_n}	ϵ en %
11	0, 20	4, 16	3, 75
17	0, 30	4, 13	3, 35
27	0, 50	4, 08	3, 56
43	0, 79	3, 96	3, 26
53	~ 0, 98	3, 71	2, 73

Tableau VII

La valeur moyenne adoptée pour le coefficient α est $\alpha = 1,033 \pm 0,003$. (Signalons qu'une expérience analogue effectuée dans le cas de l'échange isotopique borate d'éthyle, borate de sodium nous a conduit à la valeur $\alpha = 1,020 \pm 0,004$).

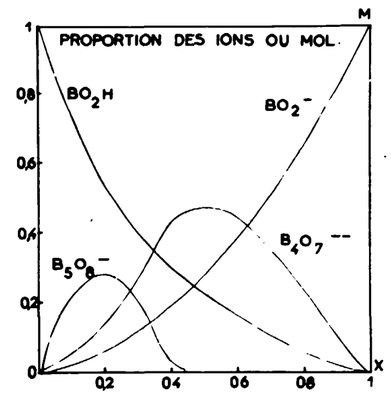
Cette valeur du facteur de séparation isotopique α, voisine de 1,03, est donc tout à fait comparable à celle de la réaction d'échange isotopique entre BF_3 et le complexe BF_3. Anisole. C'est pourquoi nous avons tenté de multiplier cet effet de séparation dans une colonne de distillation pour vérifier que la réaction d'échange borate de méthyle, borate de sodium est applicable - pratiquement - à l'enrichissement isotopique de quantités pondérables de bore. Auparavant, nous étudierons quelques aspects plus théoriques de la réaction d'échange isotopique entre $B(OCH_3)_3$ et $NaBO_2$.

II - ASPECT THEORIQUE DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE

Le premier problème qui se pose pour le calcul de la constante d'échange est la connaissance des structures moléculaires participant à la réaction. En ce qui concerne le borate de méthyle $B(OCH_3)_3$, on peut admettre que sa structure est bien connue. Par contre, la nature même des espèces moléculaires existant dans une solution hydro-méthanolique de borate de sodium est loin d'être élucidée. Même en milieu purement aqueux, le problème de la structure des borates a fait l'objet de nombreux travaux [80, 81, 82, 83], mais la complexité du sujet est telle que les résultats obtenus ne semblent pas devoir être considérés comme définitifs.

Essai d'identification de l'ion borique en solution hydrométhanolique

Pour servir de référence à notre étude nous avons adopté les conclusions de Madame Lourijsen-Teyssèdre [83] qui, à la suite de mesures physiques comportant la cryoscopie dans le sel de Glauber, le coefficient de partage, et la potentiométrie à diverses dilutions a proposé le diagramme reproduit sur la fig. VIII. Bien que les écritures des polyanions boriques soient encore contestées, ce diagramme a le mérite de préciser les domaines probables de répartition des différentes espèces présentes dans une solution aqueuse de "borate de sodium" en fonction du rapport x du nombre d'équivalent de NaOH par atome-gramme de bore.



Ce diagramme a été établi à la température ordinaire, pour une concentration en bore de 0, 25 M. Pour les solutions de concentration supérieure à 0, 25 M qui sont celles qui nous intéressent, on doit donc s'attendre à une proportion relative d'ions condensés encore plus grande que celle représentée sur la figure VIII. Il faut noter enfin que pour des valeurs de $x > 1$, il n'y aurait plus qu'une seule espèce chimique en solution qui correspondrait au métaborate $NaBO_2$.

Pour établir un parallèle entre la structure des solutions aqueuses et celle des solutions hydrométhanoliques, nous avons examiné le signal de résonance magnétique nucléaire du ^{11}B dans ces deux milieux pour des solutions M ou 2 M en bore, en faisant varier dans chaque cas le rapport $x = Na/B$ entre 0 et 2 ou 3.

Cette étude nous a été suggérée par le fait que les déplacements chimiques δ des composés du bore peuvent servir de constantes empiriques caractéristiques pour leur identification car les effets de solvants sont négligeables à 12,83 Mc [84].

Il faut noter toutefois que dans le cas du ^{11}B qui présente un moment quadrupolaire électrique, la largeur de la raie de résonance varie en fonction du champ électrique crée par les atomes les plus proches voisins du bore et dépend donc de la nature de l'ion dans lequel est engagé le bore. Dans ces conditions, l'identité de deux espèces chimiques suppose donc, à la fois l'égalité de leurs déplacements chimiques et l'égalité de leur largeur de raie.

Nos mesures ont été faites avec un spectromètre Varian type V. 4302-haute résolution - à une fréquence de 15,085 M Hz correspondant à un champ de 11,043 Kgauss. Les déplacements chimiques exprimés en ppm

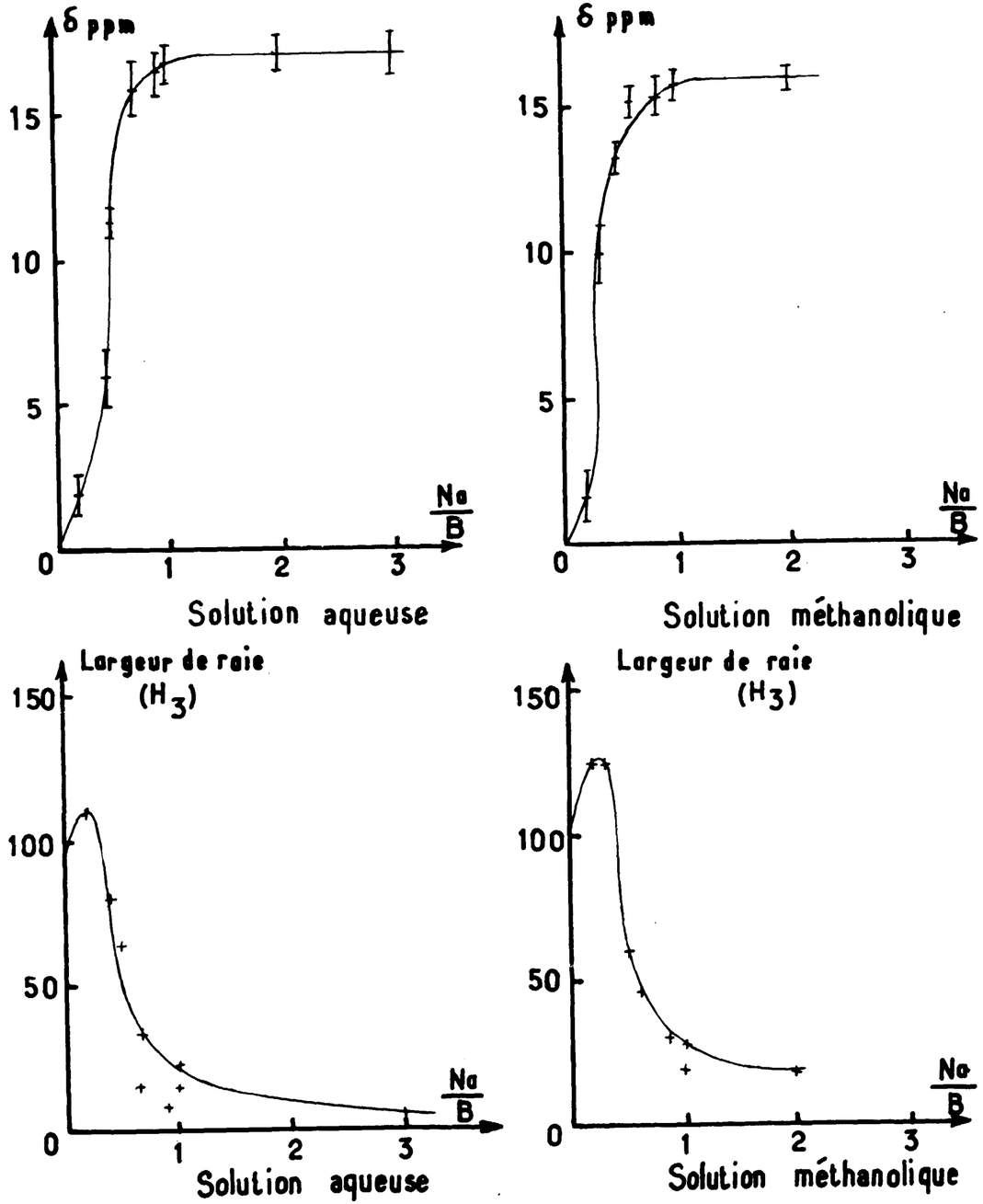
$$\delta = \frac{H_s - H_r}{H_r} \times 10^6$$

ont été mesurés par rapport au bore du $B(OCH_3)_3$ utilisé comme référence externe ; les spectres ont été étalonnés par rapport à cette même raie par la méthode des bandes latérales.

Les résultats sont résumés par les graphiques IX qui représentent les variations de δ en fonction de x dans les deux milieux étudiés ainsi que les variations approximatives correspondantes des largeurs de raies. En milieu aqueux les solutions correspondent à une concentration molaire d'acide borique ; les solutions hydroalcooliques ont une concentration environ 2 M dans de l'alcool méthylique à 10 % d'eau. Enfin, toutes les mesures ont été faites sur des solutions fraîchement préparées.

L'examen des courbes que nous avons obtenues confirme que, dans les deux cas, l'addition de NaOH au milieu ne conduit pas à la formation d'une seule espèce de borate. S'il en était ainsi, δ croîtrait linéairement lorsque x varie de 0 à 1. L'existence d'un palier confirme également que pour $x > 1$ il n'y a plus qu'un seul type d'ion métaborate présent caractérisé par un déplacement chimique de $17,0 \pm 0,5$ ppm en solution aqueuse et de $15,90 \pm 0,50$ ppm en solution méthanolique. Ces valeurs sont compatibles avec celle indiquée par Shapiro et coll. [84] pour $Na^+ BO_2^-$. La finesse des raies observées (surtout en milieu aqueux) et le fait que la raie de résonance tombe dans la région caractéristique du bore tétraédrique lié à 4 atomes d'oxygène suggère plutôt de considérer cet ion sous sa forme hydratée $NaBO_2$, $2 H_2O$ qui s'écrirait $NaB(OH)_4$.

Dans l'intervalle $O < x < 1$, les déplacements chimiques sont nettement plus importants en solution méthanolique qu'en solution aqueuse à composition égale ; l'écart par rapport à la linéarité devient positif dès que le rapport $\frac{Na}{B} = 0,2$. Or, les anions polyboriques tels que $B_4O_7^{--}$ ou $B_5O_8^-$ auraient d'après Shapiro et coll. [84] des glissements de fréquence respectivement égaux à 9,2 et 3,7 ppm donc nettement inférieurs à celui de l'ion métaborique ; la forme de la courbe semblerait donc indiquer que pour $x > 0,2$ la solution contient un excès d'ions BO_2^-. On peut penser, en effet que, par suite de l'hydratation relativement faible du milieu (10 % d'eau) et son alcalinité, l'acide borique libre, en équilibre avec le borate de méthyle ne correspondrait plus à la forme BO_3H_3 mais à BO_2H.



- Fig. 9 -

Ainsi, aux groupements BO_2^- du métaborate formé s'ajouteraient ceux de l'acide borique non neutralisé.

Ces résultats montrent que la réaction d'échange isotopique a donc lieu entre le borate de méthyle et l'ion métaborate BO_2^- présent en phase liquide et dont une fraction pourrait être hydratée sous forme $B(OH)_4^-$.

Remarque sur la cinétique de la réaction d'échange

Enfin, il est important de noter que dans tous les cas, nous n'avons observé qu'un seul pic de résonance : son déplacement chimique intermédiaire entre celui de $B(OCH_3)_3$ et $NaBO_2$ est fonction, comme nous l'avons vu, de la teneur en NaOH du mélange, et sa largeur à mi-hauteur décroît quand la teneur en NaOH augmente. La présence de cette raie unique traduit donc l'existence d'un échange rapide entre le bore du borate de méthyle et celui du borate de sodium formé. Dans le cas où la largeur de raie n'est pas trop importante, par exemple pour des valeurs de $x > 0,5$ on peut atteindre un ordre de grandeur de la limite supérieure du temps moyen 2τ que passe le noyau de bore sur chacun des sites entre lesquels il s'échange (ce temps étant supposé égal dans les deux sites). On sait en effet que τ est de l'ordre de $1/\delta$ ce qui pour $x = 0,6$ où δ est de l'ordre de 200 Hz conduit par exemple à

$$\tau = \frac{1}{200} \text{ sec.}$$

Dans l'intervalle $0 < x < 0,5$ où les raies observées sont très élargies, leur interprétation est plus délicate. L'élargissement peut, en effet, être dû soit à des effets de relaxation quadrupolaire, soit à un ralentissement de la vitesse d'échange, soit à l'existence de plusieurs étapes intermédiaires, ou, plus vraisemblablement à la combinaison de ces diverses causes. Il est d'ailleurs probable que dans tous les cas, l'échange entre BO_2^- et borate de méthyle s'effectue par un mécanisme complexe comportant plusieurs étapes successives que la RMN ne permet pas de préciser, et qui expliquerait que l'échange du bore puisse être rapide bien que les deux sites soient des composés à liaison covalente.

La vitesse d'échange déjà très rapide à la température ordinaire comme l'ont montré les spectres de RMN, se trouve encore accrue à la température de fonctionnement de la colonne qui est de l'ordre de 68°C. Ce résultat important montre que l'on peut accroître considérablement le débit de la colonne sans que les problèmes de cinétique d'échange ne viennent augmenter la hauteur de plateau théorique et diminuer par suite l'efficacité de la séparation isotopique.

Calcul théorique de la constante d'équilibre d'échange entre borate de méthyle et borate de soude [97]

Il est possible de prévoir théoriquement une valeur approchée de la constante de l'équilibre d'échange isotopique entre le borate de méthyle et le borate de soude. L'effet isotopique élémentaire observé est dû à ce qu'il n'y a pas équipartition des isotopes 10 et 11 du bore entre les deux espèces chimiques (ici borate de méthyle et borate de sodium). Ce phénomène provient des différences d'énergie libre entre des espèces chimiques quand on y effectue la substitution chimique.

Ces différences d'énergie libre sont dues aux modifications de fréquences de vibrations (et quelquefois des fréquences de rotation) des formes isotopiques (qui sont d'autant plus importantes que l'atome échangeable est plus léger). Le calcul de la constante d'équilibre de l'échange isotopique sera donc relié aux expressions des grandeurs thermodynamiques.

Considérons la réaction d'échange isotopique réversible très générale.

Eq. I $A_1 X + A_2 Y \rightleftharpoons A_1 Y + A_2 X$ où A_1 et A_2 sont les 2 isotopes.

La condition d'équilibre s'exprime par :

Eq. II $\Delta G = G \text{ produits} - G \text{ réactifs} = O$

En thermodynamique classique, l'énergie libre d'un mélange de molécules s'écrit en fonction du potentiel thermodynamique des constituants

$\mu_i = \mu_i^o + RT \text{ Log } P_i$ (P_i représente la pression partielle).

En sorte que la condition d'équilibre s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_o + RT \text{ Log } K = 0 \text{ d'où}$$

Eq. III $\text{Log } K = \frac{\Delta G_o}{RT}$ où le terme ΔG_o représente

$$\Delta G_o = (\Sigma n_i \mu_i^o)_{\text{produits}} - (\Sigma n_i \mu_i^o)_{\text{réactifs}}$$

Un calcul simple dans le cas des gaz parfaits, montre que l'énergie libre d'une molécule s'exprime à partir de la fonction de partition Q (qui dénombre tous les états énergétiques possibles que peut occuper cette molécule).

Eq. IV $G = - RT \log Q/N$ N étant le nombre total de molécules.

La combinaison des équations III et IV entraîne une expression simple de la constante K :

Eq. V $$K = \frac{Q_{A_1 Y}}{Q_{A_2 Y}} \Big/ \frac{Q_{A_1 X}}{Q_{A_2 X}}$$

En outre, dans le cas particulier qui nous intéresse où un seul des atomes de bore s'échange, α est alors identique à K.

Cette remarque, jointe aux essais d'identification du sel borique en solution nous incite à écrire notre équilibre d'échange sous la forme :

$$^{10}B(OCH_3)_3 + {}^{11}BO_2^- Na^+ \rightleftharpoons {}^{11}B(OCH_3)_3 + {}^{10}B\,O_2^- Na^+$$

$$\alpha_1 = K_1 = \frac{Q\ {}^{10}B(OCH_3)_3}{Q\ {}^{11}B(OCH_3)_3} \Big/ \frac{Q\ ({}^{10}B\,O_2^-)}{Q\ ({}^{11}B\,O_2^-)}$$

avec une participation possible de l'échange

$$^{10}B\ (OCH_3)_3 + {}^{11}B\ (OCH)_4^- \rightleftarrows {}^{11}B\ (OCH_3)_3 + {}^{10}B\ (OH)_4^-$$

$$\alpha_2 = K_2 = \frac{Q\ {}^{10}B\ (OCH_3)_3}{Q\ {}^{11}B\ (OCH_3)_3} \Big/ \frac{Q\ {}^{10}B\ (OH)_4^-}{Q\ {}^{11}B\ (OH)_4^-}$$

En conclusion, la valeur du facteur d'enrichissement élémentaire α s'exprime très simplement au moyen des fonctions de partition du borate de méthyle et des anions boriques, que l'on peut évaluer à partir des expressions très générales des fonctions de partition des molécules polyatomiques.

Calcul des fonctions de partition (dans le cas général des molécules polyatomiques).

L'énergie totale d'une molécule étant principalement la somme des énergies de translation, de vibration et de rotation, on exprime la fonction de partition Q sous la forme d'un produit de fonctions partielles ne dépendant chacune que d'une espèce d'énergie :

$$Q_{totale} = Q_t \cdot Q_v \cdot Q_r \cdot$$

(La fonction de partition électronique Q_e étant très voisine de 1). Chaque fonction de partition s'exprime de manière très générale par :

$$Q = \sum_i g_i\ e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

(où ϵ_i représente un niveau d'énergie et g_i la multiplicité de ce niveau).

Q_t la fonction de partition de translation est :

$$Q_t = \left(\frac{2\pi\ M.\ kT}{h^3}\right)^{\frac{3}{2}} V$$

où M est la masse moléculaire, h la constante de Planck, V le volume du gaz.

Q_v se calcule en admettant l'hypothèse de l'harmonicité pour la vibration i ; le degré de dégénérescence étant $g_i = 1$

$$Q_v = \prod_i \left(1 - e^{-\frac{hc\,\omega_i}{kT}}\right)^{-1} e^{-\frac{hc\,\omega_i}{2\,kT}}$$

où ω_i représente la fréquence de la vibration fondamentale considérée et i s'étend au 3 n - 6 modes de vibration fondamentales de la molécule formée de n atomes.

Q_r la fonction de partition de rotation d'une molécule polyatomique considérée comme un rotateur rigide de moment d'inertie principaux I_A, I_B, I_C a pour expression :

$$Q_r = \frac{8\pi^2}{\sigma h^3} (I_A, I_B, I_C)^{\frac{1}{2}} (2\pi\ kT)^{\frac{3}{2}}$$

où σ est le nombre de symétrie de la molécule considérée.

Donc pour deux molécules différant par une substitution isotopique, le rapport des fonctions de partition $\frac{Q1}{Q_2}$, en posant $u = \frac{hc\omega}{kT}$, s'exprime par :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma 1}{\sigma 2} \left(\frac{I_{A2}, I_{B2}, I_{C2}}{I_{A1}, I_{B1}, I_{C1}}\right)^{1/2} \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \prod_{i=1}^{s} \frac{e^{-\frac{u_{i2}}{2}}}{1-e^{-u_{i2}}} \cdot \frac{1-e^{-u_{i1}}}{e^{-\frac{u_{i1}}{2}}}$$

Cette équation peut d'ailleurs se simplifier en faisant usage du théorème de Teller Redlich.

$$\left(\frac{I_{A2}, I_{B2}, I_{C2}}{I_{A1}, I_{B1}, I_{C1}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{\frac{3n}{2}} \prod_{i=1}^{s} \frac{u_{i_1}}{u_{i_2}} = 1$$

où m_1 et m_2 sont les masses atomiques des isotopes échangés, on obtient enfin l'expression générale :

Eq. VI - $$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma 1}{\sigma 2} \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{\frac{3}{2}} \prod_i \frac{u_{i_2}}{u_{i_1}} \frac{e^{-\frac{u_{i_2}}{2}}}{e^{-\frac{u_{i_1}}{2}}} \frac{1 - e^{-u_{i_1}}}{1 - e^{-u_{i_2}}}$$

Cette dernière expression rapportée d'une part aux expressions de :

$$\frac{Q\ (^{11}B\ (OCH_3)_3}{Q\ (^{10}B\ (OCH_3)_3} \quad \text{et} \quad \frac{Q\ (^{11}B\ O_2^-)}{Q\ (^{10}B\ O_2^-)}$$

montre que le calcul des fonctions de partitions précédentes peut s'effectuer à partir de données spectrales relatives aux molécules en présence (borate de méthyle et borate de sodium) ainsi qu'à leurs substituées isotopiques.

Ce calcul a été effectué au laboratoire par P. Turq à partir des données infra-rouge et Raman concernant le borate de méthyle [85, 86] et l'ion BO_2^- en solution [87] ou à l'état gazeux [88] et enfin l'ion $B\ (OH)_4^-$ [89].

Dans le cas du borate de méthyle, l'attribution des fréquences paraît sûre (sauf pour une vibration). Le déplacement des fréquences fondamentales dû à la substitution isotopique ^{10}B- ^{11}B a été, suivant les cas, soit mesuré expérimentalement [85, 86], soit calculé en déduisant la variation de fréquence à partir de la variation de masse, les forces de rappel dans la molécule étant identiques.

Les déplacements isotopiques des vibrations fondamentales de l'espèce BO_2^- ont été d'une part calculés dans le modèle des forces de valence et d'autre part à l'aide du théorème de Teller-Redlich. Les valeurs obtenues ont été confrontées avec les valeurs expérimentales déterminées dans le cas des métaborates gazeux [88].

On obtient ainsi comme valeur moyenne du facteur d'enrichissement élémentaire α_1 à 340° K dans l'échange borate de méthyle-borate de soude $\alpha_1 = 1,03$. Les valeurs extrêmes étant

respectivement 1,045 et 1,015 ; cet écart correspond aux incertitudes maximales sur les valeurs des fréquences de vibration des molécules considérées.

Un calcul analogue à partir des données spectrales concernant l'ion $B(OH)_4^-$ [84] et de l'application à cette espèce ionique de la méthode des forces de valence conduit à la valeur α_2 concernant l'échange entre $B(OCH_3)_3$ et $B(OH)_4^-$

$$1,06 < \alpha_2 < 1,10$$

La concordance de nos résultats expérimentaux avec la première valeur α_1 de la constante d'échange serait en faveur d'une prédominance de l'ion BO_2^- dans la solution hydrométhanolique.

III - PRINCIPE DE REALISATION D'UNE CASCADE [90]

Afin d'amplifier l'effet élémentaire mesuré, et pour montrer la possibilité éventuelle d'une mise en application de cette réaction d'échange, nous avons cherché à réaliser les conditions suivantes :

a) La réaction d'échange envisagée peut être effectuée dans une colonne à distiller de type classique. L'échange isotopique a lieu entre un flux ascendant de vapeur de l'ester borique et un flux descendant de borate alcalin en solution.

b) Le recyclage des réactifs est réalisé aux deux extrémités de la colonne de la manière suivante : au sommet de la colonne, le borate de méthyle est condensé par un réfrigérant, en même temps qu'un excès d'alcool méthylique. Là, il est saponifié par une arrivée continue d'une solution hydroalcoolique de soude qui libère l'alcool méthylique et reforme une solution hydroalcoolique de borate de sodium qui reflue dans la colonne. Au bas de celle-ci, la solution hydroalcoolique de borate de sodium est acidifiée par une arrivée continue d'acide phosphorique qui provoque la formation de phosphate de sodium tandis que l'acide borique libéré est immédiatement estérifié sous forme de borate de méthyle qui distille :

soit en haut de la colonne I - $B(OCH_3)_3 + NaOH + H_2O \rightleftarrows Na\,BO_2 + 3CH_3OH$

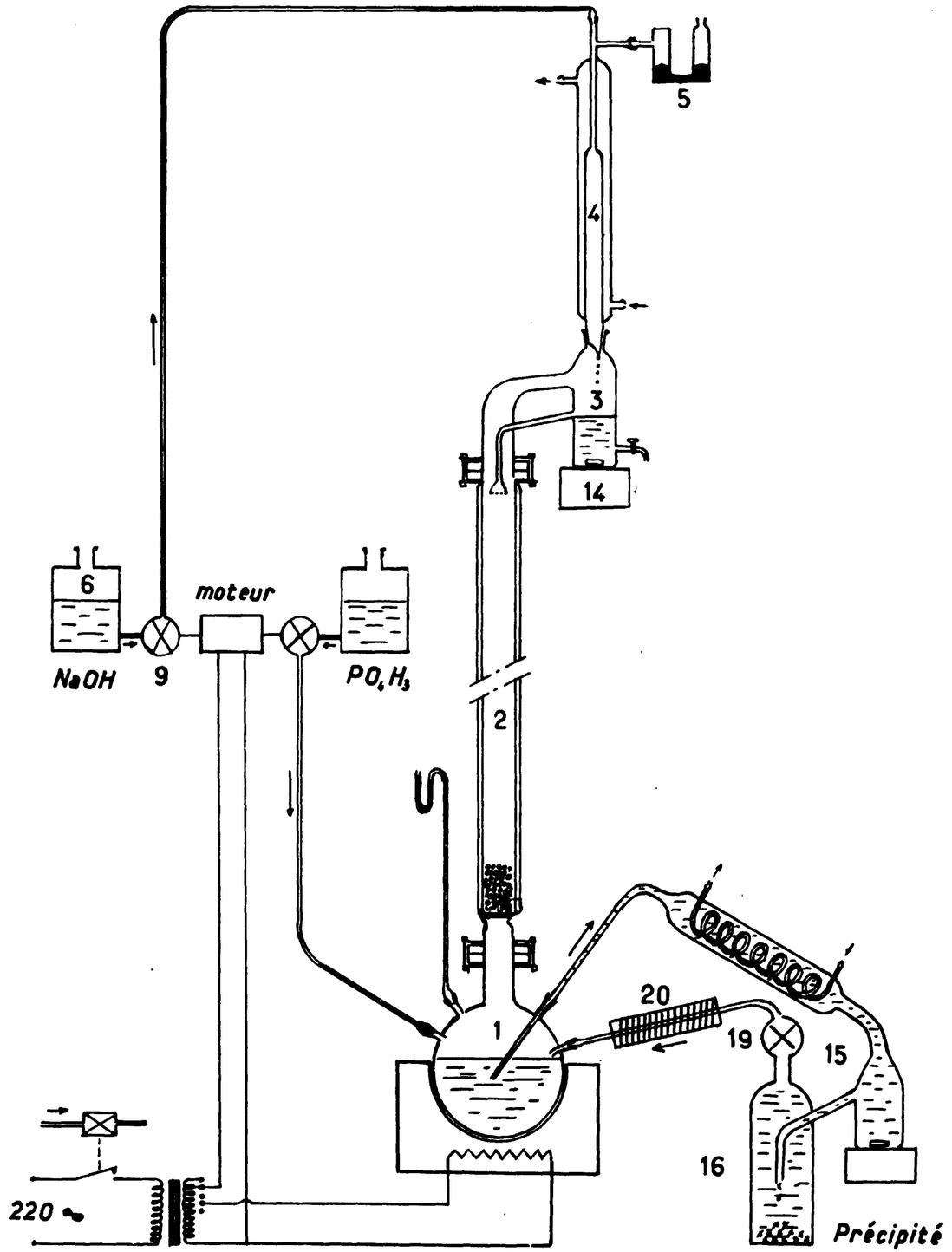
soit en bas de la colonne II - $Na\,BO_2 + H_3PO_4 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_4 + B(OH)_3$

$B(OH)_3 + 3CH_3OH \rightleftarrows B(OCH_3)_3 + 3H_2O$

Dispositif expérimental

Sur ce principe, nous avons réalisé le dispositif représenté sur la figure X dont nous nous proposons de décrire le fonctionnement. Ce dispositif comprend la colonne d'échange isotopique proprement dite, qui est une colonne de distillation à haute efficacité, et un certain nombre d'organes annexes destinés à assurer le recyclage des réactifs.

La colonne principale -2- de 25 mm de diamètre et 110 cm de longueur est remplie d'anneaux de Dixon en cuivre de 3 mm x 3 mm qui lui assurent une grande efficacité. Elle est calorifugée par des enroulements de laine de verre et alimentée en borate de méthyle par un bouilleur de 2 litres -1-, constitué par un ballon Pyrex à 3 tubulures. Elle est surmontée d'un condenseur -3- et d'un réfrigérant -4- dans lequel se condense le borate de méthyle.



- Fig. 10 -

Le recyclage du bore aux deux extrémités de la colonne est réalisé de la manière suivante :
- En haut de la colonne, le borate de méthyle condensé est saponifié par une arrivée continue de soude alcoolique provenant du réservoir -6- au moyen d'une pompe doseuse -9-. La solution dans le condenseur est maintenue homogène par un agitateur magnétique -14- qui assure une agitation permanente ; le borate de méthyle étant très volatil, l'étanchéité en haut du réfrigérant est assurée par un joint hydraulique -5-.

La solution de borate de sodium ainsi obtenue reflue dans la colonne où se produit l'échange avec les vapeurs de borate de méthyle ascendantes, en sorte que le liquide arrivant au bouilleur est enrichi en bore-10. Dans le bouilleur, cet apport de borate de sodium est acidifié par une arrivée continue d'acide phosphorique (en solution dans du méthanol). L'addition d'acide phosphorique libère alors l'acide borique qui est immédiatement estérifié sous forme de borate de méthyle qui distille en même temps qu'il se forme un précipité de phosphate monosodique NaH_2PO_4. Le débit d'acide phosphorique est fonction de celui de la soude alcoolique, et réglé de façon à assurer une acidité constante à la solution. Par suite, les flux de borate de méthyle et de borate de sodium restent constants pendant la durée de l'expérience.

Dans ces conditions, on observe que le réservoir en haut de colonne s'enrichit progressivement en ^{11}B tandis que le bouilleur s'enrichit en ^{10}B.

Elimination du phosphate de soude

Dans le bouilleur -1-, la transformation chimique du borate de sodium en borate de méthyle, aboutit à la formation d'un résidu de phosphate de sodium qui doit être éliminé de manière continue. Dans ce premier essai, nous avons mis à profit la faible solubilité à froid du phosphate en solution alcoolique. Le liquide à l'ébullition est extrait par pompage du bouilleur, refroidi, amené dans une enceinte -15- où la cristallisation est amorcée par agitation magnétique. Le précipité de phosphate de sodium est éliminé par simple décantation dans un réservoir annexe -16-. La solution surnageante est ramenée dans le bouilleur par une pompe à circulation - 19- après avoir été réchauffée par les éléments chauffants -20-. Les risques de cristallisation sur les parois des récipients et des canalisations sont évités par un revêtement antiadhérent à base de silicone.

Avant d'exposer les résultats obtenus grâce au dispositif expérimental que nous avons décrit, il est utile de préciser les méthodes employées pour suivre la marche d'une expérience.

Méthodes d'analyse des échantillons

La marche de la colonne est suivie grâce à des prélèvements effectués à intervalles de temps réguliers (espacés de quelques heures) dans le condenseur et le bouilleur.

Ces prélèvements sont analysés chimiquement en vue de déterminer leur teneur en bore et de vérifier que les flux de bore montant et descendant restent constants. Leur analyse isotopique permet de suivre en fonction du temps l'évolution du rapport isotopique du bore en haut et bas de colonne.

- 1) Analyse chimique - dosage de bore : les solutions extraites sont polluées dans le condenseur par la soude, dans le bouilleur par du phosphate de sodium. Elles ne peuvent être dosées

directement, et il est nécessaire pour le dosage ultérieur d'isoler le bore sous forme d'un composé très pur ; le plus simple pour y parvenir est de l'extraire sous forme de borate de méthyle en ajoutant aux prélèvements de l'acide phosphorique et du méthanol anhydre en excès. La distillation du borate de méthyle est alors effectuée avec un rendement d'extraction en bore de 92 à 93 %. Ces solutions contenant de 100 µg à 20 mg de bore par ml (suivant la dilution) sont dosées par photométrie de flamme ou par titrimétrie.
- Analyses par photométrie de flamme : Elles sont effectuées à l'aide d'un photomètre "Electro-Synthèse" modifié dans notre laboratoire. Cet appareil a été équipé d'une cellule photoélectrique à vide qui présente une bonne sensibilité pour la bande spectrale du bore de longueur d'onde moyenne 5480 Å. Les indications de la cellule sont recueillies par un amplificateur à courant-continu. Ainsi équipé, il permet de mesurer les échantillons à analyser par comparaison à des solutions étalons, avec une précision de l'ordre de 5 % suffisante pour un contrôle rapide.
- Analyse par titrimétrie au pHmètre : L'appareil utilisé est un modèle commercial "Tacussel" à électrode verre-calomel. L'acide borique en présence de mannitol forme un acide complexe mannitol-borique de p_{Ka} voisin de 4. Cet acide est titrable par la soude ; la précision du dosage atteint 1 % et nous avons utilisé la titrimétrie chaque fois que nous avons recherché un contrôle plus précis.

- 2) Mesure des rapports isotopiques : A ces solutions dosées de borate de méthyle, on ajoute une solution d'un mélange mannitol-soude dans les proportions correspondant à l'optimum d'émission thermoionique du bore.

Les échantillons destinés à l'analyse isotopique du bore sont été recueillis dans des récipients de verre siliconé de manière à éviter la contamination du produit recueilli par le borax contenu dans le pyrex. D'une manière générale, nous avons évité d'utiliser des récipients en polyéthylène, en effet le borate de méthyle diffuse très rapidement à travers les parois, ce qui perturbe aussi bien le dosage chimique que les mesures de rapports isotopiques.

Résultats

Nous avons mesuré le facteur d'enrichissement à l'équilibre de la colonne précédemment décrite.

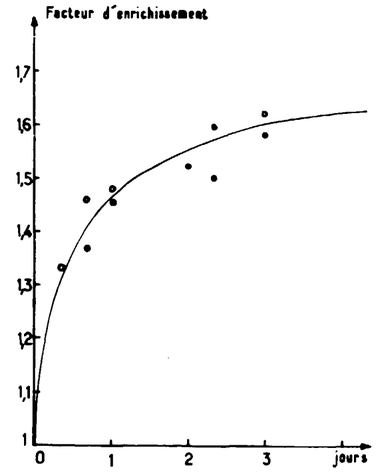
Rappelons que l'efficacité d'une colonne d'enrichissement isotopique peut être caractérisé par le nombre et la hauteur équivalente de ses plateaux théoriques h. La grandeur h est définie comme étant égale à la hauteur de la colonne qui permet d'obtenir le facteur de séparation élémentaire α ; en désignant par n le nombre de plateaux théoriques équivalents à une colonne de longueur 1, si $R_1 = \frac{^{11}B}{^{10}B}$ en haut de colonne, $R_2 = \frac{^{11}B}{^{10}B}$ en bas de colonne, sont les rapports isotopiques obtenus à l'équilibre avec la colonne de longueur 1, on a par définition :

$$\frac{R_1}{R_2} = \alpha^n = (1+\varepsilon)^n \qquad \text{et} \qquad h = \frac{1}{n}$$

Pour notre colonne de 25 mm de section, de 110 cm de hauteur de remplissage, la quantité

d'acide borique initiale était de 8,5 g. Le débit de soude alcoolique 4 N était de 100 ml/jour, le débit correspondant d'acide phosphorique 4 M de 92 ml/jour. Le débit de distillation de borate de méthyle était d'environ 0,5 l/heure.

La courbe d'enrichissement isotopique en fonction du temps correspondant à cette expérience, est portée sur la figure XI. Le temps de montée à l'équilibre est relativement grand, environ 3 jours, car les quantités de bore prélevées en vue des fréquents dosages chimiques et isotopiques sont loin d'être négligeables en regard de la quantité de bore traitée.



En effet, au laboratoire nous avons été obligés d'utiliser des solutions assez diluées de bore, de soude et d'acide phosphorique afin d'assurer l'élimination complète du phosphate de sodium ainsi formé.

Dans ces conditions, l'acide borique s'est réparti de la façon suivante à l'équilibre :

2,5 g en haut de colonne avec le rapport

$$\frac{^{11}B}{^{10}B} = 5,51 \pm 0,05$$

6 g en bas de colonne avec le rapport $\frac{^{11}B}{^{10}B} = 3,45 \pm 0,04$

Le facteur d'enrichissement à l'équilibre a donc atteint la valeur de $\frac{5,51}{3,45} = 1,60$ ce qui correspond à une hauteur de plateau théorique de 7 cm.

En conclusion, les résultats précédents nous ont permis de montrer que l'équilibre d'échange isotopique entre borate de méthyle et borate de sodium pouvait effectivement être appliqué de manière pratique à la séparation des isotopes du bore dans une installation classique de distillation. La principale difficulté du procédé réside cependant à éviter l'accumulation du précipité de phosphate de sodium dans le premier bouilleur. La méthode d'élimination que nous avons décrite nous a permis, à l'échelle du laboratoire, de poursuivre l'expérience pendant le temps de montée à l'équilibre de la colonne.

Toutefois, pour une installation plus importante, nous avons mis au point une méthode plus élaborée qui sera décrite en détail au chapitre V.

Parallèlement, nous avons étudié une variante de la méthode précédente, en examinant l'échange isotopique entre le borate de méthyle et le sel borique d'une base volatile. Un tel système pourrait éventuellement simplifier la mise en application du procédé.

CHAPITRE IV

EQUILIBRE - BORATE DE METHYLE
SEL BORIQUE DE DIETHYLAMMONIUM

La séparation isotopique du bore par échange entre le borate de méthyle et un borate en solution peut encore être réalisée en remplaçant le sel alcalin par le borate d'une base volatile. Par ce moyen, on peut espérer réaliser les régénérations aux extrémités de la colonne sans addition de réactifs chimiques.

Le choix de la base volatile a été déterminé par les conditions de fonctionnement d'une unité de séparation isotopique : A l'intérieur de la colonne, l'ester borique distille tandis que simultanément la solution de borate de la base volatile s'écoule à contre-courant, produisant à chaque plateau l'échange isotopique recherché. D'autre part, il est nécessaire qu'aux extrémités de la colonne, le reflux soit assuré de la manière suivante :

- En bas de colonne, le borate de la base volatile subit l'hydrolyse, libérant ainsi de l'acide borique qui réagit avec le méthanol pour donner du borate de méthyle qui distille. En même temps, la base libérée par cette même hydrolyse distille aussi vers le sommet de la colonne.
- Au sommet de la colonne, la base choisie se condense et provoque la saponification du borate de méthyle en reformant une solution de borate de la base qui reflue.

Il découle du principe même de fonctionnement de la colonne que la base volatile doit :

- 1) Former si possible avec le méthanol un azéotrope de manière à ce que l'alcalinité du milieu soit constante dans le bouilleur, le long de la colonne de distillation et dans le condenseur : dans ces conditions, l'addition de base en haut de colonne, et l'addition d'acide en bas de colonne deviennent inutiles.

- 2) Posséder un caractère basique suffisant pour former un sel en présence d'acide borique.

Les essais avec l'ammoniaque, la monométhylamine ont été négatifs, ces bases étant trop volatiles et se concentrant au sommet de la colonne. Par contre, nous avons mis en évidence un azéotrope binaire méthanol-diéthylamine qui bout à 67°C environ, les proportions relatives de méthanol et de diéthylamine étant respectivement 53 % et 47 % en volume.

De plus, en présence d'eau, la diéthylamine donne un hydrate ionisé dont le caractère basique notable - $p_{K_b} = 3,0$ - est supérieur à celui de l'ammoniaque dont le p_{K_b} est voisin de 4,7.

La base volatile étant choisie, il est nécessaire de vérifier s'il existe un effet isotopique notable entre le borate de méthyle en phase vapeur et le borate de diéthylammonium en phase liquide.

Au cours de notre étude expérimentale nous avons observé que l'on peut assister à deux types de réactions d'échange isotopique totalement différents suivant que le système borate de méthyle, acide borique, diéthylamine, méthanol est anhydre ou en présence d'eau. En effet, pour pouvoir régénérer les molécules d'alcool à partir du borate de méthyle, des groupements OH sont nécessaires, la réaction étant la suivante :

$$(C_2H_5)_2N\text{-}H + B(OCH_3)_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows BO_2(C_2H_5)_2N\text{-}H_2 + 3\,CH_3OH$$

Par contre, en milieu méthanolique complètement anhydre la réaction de saponification du borate de méthyle par la diéthylamine ne peut avoir lieu.

Nous avons donc étudié les transformations chimiques qui se produisent dans ces deux cas particuliers.

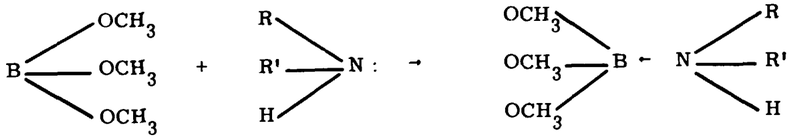
I - LE MILIEU REACTIONNEL METHANOL, DIETHYLAMINE EST ANHYDRE

En dissolvant du borate de méthyle dans une solution de diéthylamine anhydre nous avons observé l'existence d'un composé cristallin blanc, à bas point de fusion (voisin de 60°C) facilement dissociable et redonnant à l'air humide de l'acide borique, du méthanol et de la diéthylamine.

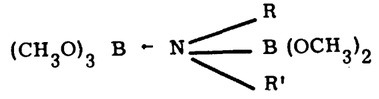
Détermination de la structure du composé : borate de méthyle-diéthylamine

Les conditions de formation de ce composé nous ont conduit à penser qu'il s'agissait d'un complexe de coordination entre le borate de méthyle et la diéthylamine en raison de la présence d'une case quantique vide sur le bore trivalent, et du caractère nucléophile de l'atome d'azote. Goubeau et ses collaborateurs ont mis en évidence l'existence de composés de coordination entre le borate de méthyle et l'ammoniaque ou les mono, di et tri-méthylamine [91, 92, 93], étude confirmée ultérieurement par d'autres auteurs [94, 95]. Dans ces complexes, le borate de méthyle complète l'octet autour du bore en empruntant un doublet électronique à l'azote de l'ammoniaque ou des amines précédemment citées. Goubeau et Ekhoff [92] indiquent la formation possible de 2 sortes de composés de coordination.

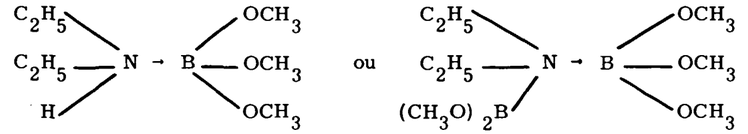
Le premier composé est tel que le rapport B/N = 1 et résulte de la réaction :



Un deuxième composé tel que B/N = 2 se formerait par fixation d'un excès d'orthoborate sur l'azote coordonné en donnant lieu à l'élimination d'une molécule d'alcool :



Les formules possibles du complexe borate de méthyle-diéthylamine sont par conséquent :



I ou II

Nous avons donc cherché à vérifier si la formule du complexe de coordination que nous avons obtenu pouvait s'identifier avec l'une ou l'autre de ces deux formes. Dans ce but, nous avons déterminé d'une part le rapport $\frac{B}{N}$ par la méthode des restes, et d'autre part fait une étude plus détaillée de la structure par résonance magnétique nucléaire (RMN).

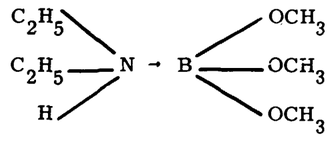
Le précipité étant très facilement dissociable, nous avons opéré en milieu méthanolique, et la méthode des restes nous a alors conduit à une valeur du rapport $\frac{B}{N}$ voisine de 1 ce qui, en admettant la validité des formules précédentes pour le complexe, indiquerait une prédominance de la forme I.

Pour préciser ces résultats, nous avons fait une détermination de structure par RMN protonique à l'aide d'un spectromètre Varian type A-60. Cette méthode a l'avantage d'être non destructive puisque le précipité ne subit aucun traitement chimique.

L'examen du spectre dans un solvant inerte non hydrogéné tel que CCl_4 montre l'existence :

- d'un groupe de raies caractéristiques des radicaux CH_3 et CH_2 couplés.
- d'une bande de forte intensité déplacée d'environ 3,3 ppm par rapport au repère (TMS) attribuable aux groupements OCH_3.
- et enfin, d'une bande de faible intensité dont le déplacement varie avec la dilution et qui correspondrait au groupement NH. Enfin, l'intégration du spectre a permis de vérifier, en prenant l'intensité de la raie du proton du groupement NH comme unité, que le nombre de protons sous forme OCH_3 est voisin de 9 et que le nombre de protons sous forme CH_3 lié à CH_2 est voisin de 6.

Nous avons opéré sur des précipités préparés à partir de concentrations variables de borate de méthyle et de diéthylamine, et après dilution dans du CCl_4, du benzène, du CS_2, les intégrations de leur spectre de résonance nous ont conduit au même résultat. L'ensemble de ces observations semble indiquer que la forme prédominante est le complexe de coordination borate de méthyle-diéthylamine qui correspond au rapport $\frac{B}{N} = 1$, c'est-à-dire :



Ce complexe est facilement dissociable en solution méthanolique aussi, par analogie avec les systèmes de séparation isotopique utilisant la dissociation des complexes du fluorure de bore, nous avons cherché à vérifier s'il se produisait un échange isotopique mesurable pendant la réaction d'échange chimique entre le borate de méthyle libre et ce complexe au cours d'une distillation dissociative.

Mesure de l'effet isotopique du milieu anhydre

Par analogie avec les systèmes de séparation isotopique utilisant la dissociation des complexes du fluorure de bore, on peut envisager l'existence d'un échange isotopique entre le borate de méthyle libre et ce complexe au cours d'une distillation dissociative.

En employant la méthode de distillation par fractions successives décrite au chapitre précédent, nous avons cherché à déterminer α en distillant une solution de borate de méthyle dans l'azéotrope méthanol-diéthylamine, et en mesurant la variation de composition isotopique des résidus en fonction de la quantité de bore distillée. Nous n'avons pu mettre en évidence une variation notable du rapport isotopique de la phase vapeur en fonction du pourcentage de bore distillé. Le facteur de séparation élémentaire α serait donc très voisin de 1.

Toutefois il n'est pas exclu de penser que ce même facteur α pourrait être différent de l'unité en effectuant la distillation à partir du complexe lui-même porté à sa température de fusion en l'absence de tout solvant. Une étude est en cours pour préciser sa valeur dans ces conditions.

II - LE MILIEU REACTIONNEL METHANOL-DIETHYLAMINE EST HYDRATE

En présence d'eau, la saponification du borate de méthyle est possible et conduit à la formation d'un borate de diéthylammonium.

Mesure de l'effet isotopique élémentaire α

Des essais rapides nous ont montré qu'en présence d'un pourcentage d'eau voisin de 10 %, la réaction d'équilibre d'échange entre le borate de diéthylammonium en phase liquide et le borate de méthyle gazeux se produisait avec un enrichissement mesurable en ^{11}B de la phase vapeur - phénomène déjà observé dans le cas de l'échange borate de méthyle-borate de sodium.

Mais il est prévisible que le facteur de séparation élémentaire dans l'échange borate de méthyle-borate de diéthylammonium varie en fonction de la teneur en eau du mélange initial d'acide borique, méthanol, diéthylamine.

En effet, le borate de diéthylammonium nécessite pour sa formation une petite quantité d'eau, par contre, en milieu anhydre, on observe la formation du complexe précédemment étudié, et suivant que l'on se place dans l'un ou l'autre cas, les effets isotopiques sont assez notables ou pratiquement nuls : on conçoit donc que suivant la teneur en eau du mélange, il y ait compétition entre les deux processus.

Nous avons donc été amenés à étudier la variation de α en fonction du pourcentage d'eau du mélange. Pour effectuer ces mesures, la méthode précédemment décrite n'a pu être utilisée car, au fur et à mesure de la distillation par fraction successives, l'eau s'accumule dans le ballon à distiller et la composition de la phase liquide ne peut être considérée comme constante.

C'est pourquoi, nous avons opéré sur des solutions d'acide borique dans le mélange azéotropique méthanol-diéthylamine, en présence d'un pourcentage variable d'eau en distillant une seule fraction représentant environ 1 % du bore total. Dans ces conditions si R_d est le rapport isotopique $\frac{^{11}B}{^{10}B}$ du distillat, R_o celui du mélange initial, on en déduit :

$$\frac{R_d}{R_o} = \alpha$$

Sur la figure XII nous avons représenté la variation du facteur d'enrichissement isotopique $\varepsilon = \alpha - 1$ en fonction de la teneur en eau du mélange. Cette courbe montre que pour une teneur en eau inférieure à 1 % la formation du complexe de coordination est prépondérante tandis qu'au delà de 1 % la réaction de saponification du borate de méthyle devient prédominante, l'échange entre le borate de méthyle et le sel formé est rendu possible et on observe une augmentation de ε qui atteint 3 % pour une teneur en eau égale à 5 %.

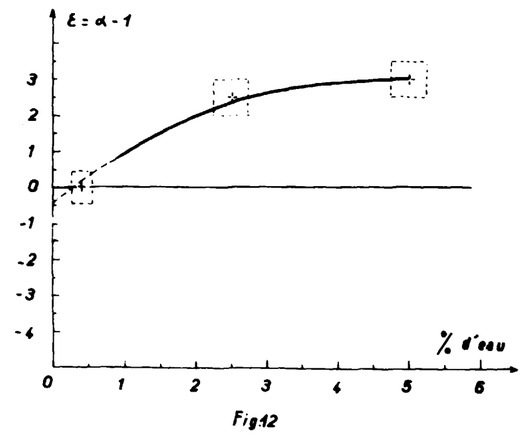


Fig 12

Principe de réalisation d'une unité de séparation isotopique [96]

Le principe de fonctionnement d'une colonne alimentée par une solution contenant simultanément de l'acide borique, un certain pourcentage d'eau et le mélange azéotropique méthanol-diéthylamine, est plus complexe que dans le cas de l'échange entre borate de méthyle et borate de soude.

Nous assistons aux réactions réversibles suivantes :

- Réaction d'estérification

$$BO_3H_3 + 3\ CH_3OH \rightleftarrows B(OCH_3)_3 + 3\ H_2O$$

donc à l'équilibre, les quatre constituants ci-dessus coexistent, et dans la mesure où l'un deux, par exemple le borate de méthyle s'élimine par distillation, la réaction d'estérification se poursuit par suite du déplacement de l'équilibre.

- Réaction de saponification

$$(C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^- + B(OCH_3)_3 + H_2O \rightleftarrows BO_2(C_2H_5)_2NH + 3\ CH_3OH$$

Là encore, dans la mesure où le borate de diéthylammonium s'élimine en refluant dans la colonne, la réaction de saponification progresse.

- Réaction d'hydrolyse et réestérification

En présence d'alcool méthylique, utilisé dans nos expériences, le borate de diéthylammonium s'accumule en bas de colonne : comme il s'agit d'un sel d'acide faible avec une base faible, ce sel, s'il existe, est très fortement hydrolysé suivant la réaction :

$$BO_2(C_2H_5)_2NH_2 + H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + (C_2H_5)_2NH$$

L'acide borique ainsi régénéré peut réagir sur le méthanol pour reformer l'ester qui remonte au sommet de la colonne.

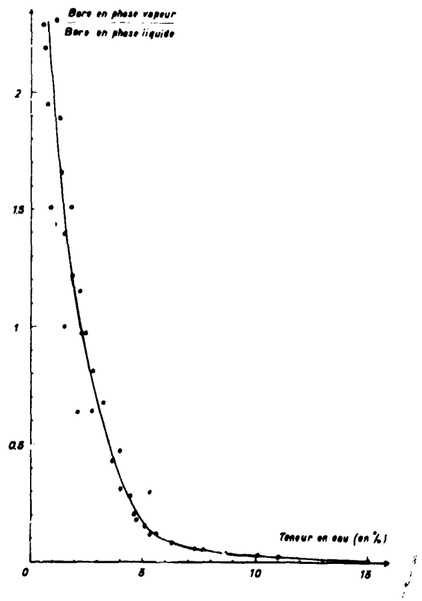
En résumé, dans notre solution (supposée en équilibre), le bore doit exister simultanément sous les trois formes chimiques suivantes : acide borique, borate de méthyle et borate de diéthylammonium - les proportions respectives de ces trois constituants étant conditionnées essentiellement par la teneur en eau de notre mélange puisque dans nos expériences les teneurs en méthanol et diéthylamine sont constantes.

De ces trois corps, seul le borate de méthyle est volatil ; donc si la composition du milieu varie dans le sens qui déplace l'équilibre vers un enrichissement en borate de méthyle, le rapport $\frac{\text{bore en phase gazeuse}}{\text{bore en phase liquide}}$ va croître. Par contre, en déplaçant l'équilibre en sens inverse, par exemple par addition d'eau, le rapport $\frac{\text{bore en phase vapeur}}{\text{bore en phase liquide}}$ va décroître.

Il est donc possible, de trouver une teneur en eau pour laquelle la teneur en bore de la phase vapeur est identique à la teneur en bore de la phase liquide. Lorsque cette condition est réalisée, la colonne fonctionne à reflux total en bore. On peut dire alors que tout se passe comme si, en haut de colonne, le borate de méthyle est saponifié et en bas de colonne, le borate de diéthylammonium s'hydrolyse en formant de l'acide borique. Ce dernier est estérifié sous forme de borate de méthyle qui redistille.

En résumé, la teneur en eau du mélange est critique et sa valeur doit être déterminée de manière à ce qu'il y ait, à chaque étage, équipartition du bore entre la phase liquide et la vapeur (ceci afin de simplifier le problème de la réalisation d'une cascade).

La distribution du bore - c'est-à-dire, le rapport de la teneur en bore de la phase vapeur à la teneur en bore de la phase liquide - en fonction du pourcentage d'eau a été mesurée au moyen d'un appareil à distiller et les résultats sont représentés sur la figure XIII. La forme de la courbe n'étant pas sensiblement modifiée lorsqu'on fait varier les concentrations en bore des mélanges



initiaux, tout au moins dans l'intervalle des concentrations étudiées, c'est-à-dire 20 à 100 g d'acide borique par litre de solution. La courbe montre qu'il y a équipartition du bore lorsque le mélange initial contient 2,2% d'eau.

Nous avons vu précédemment que le facteur d'enrichissement isotopique α dépendait lui aussi de la teneur en eau du mélange initial, et pour la teneur correspondant à l'équipartition du bore, soit 2,2%, sa valeur atteint 1,025.

Cette valeur du facteur d'enrichissement isotopique, bien que légèrement inférieure à sa valeur maximum, reste suffisamment importante pour justifier l'étude d'une colonne de distillation à contre-courant.

Réalisation expérimentale basée sur l'échange borate de méthyle-borate de diéthylammonium.

L'étude précédente a montré que l'échange entre borate de méthyle et sel de diéthylammonium ne peut avoir lieu que si la concentration en eau est maintenue au voisinage de 2,2 % tout le long de la colonne. En l'absence d'un azéotrope ternaire eau-méthanol-diéthylamine, un dispositif annexe a été mis au point pour assurer une arrivée d'eau continue au sommet et une élimination de cette eau au bas de la colonne (fig. XIV).

Ainsi, dans la colonne de distillation principale -2- on réalise l'échange entre un flux ascendant de vapeur de borate de méthyle et un flux descendant de borate de diéthylammonium dissous dans une solution d'azéotrope méthanol-diéthylamine.

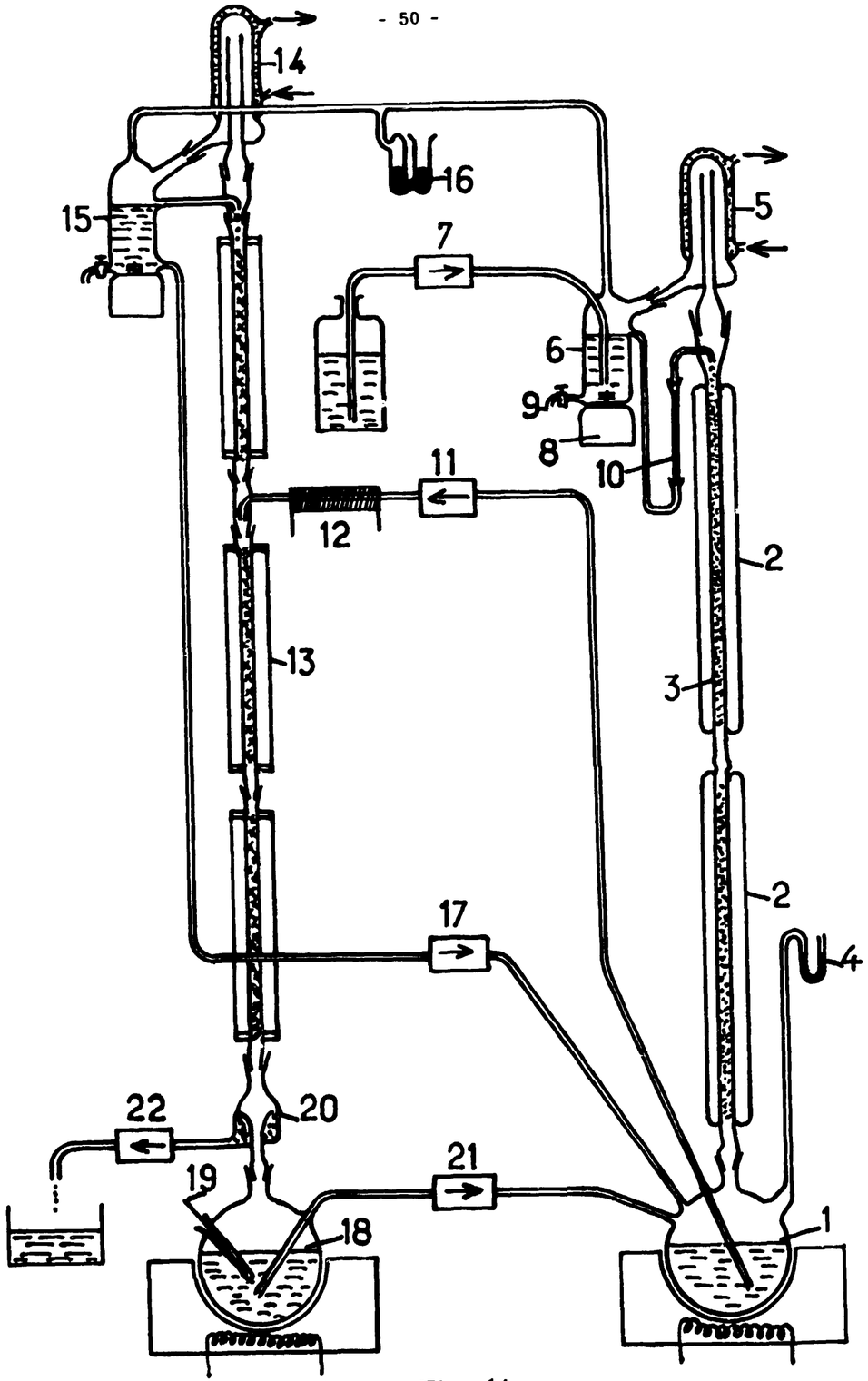
Le recyclage des réactifs aux deux extrémités de la colonne est assuré de la manière suivante :

- au sommet de la colonne, le borate de méthyle est condensé dans un réfrigérant -5- en même temps qu'un excès d'azéotrope méthanol-diéthylamine. Une arrivée continue d'eau au moyen de la pompe doseuse -7- assure la saponification du borate de méthyle en libérant l'alcool méthylique et en formant une solution hydro-méthanolique de borate de diéthylammonium qui reflue.
- Pour maintenir constante la teneur en eau dans le bouilleur -1- il faut extraire de ce bouilleur par unité de temps un volume d'eau égal à celui ajouté en haut de colonne. On extrait donc du 1er bouilleur le liquide à appauvrir en eau ; puis une colonne annexe de rectification -13- sépare l'eau des constituants volatils du mélange : borate de méthyle, diéthylamine, méthanol. Ces éléments volatils se condensent en haut de colonne et sont renvoyés dans le bouilleur -1- ; tandis que la fraction aqueuse de la solution reflue dans le bouilleur -18- de la colonne annexe en entraînant une proportion importante de bore, comme le laisse prévoir l'examen de la courbe [13].

Pour assurer le fonctionnement permanent de l'installation, on doit donc :

- extraire par unité de temps du bouilleur -18- une quantité d'eau égale à celle ajoutée en haut de la colonne principale.
- et empêcher par un dispositif de recyclage que la totalité du bore ne s'accumule dans le bouilleur -18-.

L'extraction de l'eau est réalisée en insérant entre le bouilleur -18- et la colonne -13- un élément de condensation partielle -20-. Ainsi, l'eau pure est extraite au moyen d'une pompe à débit convenable, tandis qu'une fraction calculée de la solution aqueuse saturée en BO_3H_3 du bouil-



- Fig. 14 -

leur -18- est renvoyée dans le bouilleur -1-.

Résultats

Nous avons mesuré le facteur d'enrichissement à l'équilibre de la colonne précédente de hauteur 120 cm et de diamètre intérieur 25 mm.

Le débit de fonctionnement étant de 300 ml/heure, l'acide borique s'est réparti de la façon suivante :

- 1,25 g/l dans le haut de la colonne principale avec le rapport

$$\frac{^{11}B}{^{10}B} = 5,00 \pm 0,05$$

- 1,4 g/l dans le bouilleur -1- de la colonne principale avec le rapport :

$$\frac{^{11}B}{^{10}B} = 4,04 \pm 0,04$$

tandis que les teneurs en haut et bas de la colonne annexe étaient respectivement de 0,84 g/l et 30 g/l.

Le facteur d'enrichissement à l'équilibre est donc très voisin de 1,25 ce qui correspond à une hauteur de plateau théorique de 15 cm.

CHAPITRE V

REALISATION D'UNE CASCADE DE SEPARATION DES ISOTOPES DU BORE

A la suite de l'étude du chapitre III relative à l'échange borate de méthyle-borate de sodium, nous avons tenté de mettre au point un appareillage susceptible d'être mis en application pour une production éventuelle d'isotopes séparés. Son principe a déjà été décrit au chapitre III dans lequel nous avons montré que l'une des difficultés est d'assurer l'élimination en continu de phosphate de sodium formé dans le bouilleur principal. Dans la réalisation qui va être décrite, le liquide du bouilleur est traité dans un appareil annexe de façon à obtenir une solution aqueuse du phosphate de sodium qui peut être éliminée alors automatiquement au moyen d'une pompe doseuse.

I - CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DE LA COLONNE D'ECHANGE ISOTOPIQUE

Rappelons d'abord que - au sommet de la colonne principale, le borate de méthyle se condense et qu'il est saponifié par une arrivée continue de solution hydrométhanolique de soude. On peut donc admettre que le flux descendant de $Na\ BO_2$ est directement conditionné par le débit de soude,

- au bas de cette colonne, ce borate est de nouveau estérifié par une arrivée continue d'acide phosphorique et le flux de vapeur de borate de méthyle dépend alors :
  - du débit de distillation
  - de la concentration en acide borique
  - et de la composition du liquide qui détermine le coefficient de partage du bore entre la phase vapeur et la phase liquide.

Ce coefficient de partage du bore entre liquide et vapeur joue aussi un rôle important dans la colonne annexe car il permet de connaître les conditions nécessaires à l'élimination du phosphate sans entraînement de bore.

C'est pourquoi, nous avons complété notre étude par le tracé du diagramme indiquant le rapport de la concentration du bore en phase vapeur à la concentration du bore en phase liquide en fonction de la composition de la phase liquide en méthanol, eau et H_3PO_4. En vue de l'utilisation pratique de ce diagramme, nous avons vérifié que la présence dans la solution de phosphate de sodium dissous ne modifiait pas nos résultats du moins dans l'intervalle de concentrations correspondant aux conditions expérimentales d'une installation de séparation isotopique.

Pour réaliser ce diagramme, nous avons utilisé un petit appareil à distiller dont la colonne a une efficacité voisine de 1 plateau. La composition de la solution initiale est d'abord déterminée par dosage chimique : la teneur en eau est mesurée par la méthode de Karl Fisher, celle d'acide phosphorique par titrimétrie et celle du bore converti en B $(OCH_3)_3$ par titrimétrie au pH. mètre. Chaque prise initiale de solution de 200 ml est distillée en 8 fractions de volumes sensiblement égaux et mesurés exactement. L'analyse de chacune de ces fractions permet de connaître non seulement sa composition en bore eau et méthanol, mais aussi, par différence, celle du résidu correspondant (qui s'enrichit évidemment en H_3PO_4 non volatil). Dans chaque cas, on calcule le rapport de la quantité de bore recueillie dans la fraction de distillat à la quantité de bore restée en phase liquide et cette valeur est reportée sur un axe perpendiculaire au plan du diagramme ternaire eau-méthanol H_3PO_4 au-dessus du point représentatif de la composition du liquide correspondant. Les résultats sont présentés sur les figures (XV) et (XVI).

Sur le diagramme ternaire de la figure (XV) on a observé que le point figuratif de la phase liquide décrit, dans les 8 distillations étudiées une courbe approximativement linéaire ce qui traduit une faible modification - au cours d'une expérience - du rapport Eau/PO_4H_3, que nous avons fait varier entre 0,5 et 5. L'évolution du rapport bore en phase vapeur/bore en phase liquide a été représentée sur la figure (XVI) par 5 courbes correspondant à des intersections du diagramme ternaire par des plans verticaux.

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons préciser les conditions de fonctionnement de la colonne principale et déterminer celles de la colonne annexe d'élimination du phosphate.

En effet, dans la colonne principale, le régime stationnaire est atteint quand les flux de bore ascendant et descendant sont égaux.

Par exemple, si le débit de soude est fixé, le bouilleur devra contenir une solution dont la composition en acide borique, alcool méthylique, eau, et acide phosphorique sera déterminée à l'aide des diagrammes XV et XVI : afin d'éviter l'immobilisation d'une trop grande quantité de bore dans le bouilleur (qui s'enrichit en bore-10).

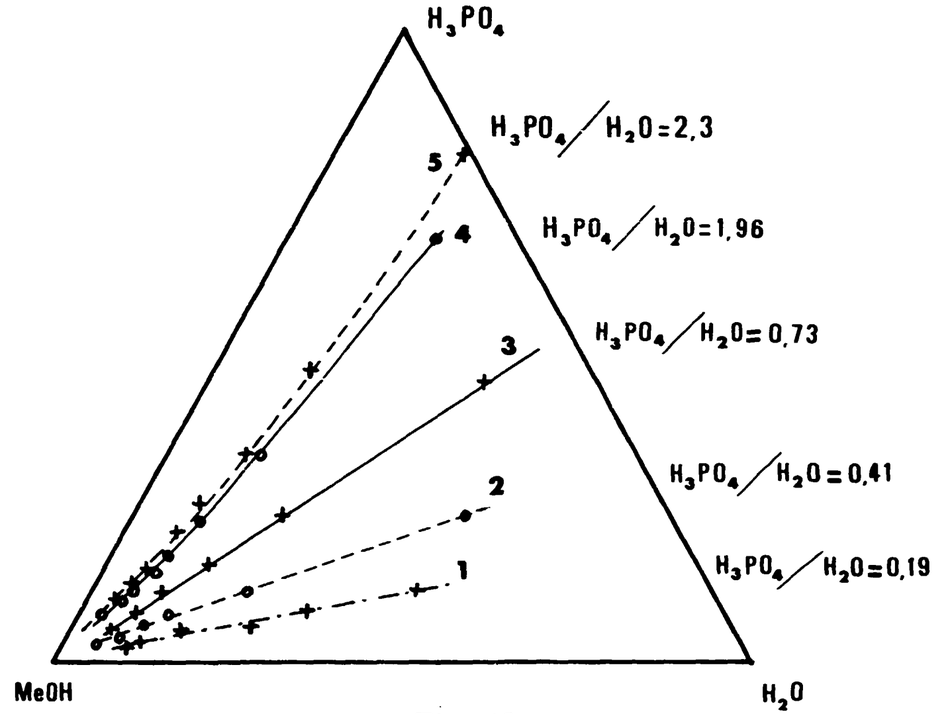
Cette composition sera choisie de manière à assurer une phase vapeur nettement plus riche en bore que la phase liquide.

La composition dans le bouilleur est alors maintenue constante par une alimentation continue et calculée d'acide phosphorique, car ce dernier s'élimine en même temps que le phosphate de sodium dans la colonne annexe. En outre, parmi les diverses possibilités qui fixent le rapport bore en phase vapeur/bore en phase liquide, le point figuratif choisi devra correspondre à une composition ayant la plus faible teneur en H_3PO_4 pour limiter la consommation de cet acide.

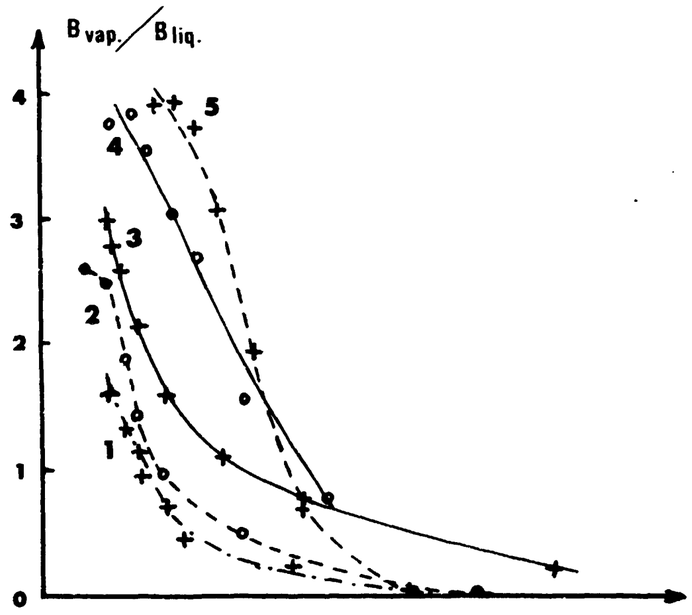
II - CONDITION D'ELIMINATION DU PHOSPHATE FORME

Le principe de l'élimination continue du phosphate est le suivant :

- le liquide du bouilleur principal dans lequel s'accumule le phosphate de sodium est extrait en continu par une pompe doseuse, traité dans une installation annexe qui sépare la phase volatile (CH_3OH + B $(OCH_3)_3$ de la phase aqueuse (contenant l'acide phosphorique et le phosphate de sodium).



- Fig. 15 -



- Fig. 16 -

La phase volatile est recyclée dans le premier bouilleur tandis que la solution aqueuse est rejetée.

- En fait, cette installation annexe est plus facilement réalisable à l'aide de deux colonnes :

- dans la première colonne (n° 2), riche en alcool, la récupération totale du bore sous forme de borate de méthyle est assurée en sorte que, au bas de cette colonne s'écoule une solution hydro-méthanolique de phosphate de sodium.

- dans la deuxième colonne (n° 3), la solution hydro-méthanolique précédente est traitée de manière à assurer la récupération de l'alcool méthylique.

L'analyse du précipité a montré qu'il était principalement constitué de phosphate monosodique NaH_2PO_4 ; donc, à partir du débit de soude, et de la limite de solubilité du phosphate dans la solution, il est possible de calculer le débit d'extraction du liquide du bouilleur principal, et par suite les dimensions de la colonne n° 2. En effet, pour que celle-ci ne soit pas perturbée par l'injection du liquide à traiter, il est nécessaire qu'elle ait un débit nominal très supérieur au débit du liquide à traiter.

Signalons d'autre part que le point d'injection de la solution de phosphate dans la colonne n° 2 doit être aussi déterminé convenablement, car si la solution extraite se trouve au contact d'un liquide trop riche en alcool, il risque de se produire un précipité de phosphate si le débit est insuffisant pour assurer la dissolution du sel.

Ainsi, le régime de la colonne n° 2 doit être réglé de façon à :

- assurer l'estérification complète du bore par un enrichissement convenable du milieu en alcool.
- conserver au phosphate une solubilité suffisante en phase liquide pour assurer son élimination.

La colonne n° 3, enfin, a seulement pour rôle de séparer les fractions aqueuse et méthanolique du liquide du 2ème bouilleur. Ce dernier pouvant être maintenu plus riche en eau et en H_3PO_4 que celui du 1er bouilleur, sa concentration en phosphate sera plus élevée et le débit de liquide à traiter par la troisième colonne sera plus faible. Les conditions de fonctionnement de celle-ci seront donc simplement fixées de manière à maintenir une composition constante et convenable au liquide du 2ème bouilleur.

III - DESCRIPTION DE L'INSTALLATION ET RESULTATS

L'ensemble de l'appareil est représenté sur la figure XVII.

- La colonne d'échange isotopique est formée de deux éléments adiabatiques pyrex à double enveloppe argentée de 2,5 cm de diamètre intérieur et 60 cm chacun de longueur utile. Elle est remplie d'anneaux de Dixon en cuivre de 2,5 mm de diamètre et alimentée par un bouilleur de deux litres assurant un débit de liquide contrôlé par débitmètre d'environ 240 ml/heure.

Nous avons choisi pour le liquide du bouilleur un mélange comportant 7,5 % de H_3PO_4 et 13,3 % d'eau ce qui, d'après le diagramme XVI doit assurer un coefficient de partage du bore entre la vapeur et le liquide voisin de 1. En effet, dans cette expérience, nous avons préféré conserver une teneur en eau relativement importante (au détriment de la concentration du bore en phase vapeur) afin d'assurer une solubilité suffisante du phosphate de sodium et ne pas risquer d'être gênés par les cristallisations de sels.

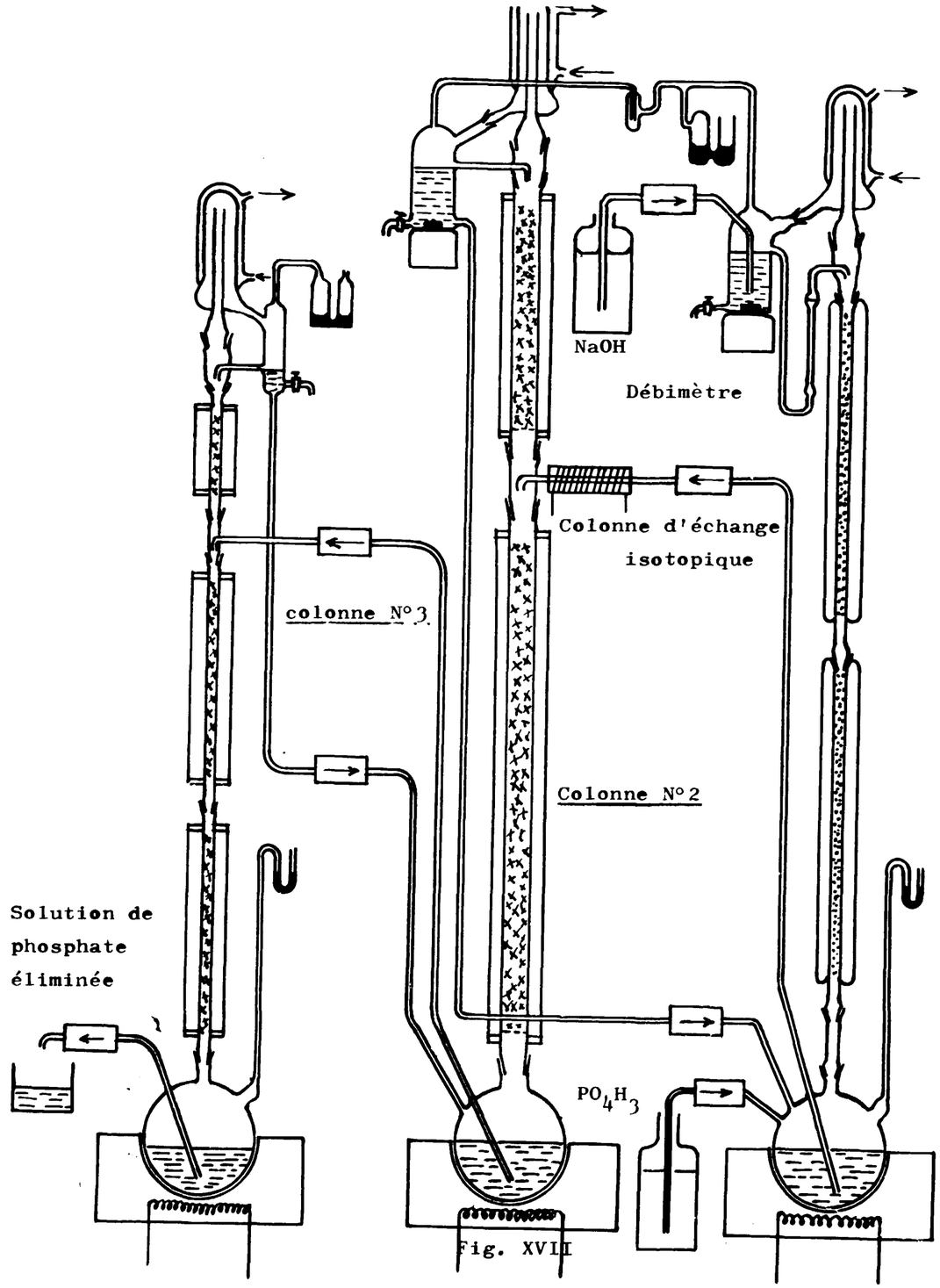


Fig. XVII

La quantité d'acide borique introduite initialement dans l'appareil est voisine de 16 g, et le réglage prévu de manière à en assurer approximativement l'équipartition entre les deux réservoirs extrêmes.

Dans ces conditions, on doit ajouter en haut de colonne 1,14 g de NaOH par heure pour assurer le contre-courant. En fait, dans notre expérience le débit de soude s'est stabilisé en moyenne à 11,7 ml/h d'une solution à 100 g/litre soit 1,17 g/h de NaOH.

Il faut noter ici la difficulté de maintenir un débit aussi faible avec précision pendant toute la durée de l'expérience c'est-à-dire pendant plusieurs jours. Nous avons utilisé pour régler les débits liquides de notre installation des pompes doseuses dont la précision est théoriquement de 1 % mais qui présentent des irrégularités de fonctionnement lorsque le flux de liquide à contrôler ne dépasse pas quelques ml/heure.

L'addition de 1,19 g de NaOH par heure neutralise 2,86 g de H_3PO_4 et donne naissance à 3,5 g de phosphate de sodium NaH_2PO_4 par heure dont il faut assurer l'élimination.

Dans notre expérience, nous avons fixé le débit d'extraction du liquide du 1er bouilleur à 400 ml/heure ce qui nous a permis de maintenir une concentration en phosphate inférieure à 9 g par litre et d'éviter ainsi un dépôt du précipité dans l'appareil.

Ces 400 ml/heure entraînant l'extraction de 53,5 ml d'eau puisque le liquide en contient 13,3 %, et de 30 ml de H_3PO_4. Ces pertes sont compensées par l'addition en bas de colonne de 72 ml/heure d'acide phosphorique à 42 % (soit 30,2 ml de H_3PO_4 et 41,8 ml d'eau) le reste de l'eau soit 11,7 ml est apportée en haut de colonne par la solution de NaOH injectée.

- La deuxième colonne est formée d'un tube de verre de 4,5 cm de diamètre et 150 cm de long dont l'isolement thermique est assuré simplement par un manchon de verre. Le remplissage est constitué d'anneaux de Raschig de 0,7 cm, et le bouilleur est, là encore, un ballon de deux litres chauffé par chauffe-ballon. La tension de chauffage est réglée de manière à assurer à la colonne un débit nominal de 1400 ml/heure.

Dans le réservoir supérieur on prélève 316,5 ml/heure correspondant à la phase volatile $MeOH + B(OCH_3)_3$ qui doit être recyclée dans le premier bouilleur.

Le phosphate de sodium est entraîné dans la solution méthanolique du 2ème bouilleur dont la composition est maintenue constante en régime stationnaire à 20,9 % d'eau, 7,30 % de H_3PO_4 et 71,8 % d'alcool.

- La troisième colonne enfin, d'un diamètre de 2,5 cm est remplie d'anneaux de Raschig de 1 cm. Elle traite la solution du 2ème bouilleur à raison de 310 cc/heure pour en extraire l'alcool - qui est recyclé. Dans le 3ème bouilleur s'accumule la solution du phosphate à éliminer contenant 42 g de sel par litre dans un mélange à 35 % de H_3PO_4 et 65 % d'eau.

L'ensemble de l'installation a été maintenu en fonctionnement permanent pendant plus de 60 heures consécutives, ce qui correspond à l'élimination d'environ 210 g de NaH_2PO_4. A aucun moment, nous n'avons observé la formation de précipité ni dans le 1er bouilleur ni dans la 2ème colonne. De plus, nous avons vérifié que l'extraction du phosphate ne s'accompagnait d'aucune perte de bore : nous n'avons pu, en effet, déceler aucune trace de cet élément ni dans le 2ème ni dans

le 3ème bouilleur, et la quantité totale de bore est bien restée constante dans la colonne de séparation isotopique.

En fin d'expérience, le rapport isotopique en haut de colonne a atteint la valeur $^{11}B/^{10}B = 4,84 \pm 0,03$ en bas de colonne $^{11}B/^{10}B = 3,78 \pm 0,03$ ce qui correspond à un facteur de séparation de 1,28.

Dans cette réalisation qui a seulement pour but de démontrer la validité du procédé, nous avons pu réaliser une séparation effective des isotopes du bore dans la colonne d'échange ; de plus, nous avons déterminé les différents paramètres qui réglent la répartition du bore dans la colonne et nous avons assuré le recyclage des réactifs. Par ailleurs, nous avons réussi à éliminer le phosphate de sodium sous forme d'une solution aqueuse complètement débarassée de bore et d'alcool.

Tel qu'il est décrit, cet appareil se prête bien à l'extrapolation : il faut noter en effet que dans une installation industrielle, les débits de liquide sont plus importants, donc plus faciles à ajuster avec précision à l'aide de pompes doseuses et la sécurité de marche peut être accrue par utilisation de dispositifs classiques d'asservissement. De plus, comme la colonne principale peut avoir des dimensions importantes, il est possible, en la calculant convenablement, d'obtenir l'enrichissement isotopique souhaité à l'aide d'une seule unité de séparation.

RESUME - CONCLUSION

Les nombreuses applications nucléaires du bore posent le problème du dosage de très faibles teneurs de cet élément et celui de la mesure de son abondance isotopique dans divers matériaux. Par ailleurs, les besoins en bore-10 justifient la recherche de méthodes de séparation des isotopes du bore qui doivent associer à un facteur d'enrichissement élevé la possibilité d'être extrapolables à une production semi-industrielle.

En premier lieu, nous avons tenté de doser des traces de bore dans quelques matériaux et réactifs chimiques dans un domaine de teneurs, allant de 0,1 à 10 ou 100 ppm. Nous avons choisi la méthode de dilution isotopique au spectromètre de masse (en utilisant le bore-10 comme traceur), car le traitement chimique peut être considérablement simplifié puisqu'il n'est plus nécessaire d'extraire le bore quantitativement.

Dans ce but, nous avons été conduits à mettre au point une méthode d'analyse isotopique du bore sous forme solide au spectromètre de masse. En effet, l'émission thermoionique du bore est considérablement perturbée par la présence d'impuretés alcalines provenant du traitement chimique. Aussi, l'émission du borax pur, puis en présence de quantités croissantes de soude a été étudiée systématiquement. Nous avons mis en évidence un phénomène d'exaltation de l'émission de $BO_2Na_2^+$ en présence d'un mélange de mannitol (ou de glycérol) + soude en quantités dosées, exaltation qui serait due principalement à des phénomènes d'oxydo-réduction à la surface du filament de la source à émission thermoionique.

Disposant d'une méthode sensible d'analyse isotopique de fractions de microgramme de bore même impur, nous avons simplifié le traitement chimique classique d'extraction du bore, et nous sommes parvenus à doser des teneurs de quelques dixièmes de microgramme dans de la silice fondue et certains réactifs chimiques.

Au cours de nos recherches sur le dosage de traces de bore, nous avons mis en évidence un effet isotopique notable dans la réaction d'échange chimique entre le borate de méthyle et un borate de sodium. Nous avons mesuré le facteur de séparation isotopique α de cette réaction ; sa valeur moyenne a été trouvée égale à 1,03.

Cette valeur élevée nous a incités à rechercher la possibilité de multiplier l'effet élémentaire à l'aide d'une colonne de distillation dans laquelle nous avons résolu, du moins à l'échelle du

laboratoire, les problèmes posés par la régénération des réactifs ; et nous avons pu ainsi montrer que la cinétique d'échange, en particulier, est suffisamment rapide et qu'elle n'influe pas sur la hauteur du plateau théorique de la colonne.

Afin de vérifier que cette valeur de α est conforme aux prévisions théoriques, la constante d'équilibre de cet échange a été calculée. Pour cela, il était préalablement nécessaire d'identifier les espèces en présence. En particulier, par des mesures de RMN effectuées sur le ^{11}B, il a été possible d'attribuer au borate de sodium en solution hydrométhanolique la structure $BO_2^-Na^+$ avec une participation possible de la forme hydratée $B(OH)_4^-Na^+$. Ainsi, le calcul théorique à partir des données spectroscopiques, simplifié par le fait que la réaction comporte des molécules ne différant entre elles que par la substitution isotopique, aboutit à une valeur de l'effet élémentaire α en bon accord avec les valeurs expérimentales.

- La réaction d'échange isotopique peut encore être envisagée en formant le sel borique d'une base volatile. Une telle méthode permettrait la régénération des réactifs par simple hydrolyse. Sur ce principe, une colonne de séparation d'isotopes a pu être mise au point basée sur l'échange entre le borate de méthyle et le borate de diéthylammonium. Le dispositif nécessite alors l'introduction continue d'eau pour permettre la saponification de l'ester borique. Au cours de cette étude a été décelée l'existence, en milieu anhydre, d'un complexe de coordination borate de méthyle-diéthylamine.

Enfin, une cascade expérimentale destinée à séparer les isotopes du bore à l'échelle du laboratoire et basée sur l'échange borate de méthyle-borate de sodium a été construite.

Le fonctionnement de la colonne de séparation a été précisé en déterminant les facteurs qui régissent la distribution du bore dans les différentes parties de l'installation. Le recyclage des réactifs a été réalisé par une arrivée continue de soude qui saponifie le borate de méthyle au sommet de la colonne : en même temps une arrivée d'acide phosphorique au bas de celle-ci réestérifie l'ion borique en produisant un résidu de phosphate de sodium qu'un dispositif annexe élimine automatiquement sous forme d'une solution aqueuse. L'ensemble de ces résultats a abouti à la mise au point d'une installation d'enrichissement isotopique fonctionnant en continu, et facilement extrapolable en vue d'une production plus importante de bore-10.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BENTLEY P.G. et HAMER A.N.
Nature, 1958, 182, 1156

[2] BUJDOSO E.
Nuclear. Phys., 1958, 6, 107

[3] BICHSEL H., BONNER T.W.
Phys. Rev., 1957, 108, 1025

[4] CAHEN G., TREILLE P.
"Précis d'Energie Nucléaire", 1963, 202, Dunod

[5] CAHEN G., TREILLE P.
"Précis d'Energie Nucléaire", 1963, 195, Dunod

[6] Génie Atomique
Tome IV, Vol. I,1961, Presses Universitaires de France

[7] BOUCHET M.
J. des fours électriques : 1959, 1, 23

[8] Génie Atomique
Tome V, Chap. I, 1965, 38, P.U.F.

[9] CHENOUARD J., NIEF G.
Colloque de Spectrométrie de masse et de techniques de comptage.
Bruxelles, 1965, rapport CEA sous presse.

[10] RODDEN C. J.
"Analysis of Essential Nuclear Reactor materials"
1964, 578, USAEC.

[11] SPICER G. S. et STRICKLAND
Anal. Chem. Acta., 1958, 18, 523

[12] MASATOSHI. MIYAMOTO
Bunseki Kagaku, 1963, 12, 1150

[13] MARTIN J. R. and HAYES J. R.
Anal. Chem. 1952, 24, 182

[14] WOLSZON J. D., HAYES J. R., HILL W. H.
Anal. Chem., 1957, 29, 829

[15] WIEDERKEHR V. R. and GOWARD G. W.
Anal. Chem., 1959, 31, 2102

[16] RUSSEL J. J.
Nat. Res. Council. Can. At. Energy Project. Div. Research. M. C. 1957, 47, 40

[17] FELDMAN C.
Anal. Chem. 1961, 33, 1916

[18] SWANN W. B., NABB Mc. W. M., HAZEL J. F.
Anal. Chem. Acta., 1960, 22, 76

[19] REYNOLDS G. F. and TERRY E. A.
J. Polarographic. Soc., 1961, 7, 2

[20] FORNWALT D. E.
Anal. Chim. Acta., 1957, 17, 597

[21] ELLIOT G. et RADLEY J. A.
Analyst., 1961, 86, 62

[22] WHITE C. E. et HOFFMAN D. E.
Anal. Chem., 1957, 29, 1105

[23] KNOP K. et RAB F.
IIIème Conf. Anal. Chem. Prague, 1959

[24] ANDERSON J. R., O'BRIEN K. G., REUTER F. H.
Anal. Chim. Acta., 1952, 7, 226

[25] JONES A. H.
Anal. Chem., 1957, 29, 1101

[26] CALLICOAT D. L. and WOLSZON J. D.
Anal. Chem., 1959, 31, 1434

[27] POWELL W. A., POINDEXTER E. H.
USAEC Rep. CCC. March 1957, 1024, TR. 226

[28] HAYES M. R. and METCALFE J.
"Studies of the Boron-Curcumin Complexe and its use in trace boron analysis".
Congrès de Chimie Analytique. Londres, 5 Octobre 1961

[29] COURSIER J., HURE J., PLATZER R.
Anal. Chim. Acta., 1955, 13, 379

[30] DUCRET L. et SEGUIN P.
Actas do Congresso - Lisbonne 1957, 88
Anal. Chim. Acta., 1957, 17, 207

[31] CHARLOT G.
"Les méthodes de la chimie analytique"
1961, 642, Masson

[32] DUCRET L.
Anal. Chim. Acta., 1957, 17, 213

[33] PASZTOR L., BODE J. D. et FERNANDO Q.
Anal. Chim., 1960, 32, 277

[34] ENGELMANN CH. et CABANE G.
Communication à la conférence
"Modern trends in Activation Analysis".
College Station Texas, Avril 1965, I. A. E. A.

[35] FRANKLIN R., WILSON A.L.
British Report SCS.R. 149, Mars 1953

[36] KO R.
U.S.A.E.C. Report, H.W. 66.219. General Electric Company, Juillet 1960

[37] GARTON F.W.J.
Spectrochim. Acta., 1957, 9, 297

[38] EASTERDAY C.L.
Anal. Chem., 1959, 31, 1867

[39] KOROVIN Y.I. et LIPIS L.V.
"Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful uses of Atomic Energy"
Genève. Vol. 1957, 28, 604-608

[40] ARTAUD J., CHAPUT M., ROBICHET J.
C.E.A. (France) Rapport 1541, 1960

[41] NAKAZIMA T., FUKUSHIMA H.
Bunseki Kagaku 1960, 9, 830

[42] KILLEEN O.P.
U.S.A.E.C. Report Y-1259. Union Carbide Nuclear Company, Janvier 1959

[43] BROWN R., GRAIG R.D., JAMES J.A., WILSON C.M.
Conference - "The ultra purification of semi-conductor materials".
Boston, April 1961

[44] PERIE M., CHEMLA M.
C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 1429

[45] NEWTON D.C., SANDERS J., TYRRELL A.C.
Analyst., 1960, 85, 870

[46] THODE H.G., Mc NAMARA J., LOSSING R.P., COLLINS C.B.
J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 3008

[47] PARWEL A., Von UBISCH H., WICKMAN F.E.
Geochim. et Coschim. Acta., 1956, 10, 185

[48] SANZ H.G. and IGLESIAS J.
Congrès de Spectromètrie de masse
Paris 1964, C.R. publié par Institute of Petroleum, Londres, 1966.

[49] PALMER G.H., DANCE D.F., AITKEN K.L.
A.E.R.E. GP/R 1994, 1956

[50] ABERNATHEY R.M.
IDO. 14503, 1960

[51] RODDEN C.J.
"Analysis of essential nuclear reactor materials".
1964, 1082, USAEC

[52] MELTON C.E., GILPATRIK L.O., BALDOK R., HEALY R.M.
Anal. Chem. 1956, 28, 1049

[53] GORIS P., MORGAN T.D., NIELSEN R.A.
IDO 14549, Avril 1961

[54] LONDON H.
"Separation of Isotopes"
Newnes G. ed.
Chap. 1, 1961

[55] KIRSHENBAUM I., SABI N. et SCHUTZ P.W.
American Report n° A. 2120.

[56] NETTLEY P.T., CARTWRIGHT D.K. and KRONBERGER H.
"Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation".
Chap. 30, Amsterdam 1957, North Holland Publ., 1958.

[57] MUHLENPFORDT J., GAGUA T., SIEVERT G. et ZÜLKE K.
ibid. Ch. 31.

[58] GREEN M. and MARTIN G.R.
Trans. Far. Soc. XLVIII, 1952, 416

[59] Conférence Internationale - "The peaceful uses of Atomic Energy".
Catalogue of the Russian Exhibits, Genève 1955

[60] YONEDA Y., UCHIJIMA T. et MAKISHIMA S.
J. Phys. Chem., 1959, 63, 2057

[61] ROSSET et coll.
Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, 3, 607

[62] HOLMBERG K. E.
British Patent n° 7, 1955, 36, 459

[63] ILROY Mc. R. W. and PUMMERY C. W.
"Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation".
Ch. 11, Amsterdam 1957, North Holland Publ., 1958

[64] HEALY R. M. and PALKO A. A.
J. Chem. Phys., 1958, 28, 2, 211

[65] PALKO A. A. et DRURY J. S.
J. Chem. Phys., 1960, 33, 3, 779

[66] Idid.
J. Chem. Phys., 1964, 40, 2, 278

[67] PALKO A. A., HEALY R. M. et LANDAU L.
J. Chem. Phys., 1958, 28, 2, 214

[68] LONDON H.
"Separation of Isotopes".
Chap. V. 1961, 114, G. Newnes

[69] BROWN H. C. and ADAMS R. M.
J. Am. Chem. Soc. 1942, 64, 2557

[70] HOOKER ELECTROCHEMICAL C_o
American Report A. E. C. U. 3548.

[71] HEALY R. M. and PALKO A. A.
American Report n° 2370, Chem. Eng., 1957, 64, 144

[72] PANCHENKOV G. M., MOISEYEVC V. P. et MALAROV A. V.
Proc. Acad. Sci. U. R. S. S. 1957, 112, 659

[73] PERIE M., DEMAY J., CHEMLA M.
J. Chim. Phys., 1963, 60, 1231

[74] PANCHENKOV G. M., KOLCIN A. M.,
Dokl. Adad. Nauk. U. R. S. S., 1960, 131, 2124

[75] KOLCIN A. M., PANCHENKOV G. M., MALAKOV V. F., STEJNY J.
Kernenergie, 1962, 4, 5, 416

[76] BUSH C. F.
A. E. R. E., A. M. 1961, 74

[77] RAYLEIGH J. W.
Phil. Mag., 1896, 42, 493

[78] JAGER F. M.
Z. Anorg. Chem., 1917, 101, 1

[79] COHEN K.
"The Theory of Isotope Separation".
Nat. Nuclear Energy Series III 1B, 1951, Mc Graw Hill

[80] CARPENI et SOUCHAY P.
J. Chim. Phys., 1945, 42, 149

[81] LEFEBVRE J.
J. Chim. Phys., 1957, 54, 567

[82] INGRI N., LAGERSTROM C., FRYDMAN M., SILLEN L. G.
Acta. Chem. Scand., 1957, 11, 1034

[83] LOURIJSEN-TEYSSEDRE
Bull. Soc. Chim. Fr. 1955, 1111

[84] SHAPIRO I., ONAK T. P., LANDESMAN H., WILLIAMS R. E.
J. Phys. Chem., 1959, 63, 1533-5

[85] KRISHNAN K.
Proc. Indian. Acad. Sci., 1961, 54 A, 88-98

[86] BARCELO J. R.
Anales de Fisica y Quimica, 1964, 60 B, 763

[87] MORGAN H. W. and STAATS P. A.
J. Appl. Phys., 1962, 33, 364

[88] BUCHLER A. et MARRAM E. P.
J. Chem. Phys., 1963, 39, 292

[89] EDWARDS J. O., MORRISON G. C., ROSS V. F., SCHULTZ J. W.
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 266

[90] C. E. A. - Brevet Français, CEA n° 1456-541, 24 Juin 1965, Inventeurs CHEMLA M., DIRIAN G., PERIE M.

[91] GOUBEAU J., BÖHM U.
Z. Anorg. Chemie., 1951, 266, 161

[92] GOUBEAU J. et EKHOFF E.
Z. Anorg. Chemie., 1952, 268, 145

[93] GOUBEAU J., LINK R.
Z. Anorg. Chemie., 1951, 267, 23

[94] SCHECHTER W.
U. S., 24, 1953, 2, 629, 732

[95] URS S. V. et GOULD E. S.
J. Am. Chem. Soc., 74, 2948

[96] C. E. A. - Brevet français. CEA Inventeurs M. CHEMLA, PERIE J., PERIE M., DIRIAN G., n° P. V. 66-348, 21 Juin 1966.

[97] ROTH G. et RAVOIRE J.
Génie Atomique, Tome V 1965, 265, P. U. F.

Manuscrit reçu le 28 mars 1967

FIN