

28. Macro- et microdosage de traces de cobalt

IV¹⁾)²⁾³⁾ Séparation par échangeurs d'ions – Pertes et contaminations au cours de diverses opérations analytiques

par J. Vogel, D. Monnier, W. Haerdi et P. E. Wenger

(27 XI 59)

A. Généralités. – Le dosage de traces de métaux fait partie du contrôle des matériaux entrant dans la fabrication des piles atomiques. Si l'on considère le cas du cobalt, celui-ci doit pouvoir être dosé dans des produits très divers, même s'il ne s'y trouve qu'en quantité extrêmement faible.

C'est ainsi qu'on peut être amené à effectuer un dosage de cobalt dans les aciers inoxydables utilisés pour les circuits de refroidissement (acières 18/8, Inconel, Monel K, etc.), dans le zirconium (gaines des barreaux d'uranium, enveloppes des blocs de graphite) ou en alliage avec le combustible lui-même (alliage uranium-zircalloy 2), dans le cadmium et le hafnium utilisé pour la fabrication des barres de contrôle, dans l'aluminium des cuves de réacteurs, dans les métaux servant d'échangeurs de chaleur (sodium, potassium, mercure, etc.), dans les substances inhibitrices de corrosion que l'on ajoute aux eaux de refroidissement et qui ne doivent pas donner naissance à des corps radioactifs à longue période sous l'influence du bombardement neutronique, dans le graphite servant de modérateur, etc.

Lorsqu'il s'agit de doser des quantités de cobalt inférieures au μg , il est préférable d'effectuer la détermination sur des solutions renfermant aussi peu que possible d'ions étrangers. En effet, ceux-ci, même s'ils ne perturbent pas le dosage en macro-analyse, diminuent la précision des résultats lorsqu'on analyse des traces, soit par l'effet de la force ionique, soit parce que certains phénomènes, négligeables en présence de quantités suffisantes de cobalt, deviennent alors prépondérants. C'est pourquoi nous nous sommes efforcés de mettre au point des séparations aussi spécifiques que possible. Bien entendu, nous avons cherché aussi à réduire le nombre des opérations de même que la quantité et le nombre des réactifs nécessaires, afin de diminuer, dans la mesure du possible, pertes et contaminations.

Dans un article précédent²⁾ a été décrite une méthode de séparation par extraction à la dithizone. Ce processus est rapide et quantitatif, même avec des fractions de μg de cobalt, mais il n'est pas suffisamment spécifique pour des milieux complexes tels que le sang, l'urine, les aciers spéciaux, les alliages, etc. Pour améliorer la séparation, nous avons fait appel aux échangeurs d'ions qui présentent bien des avantages, celui entre autres de n'introduire que des traces de réactif dans la solution. Mais cette méthode de séparation présente elle aussi des inconvénients; c'est ainsi que dans nos

¹⁾ D. MONNIER, J. VOGEL, W. HAERDI & P. E. WENGER, Helv. 42, 1672 (1959).

²⁾ D. MONNIER, W. HAERDI, J. VOGEL & P. E. WENGER, Helv. 42, 1846 (1959).

³⁾ W. HAERDI, J. VOGEL, D. MONNIER & P. E. WENGER, Helv. 42, 2334 (1959).

conditions de travail, les traces de résine mises en solution ou en suspension peuvent dans certains cas gêner le dosage. Lorsqu'on associe les deux processus, on peut effectuer des séparations quantitatives et complètes dans presque tous les milieux, si complexes soient-ils. La détermination finale, spectrophotométrique ou polarographique, s'effectue dans ces conditions sur des traces presques pures du métal à déterminer; elle est précise et ne présente pas de difficultés.

Lors de nos travaux, nous avons utilisé le cobalt 60 comme traceur et la détermination des activités a été faite en utilisant une échelle décadique «Tracerlab 1000 scaler» équipée soit d'une sonde à scintillation type P-20B, soit d'un compteur GEIGER-MÜLLER type TGC-2.

Les déterminations finales sont faites au moyen d'un spectrophotomètre BECKMAN modèle DU avec photomultiplicateur, et les essais polarographiques, avec un appareil à rayons cathodiques de SOUTHERN INSTRUMENTS, modèle K 1000.

On utilise comme traceur une solution de cobalt 60 de $1 \mu\text{C}$ par ml, ayant une activité, mesurée au compteur à scintillation, d'environ 800000 cpm et une teneur en cobalt de $0,18 \mu\text{g}/\text{ml}$.

Principe et discussion du procédé de séparation proposé. Les procédés de séparation que nous proposons la littérature n'assurent pas en général une séparation rigoureuse du cobalt lorsqu'on dose des quantités de l'ordre du μg ou inférieures, et des interférences sont souvent possibles (Ni, Zn, etc.). Une séparation très poussée est d'autant plus nécessaire que la quantité de cobalt à déterminer est plus petite. C'est la spectrophotométrie qui se prête le mieux à un dosage exact sur de faibles quantités de cobalt; on dispose en effet d'un réactif organique extrêmement sensible et sélectif, le nitroso-sel R³⁾; la polarographie est un peu plus délicate, et nous avons constaté qu'il se produit une contamination en Zn par les acides utilisés; or, ce cation devient extrêmement gênant lorsque l'on dose des quantités de cobalt inférieures à $10 \mu\text{g}$. Nous verrons dans un prochain article comment on peut éliminer les traces de zinc de l'acide nitrique et de l'acide perchlorique. Les séparations classiques ne conviennent que pour des quantités supérieures au μg . Nous proposons une méthode qui assure un produit final suffisamment pur sur lequel il est possible de doser des quantités de cobalt bien inférieures au μg , avec une grande sûreté. Nous avons pu constater que lors du dosage du cobalt dans un acier inoxydable 18/8 (cas qui n'est pas particulièrement favorable), on obtient après séparation une réaction avec le nitroso-sel R absolument normale en ce qui concerne l'intensité et la teinte du complexe formé. Le spectre d'absorption a été enregistré et on constate qu'il se superpose exactement à celui que donne le complexe formé à partir d'une solution de cobalt pur. La polarographie donne de bons résultats mais exige pour la destruction de la dithizone des acides exempts de zinc.

Après mise en solution suivant une méthode convenant pour le matériel à étudier, on procède, dans le cas d'un acier par exemple, à une extraction préalable du fer au moyen de l'éther chlorhydrique. La solution aqueuse résultante est ensuite traitée pour en extraire le cobalt au moyen de résine Dowex 1X-8, puis on effectue une dernière purification en procédant à une extraction au moyen d'une solution de dithizone dans l'éther. Après avoir chassé le solvant organique, on décompose le dithizonate de cobalt formé et on dose le cobalt libéré par spectrophotométrie³⁾ ou polarographie¹⁾.

La nature et l'ordre des opérations que nous préconisons ont été établis après de nombreux essais, et nous avons pu constater qu'il n'est pas possible de supprimer l'une ou l'autre des étapes successives sans perturber le résultat de l'analyse.

La séparation préalable du fer au moyen de l'éther chlorhydrique est rendue nécessaire dans tous les cas d'analyse d'acières. Les colonnes de résine Dowex 1X-8 prévues pour fixer les faibles quantités de cobalt ont en effet une capacité insuffisante pour adsorber la totalité du Fe de la prise, et ainsi le cobalt n'est plus retenu quantitativement.

L'extraction au moyen de dithizone ne peut être entreprise directement sur la solution résultante (et à plus forte raison sur la solution primitive); celle-ci contient en effet une trop forte proportion de cations formant des dithizonates, et la quantité de réactif nécessaire devient prohibitive.

La solution provenant du passage dans les colonnes de résine n'est pas suffisamment pure pour qu'on puisse y doser le cobalt; elle contient entre autres des résidus provenant de la résine synthétique qui gênent la détermination, tant polarographique que spectrophotométrique.

L'emploi de la dithizone pour l'extraction finale est nettement préférable à celui du nitroso-2-naphtol-1, car d'une part, les pertes au cours de l'extraction sont beaucoup plus faibles, d'autre part, l'emploi de nitrosonaphtol nécessite toute une série de lavages, ce qui rend l'opération plus longue et plus délicate⁴⁾.

B. Séparation par échangeurs d'ions. — Parmi les diverses techniques proposées, celles qui utilisent les résines basiques (amines quaternaires) nous ont donné les meilleurs résultats pour des quantités de cobalt de l'ordre du μg et au dessous. KRAUS & MOORE⁵⁾ ainsi que THIERS & YOE⁶⁾ ont montré qu'en milieu chlorhydrique, les métaux forment des anions complexes qu'il est possible de retenir sur des résines basiques. Comme la structure et la stabilité de ces complexes varient d'un métal à l'autre, on peut effectuer de bonnes séparations en jouant sur la concentration des ions chlorure. Ainsi en milieu HCl 9 M, un certain nombre de métaux lourds sont retenus, dont le cobalt. Les métaux alcalins et alcalino-terreux, le nickel, le manganèse et le chrome passent. Au moyen de HCl 4 M, on élue le cobalt seul. Le cuivre, le fer et le zinc seront extrait de la colonne avec HCl 0,01 M.

Nous avons donc appliqué cette méthode à la séparation de traces de cobalt en présence de divers autres ions métalliques en grande quantité. Il s'agissait de savoir jusqu'où la séparation pouvait se faire et d'étudier les phénomènes de rétention irréversibles qui se manifestent parfois à la surface des résines. L'étude a été facilitée par le fait qu'à chaque solution nous avons ajouté du cobalt radioactif (^{60}Co). La mesure des activités au moyen d'un compteur à scintillation permet ainsi de localiser les pertes.

Mode opératoire. La colonne, dont le volume utile a été réduit au minimum (diamètre intérieur de 8 mm, hauteur 120 mm) est remplie d'une résine Dowex 1X-8 (anions fortement basiques $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), préalablement décantée plusieurs fois dans HCl 0,01 M pour en éliminer les particules trop fines. La colonne est lavée avec 30 ml de HCl 0,01 M puis saturée avec 5 ml d'une solution HCl 9 M. On fait passer l'échantillon en solution dans HCl 9 M (10 à 20 ml) sur la colonne, puis celle-ci est lavée avec 20 ml de HCl 9 M. On élimine ainsi quantitativement le

⁴⁾ R. C. ROONEY, Metallurgia 58, 205 (1958).

⁵⁾ K. A. KRAUS & G. F. MOORE, J. Amer. chem. Soc. 75, 1460 (1953).

⁶⁾ R. E. THIERS, J. F. WILLIAMS & J. H. YOE, Analyt. Chemistry 27, 1725 (1955).

nickel et le manganèse ainsi que les métaux alcalins et alcalino-terreux. On élue ensuite avec 30 ml de HCl 4 M. On ajoute 1 ml de KCl 0,1 N à la solution qu'on obtient, on évapore à sec, reprend par 1 ml d'eau distillée en frottant au moyen d'une baguette de verre, et on effectue la détermination spectrophotométrique ou polarographique du cobalt.

Une telle méthode assure la séparation dans d'excellentes conditions du fait que l'on n'introduit pas d'ions étrangers dans la solution en dehors de l'acide nécessaire à l'éluion. La contamination est ainsi réduite au strict minimum.

Etude quantitative de la séparation du cobalt sur Dowex 1X-8. La séparation du cobalt a été suivie au moyen de ^{60}Co . Nous avons utilisé des solutions contenant de $1,5$ à $0,45 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}$ de Co total ayant une activité de 29000 à 200 cpm, mesurée au moyen d'un compteur à scintillation.

Durant la période d'adsorption, nous avons prélevé au bas de la colonne des prises de 2 ml (5 prises réparties sur toute la durée de l'opération); leur activité a été mesurée au moyen d'une sonde à scintillation équipée d'un cristal creux, et elle a été trouvée pratiquement nulle. La fixation de l'ion Co^{++} est donc rigoureusement quantitative. Des prises ont ensuite été effectuées dans les mêmes conditions durant la période de lavage des colonnes pour voir si un entraînement se produit à ce moment; nous avons constaté une fois seulement une légère activité dans les 7 derniers ml d'acide de lavage d'une colonne ayant fixé $1,5 \mu\text{g}$ de Co avec une activité de 28720 cpm; la perte a été de 80 cpm, ce qui représente moins de 0,3% de la prise initiale.

Nous avons ensuite procédé à l'éluion. Les mesures d'activité effectuées nous donnent les valeurs suivantes (tab. I) (moyennes de 5 mesures de 5 min chacune).

Le cobalt se fixe donc très facilement et quantitativement sur la résine, même pour des quantités de l'ordre du $1/_{10}$ de nanogramme. L'éluion est responsable de pertes légères comprises entre 2 et 3%. Les résines ne doivent donc pas être utilisées un trop grand nombre de fois si on veut éviter toute contamination lors d'analyses ultérieures.

Tableau I. *Pertes de cobalt lors de la séparation sur résine Dowex 1X-8*
(Volume de résine, 6 ml, 100–200 mesh)

Prise de cobalt (μg)	Activité totale en cpm		Pertes (%)
	initiale	après éluion	
1,5	28 720	28 080	2,23
$11,75 \cdot 10^{-4}$	5 220	5 160	1,16
$4,73 \cdot 10^{-4}$	2 103	2 110	0
$2,41 \cdot 10^{-4}$	1 071	1 040	entre 2,7 et 2,9
$0,47 \cdot 10^{-4}$	210	195	-*)

*) Pour une activité aussi faible, l'erreur sur les comptages des colonnes 2 et 3 est de $\pm 5\%$; un pourcentage de perte calculé à partir de ces deux valeurs n'a donc plus de signification. Le rapport cobalt inactif/cobalt actif du premier essai est différent de celui des autres.

Volume minimum de résine Dowex 1X-8 nécessaire à la séparation. La séparation proposée ci-dessus se fait au moyen d'une colonne de 8 mm de diamètre, dans laquelle la hauteur de la résine atteint 120 mm, ce qui correspond à un volume apparent de 6 ml environ. Nous avons cherché à réduire le volume nécessaire pour la rétention quantitative du cobalt, pour diminuer le temps des opérations et surtout pour réduire

les pertes dues à l'adsorption irréversible du cobalt sur le Dowex. Bien entendu, ce volume dépend aussi des ions étrangers (du fer par exemple) qui se fixent avec le cobalt sur la résine et en provoquent la saturation. Nous avons effectué une série d'essais sur des solutions de 1 µg de cobalt pur. Dans ces conditions, on observe un minimum de pertes pour un volume de 3 ml; en effet, pour une hauteur de résine de 60 mm, soit un volume apparent de 3 ml environ, les pertes sont de l'ordre de 1% pour la séparation et l'éluion du cobalt; elles sont donc un peu inférieures à celles qu'on observe avec des colonnes de 120 mm de hauteur. Si on réduit encore celle-ci, les pertes augmentent, et pour un volume de résine de 1 ml, elles sont comprises entre 2 et 3%. La séparation est donc encore bonne dans ces conditions, mais il n'est pas recommandé de diminuer encore le volume de l'adsorbant. Dans chaque cas et selon les ions en présence, il faudra déterminer expérimentalement la quantité optimale de résine nécessaire.

C. Essais de réextraction de l'ion cobalt par une solution aqueuse. – Dans un article précédent²⁾, les conditions d'extraction du cobalt par une solution de dithizone dans l'éther ou le tétrachlorure de carbone ont été données. Nous avons cherché à faire repasser le cobalt dans la solution aqueuse pour éviter l'opération de destruction du dithizonate de cobalt.

Selon la littérature, le complexe $\text{Co}(\text{HDz})_2$ est détruit en milieu suffisamment acide et le cobalt ionique repasse en phase aqueuse. Pour vérifier cette assertion, nous avons utilisé le ^{60}Co qui nous a permis de déterminer le coefficient de partage entre la phase aqueuse et la phase organique. Nous avons utilisé d'une part de l'acide nitrique 7 N et d'autre part de l'acide chlorhydrique 6 N. Les résultats sont sensiblement équivalents dans les deux cas.

Les activités suivantes ont été notées:

Solution primitive à ^{60}Co en phase organique	40 880 cpm
Reste dans la solution organique après la 1 ^{re} extraction	23 080
Reste dans la solution organique après la 2 ^e extraction	13 780
Reste dans la solution organique après la 3 ^e extraction	10 690
Reste dans la solution organique après la 4 ^e extraction	8 840

Le coefficient de partage est donc loin d'être favorable à cette réextraction. D'autre part, la grande quantité d'acide nécessaire introduit un certain pourcentage d'ions étrangers. Les produits de décomposition de la dithizone passent également en solution aqueuse, et la polarographie montre la présence de trois vagues de réduction qui gênent la détermination correcte du cobalt. Le dosage de quantités de cobalt de l'ordre de µg de Co et moins semble donc impossible dans ces conditions.

La suite de l'analyse nécessite donc la destruction du dithizonate de cobalt, et nous avons étudié les différents moyens d'y parvenir.

D. Etude de la destruction de la dithizone. – 1° *Par calcination.* Après évaporation du solvant organique, dans un creuset de platine pour éviter les risques de contamination par les parois du récipient, le résidu est porté au rouge pendant 10 min. Par ce traitement, on décompose totalement le dithizonate de cobalt et la vague polarographique obtenue après redissolution du cobalt est comparable à celle que donne une solution de cobalt pure. On observe malheureusement des pertes importantes, de l'ordre de 30 à 50%, dues à une adsorption des ions cobalt par le platine (voir étude p. 225). Pour diminuer l'adhérence du Co sur le platine, nous avons abaissé

la température de destruction, le résidu étant chauffé à 220° seulement au moyen d'une calotte chauffante infra-rouge placée à proximité immédiate. L'adhérence est effectivement moins forte, mais le procédé n'est toujours pas satisfaisant: la destruction de la dithizone est maintenant incomplète et les produits de décomposition perturbent la détermination polarographique. De plus, la solution garde une teinte jaune assez prononcée qui gêne la mesure spectrophotométrique.

2° Par NO_3H concentré. Nous avons cherché à détruire le dithizonate de cobalt au moyen d'acide nitrique concentré bouillant en opérant de la manière suivante:

- a) Evaporation à sec de la solution de dithizonate de cobalt dans un becher PHILIPS suffisamment haut. Adjonction de 3 ml d'acide nitrique. On chauffe doucement au début de la réaction pour éviter qu'elle ne soit trop vive (recouvrir d'un verre de montre), puis on porte la température à environ 120°. La solution se décolore peu à peu. On rajoute de temps en temps de l'acide nitrique par portion de 1 ml.
- b) Après décoloration complète, on enlève le verre de montre et laisse évaporer l'acide; on reprend ensuite par 5 ml d'eau et on transvase dans une capsule. On évapore à sec sous une calotte chauffante.
- c) On reprend par 0,5 ml de KCl 0,1 N.

Les résultats obtenus à la polarographie sont décevants. La dithizone est détruite comme telle, mais il subsiste des produits de décomposition qui perturbent la courbe polarographique. Il se produit également un saut à -1,3 volt, dû au zinc¹), exactement à l'emplacement de celui du cobalt. Ce saut est trop important pour que le cobalt puisse être dosé par différence, même si sa hauteur était constante, ce qui n'est pas le cas.

La suite des essais de minéralisation nous ont montré qu'il n'est pas possible d'obtenir une destruction complète de la dithizone par ébullition en présence d'acide nitrique concentré; il subsiste un résidu légèrement coloré en jaune ou jaune-brun.

Le traitement au moyen d'eau régale ne donne pas de meilleur résultat.

3° Par ClO_4H concentré. Si le résidu organique est important, un traitement préalable au moyen d'un peu d'acide nitrique concentré doit être fait de manière à éviter une réaction violente.

On évapore à sec et reprend par ClO_4H . On chauffe à environ 180° pendant 1 à 2 h de manière à obtenir une décoloration complète, la capsule étant recouverte d'un verre de montre rempli d'eau pour assurer un certain reflux. Après décoloration, on évapore l'acide perchlorique au moyen d'une calotte chauffante.

Le résidu est ensuite traité par 1 ml d'acide chlorhydrique, puis par 1 ml d'eau pour chasser les dernières traces d'acide. On ajoute en cours d'évaporation un volume de KCl 0,1 N correspondant au volume final de la solution.

On obtient ainsi un résidu blanc se solubilisant entièrement. La spectrophotométrie s'effectue dans ces conditions aussi facilement que sur une solution pure de cobalt. Les polarogrammes par contre présentent un saut dû au zinc introduit par les acides. Ce saut gêne la détermination de très faibles quantités de cobalt¹).

E. Pertes de cobalt survenant au cours des diverses opérations. — Les causes d'erreurs les plus importantes viennent des pertes et contaminations qui se produisent au cours de l'analyse. Ces dernières sont plus faciles à évaluer parce qu'elles proviennent essentiellement des réactifs. En effet, les apports de cobalt dus à l'atmosphère ou aux récipients sont négligeables et la détermination d'un blanc permet de connaître les erreurs provenant des réactifs.

Les pertes par contre sont plus difficiles à évaluer. Même lorsqu'on travaille avec soin, on ne peut éviter celles qui proviennent de la volatilisation et surtout de l'adsorption. Ce dernier phénomène n'est pas reproductible. L'étude systématique des pertes a été considérablement facilitée par l'emploi de ^{60}Co ajouté à chaque échantillon.

1° *Pertes par volatilisation.* Elles ont été déterminées tout d'abord sur des solutions de chlorure de cobalt marqué au ^{60}Co sans addition d'ions étrangers. Lorsque les températures auxquelles sont soumises la solution puis le résidu sec après évaporation ne dépassent pas 250°, (plaqué chauffante ou épiradiateur), il ne se produit pas de pertes par volatilisation. Celles-ci ne commencent à se faire sentir que lorsque les températures dépassent 500°, et même dans ces conditions, elles ne sont pas très importantes. C'est ainsi qu'une calcination au rouge pendant 10 min ne diminue l'activité du résidu (donc la teneur en cobalt) que de 5 à 10% environ.

Voici par exemple les résultats (voir tab. II) que nous avons obtenus au cours de 4 évaporations successives (une petite quantité d'un électrolyte de base (KCl) a été ajoutée à la solution de manière à empêcher une adsorption de Co sur les parois des capsules).

Conditions de travail: De petites capsules de pyrex de 4 cm de diamètre et 1,8 cm de hauteur reçoivent la prise de cobalt marqué et 1 ml de KCl 0,1 N; volume total de la solution: 2 ml. On place les capsules sous une calotte chauffante de manière que la température atteigne 150°. Après évaporation (durée: 30 à 40 min), on reprend par 2 ml d'eau et on mesure l'activité au moyen d'un compteur GEIGER-MÜLLER sensible aux rayons γ , placé dans un château de plomb. Il faut que la géométrie soit aussi reproductible que possible. Les chiffres donnés dans les tableaux suivants sont la moyenne de 5 mesures de 1 minute chacune.

Tableau II. *Contrôle de la volatilisation de Co en solution aqueuse*
(Activités en cpm des résidus d'évaporation)

Quantité de Co (μg)	1 ^{re} évaporation	2 ^e évaporation	3 ^e évaporation	4 ^e évaporation
1,0	4071	3889	4062	4060
1,0	4342	4307	4360	4341
1,0	4440	4342	4396	4433

Les petites différences sont dues à des erreurs de comptage provenant essentiellement des conditions de géométrie. Ainsi, après évaporations successives pendant environ 3 h, il ne s'est produit, à la température considérée, aucune perte appréciable de cobalt par volatilisation.

La destruction de la dithizone étant rendue nécessaire du fait du processus de séparation choisi, nous avons étudié les pertes qui se produisent au cours de cette opération.

Des solutions de 1 μg , puis de 0,1 et 0,01 μg de cobalt marqué contenant 1 ml de KCl 0,1 N ont été évaporées en présence de HCl concentré, et ceci plusieurs fois de suite. Les conditions de travail sont les mêmes que précédemment, mais avant de rajouter une nouvelle quantité de HCl (2 ml), on évapore la quantité d'eau introduite pour effectuer le comptage.

Le tab. III indique les activités enregistrées pour les capsules contenant le résidu dissous avec 2 ml d'eau.

Nous voyons ici aussi que l'activité reste constante pendant les 4 h de traitement; il ne se produit aucune perte par sublimation ou entraînement de vapeur, même pour des quantités de cobalt de l'ordre du $1/100$ de μg . Des expériences identiques

ont été effectuées avec l'acide perchlorique et nous avons noté les activités suivantes (tab. IV).

Nous observons souvent ici un net accroissement de l'activité des capsules. Celui-ci n'est pas dû à une augmentation de la teneur en cobalt évidemment, mais il est la conséquence d'un rapprochement des particules actives de la fenêtre du compteur GM, sorte de migration qui se produit lorsqu'on évapore en présence

Tableau III. *Contrôle de la volatilisation de Co en solution chlorhydrique*
(Activités en cpm des résidus d'évaporation)

Quantité de Co (μg)	1 ^{re} évaporation	2 ^e évaporation	3 ^e évaporation	4 ^e évaporation
1,0	3916	4040	4193	4011
1,0	4722	4781	4674	4753
1,0	3842	4005	4008	4080
0,1	1688	1651	1662	1701
0,1	1424	1363	1291	1355
0,1	1846	1773	1842	1848
0,01	102	110	101	99
0,01	130	122	120	132
0,01	128	148	140	132

Tableau IV. *Contrôle de la volatilisation de Co en solution perchlorique*
(Activités en cpm des résidus d'évaporation)

Quantité de Co (μg)	1 ^{re} évaporation	2 ^e évaporation	3 ^e évaporation	4 ^e évaporation
1,0	4423	4773	4548	4902
1,0	4204	4996	5163	6609
1,0	4355	4933	5185	5644
1,0	4400	4784	5228	4970
0,1	1871	2023	1970	1877
0,1	1735	1687	1762	1718
0,1	1788	1742	1894	1873
0,01	182	196	204	191
0,01	189	185	202	195
0,01	186	185	193	217

d'acide perchlorique; le résidu solide grimpe le long des bords de la capsule. Nous avons d'ailleurs confirmé ce fait en effectuant les mesures avec un détecteur placé à une distance plus grande des capsules, de manière que la différence de géométrie se fasse moins sentir; après la troisième évaporation à sec, on obtient une stabilisation des comptages.

En résumé, on peut considérer que les pertes par volatilisation sont négligeables dans nos conditions de travail, aussi bien dans les solutions aqueuses qu'en milieu chlorhydrique ou perchlorique et jusqu'à des concentrations en cobalt de l'ordre de 0,01 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

2° *Pertes par adsorption.* Ce phénomène est particulièrement gênant lors du dosage de traces, car il n'est pas très reproductible; il est difficile à prévoir et à évaluer, et un essai à blanc ne permet pas toujours de l'estimer avec une précision suffisante. Il faut donc diminuer l'adsorption autant que possible.

Nous avons observé que l'adsorption du cobalt sur les parois des récipients se manifeste surtout lorsqu'on évapore à sec, et davantage encore quand le résidu est calciné. Nous avons étudié chacun de ces phénomènes et plus particulièrement ceux qui se produisent dans les milieux chlorhydriques et perchloriques que nous utilisons constamment.

L'adsorption du cobalt varie suivant la nature du récipient utilisé. A ce point de vue, le platine se révèle particulièrement défavorable et nous avons pu constater, bien que nous utilisions un creuset de platine neuf dont l'intérieur était parfaitement poli, qu'il restait après chauffage à environ 500°, jusqu'à 67% du cobalt fixé aux parois (pour des quantités de l'ordre du µg). Après la reprise du résidu par de l'eau distillée, le cobalt adhère si fortement au platine que plusieurs traitements successifs par l'acide nitrique bouillant n'arrivent pas à le détacher complètement des parois. La fusion au moyen d'hydrogénosulfite elle-même laisse subsister une activité de 25%. Le téflon présente également une forte affinité pour le cobalt; si la quantité de Co adsorbée n'est pas supérieure à celle qui se fixe sur le verre dans les mêmes conditions, il est par contre encore beaucoup plus difficile de le remettre en solution.

Nous avons étudié particulièrement le cas du pyrex qui adsorbe peu ce métal en présence d'un électrolyte indifférent et que nous utilisons pour effectuer les opérations de séparation et de dosage.

Nous avons effectué une série d'essais en augmentant de plus en plus la quantité de solution de cobalt marqué (0,18 µg/ml donnant au compteur GEIGER-MÜLLER une activité de 27280 cpm) introduite dans les capsules auxquelles on ajoute une charge de 1 ml de KCl 0,1 N. Après

Tableau V. *Détermination de l'adhérence du Co sur le verre Pyrex*

Co introduit		Activité des capsules vidées et rincées (en cpm)			% de Co fixé sur le verre
Volume	µg de Co	Capsule 1	Capsule 2	Capsule 3	
0,2 ml	0,036	18	36	27	0,49
0,4 ml	0,07	142	167	146	1,38
0,6 ml	0,11	102	174	115	0,79
0,8 ml	0,14	111	209	133	0,69
1,0 ml	0,18	40	115	77	0,28
1,2 ml	0,22	119	269	332	0,73
1,4 ml	0,25	243	317	217	0,68
1,6 ml	0,29	431	530	537	1,14

évaporation, on introduit 2 ml d'acide (HCl ou ClO₄H), on évapore de nouveau et on reprend par 2 ml d'eau puis on frotte avec une baguette de verre pour faciliter la mise en solution du résidu. Après transvasage de la solution obtenue, la capsule est lavée au moyen d'une pissette. L'activité de la capsule ainsi vidée est mesurée au compteur GM pour déterminer la quantité de cobalt restant fixée sur le verre.

Les résultats obtenus sont données dans le tab. V où chaque valeur est la moyenne de 5 comptages (les 3 capsules ont été traitées de manière identique et le pourcentage de cobalt fixé a été calculé à partir de la moyenne des activités enregistrées pour chaque capsule).

Pour déterminer le pourcentage de cobalt restant fixé sur le verre, on a rapporté l'activité enregistrée pour chaque capsule, à celle que donne 0,1 ml de la solution de cobalt, placé dans les mêmes conditions géométriques.

La quantité de cobalt adsorbée oscille donc autour d'une valeur de 0,8%, elle n'est pas constante, mais elle est faible.

Remarque. Nous avons voulu nous rendre compte également si dans l'adsorption du cobalt actif il ne se produit pas d'effet isotopique. Pour cela, nous avons ajouté 5,9 µg de cobalt inactif à 0,29 µg du Co marqué utilisé dans le tableau V. Après évaporation dans les mêmes conditions que précédemment, nous mesurons l'activité. La quantité de cobalt présente dans la capsule est de $0,29 + 5,9 = 6,19$ µg de cobalt total. Si le cobalt actif n'est pas adsorbé préférentiellement, on doit observer une activité restante d'environ:

$$\frac{500 \cdot 0,29}{6,19} = 23 \text{ cpm}$$

(500 cpm représentent la valeur moyenne de l'activité restante, tab. V, dernière ligne, pour la solution renfermant 0,29 µg de Co marqué.)

Or, nous observons une activité de 20 cpm en moyenne. On peut donc conclure que le pyrex adsorbe de la même façon le ^{60}Co et le ^{59}Co .

3° *Etude de l'adsorption du Co sur les parois traitées au moyen de produits non mouillants.* Pour diminuer l'adsorption des métaux sur les parois des récipients, il est préconisé dans la littérature, entre autres, deux substances: le méthyltrichlorosilane d'une part, et le «Desicote» BECKMAN d'autre part. Si l'on traite une paroi de verre avec l'un des produits mentionnés, celle-ci n'est plus mouillée par les solutions aqueuses. Les transvasements de liquide sont ainsi grandement facilités et deviennent pratiquement quantitatifs sans rinçage, donc sans augmentation de volume. D'autre part, lors des évaporations à sec, le résidu solide se concentre progressivement dans un volume de plus en plus réduit, et lorsque le récipient est sec, il est rassemblé de manière compacte, ce qui en facilite la reprise ultérieure; enfin, il est possible que les métaux soient moins adsorbés sur ces produits que sur les parois non traitées.

Le méthyltrichlorosilane s'utilise en solution à 3% dans le tétrachlorure de carbone. Le récipient enduit est séché à 120–130° pendant 1 h. Le «Desicote» s'applique tel quel et après rinçage à l'eau distillée, on laisse sécher à température ordinaire. Ces deux produits résistent aux acides concentrés, même jusqu'à 180° environ (la limite de température supportée n'a cependant pas été déterminée) et conviendraient par conséquent pour notre méthode de dosage.

Nous avons étudié le comportement de pellicules de ces produits vis-à-vis de 1 µg de cobalt afin de déterminer s'ils n'ont pas une force de rétention supérieure à celle du verre.

Tableau VI. *Pertes (en %) survenant sur 1 µg de Co dans les capsules traitées par des produits non mouillants*

Traitement des capsules	Capsule 1	Capsule 2	Capsule 3
Verre non traité	0,4	0,4	1,3
Méthyltrichlorosilane	0,1	0,7	0,2
«Desicote» BECKMAN	1,2	3,3	3,9

Comme pour les expériences précédentes, nous ajoutons une charge de 1 ml de KCl 0,1 N. Les évaporations ont été faites en présence de HCl concentré. Le résidu est repris par 2 ml d'eau distillée et transvasé quantitativement dans une éprouvette pour le comptage. Nous avons noté

les valeurs consignées dans le tab. VI, concernant les pertes qui surviennent lors des traitements dans les différentes capsules.

Nous pouvons conclure que d'une façon générale, en présence d'un excès d'électrolyte (KCl), l'adsorption est faible; elle est un peu plus élevée pour le «désicote» que pour les deux autres cas. Nous avons donc préféré nous en tenir au méthyl-trichlorosilane pour la suite de nos essais. Il facilite les manipulations de reprise et de transvasement. De toute façon, pour les quantités de cobalt de l'ordre de 1 µg, les quantités adsorbées sont négligeables.

Remarque. Le fait de laisser les capsules à sec sous l'évaporateur durant une période prolongée, ne provoque pas une adsorption supplémentaire de cobalt, ni sur le verre ordinaire, ni sur les récipients traités.

4° *Influence de la concentration en support.* Pour le dosage polarographique des solutions reprises après évaporation, nous ajoutons 1 ml de KCl 0,1 N (0,75% environ). Nous avons effectué des essais pour déterminer la variation moyenne des pertes en fonction de la concentration en support.

Des capsules de verre non traitées par un produit hydrophobe reçoivent 2 ml d'une solution active contenant 0,18 µg de Co et une quantité variable de KCl. Après évaporation et reprise, on rince les capsules avec une pissette pour en éliminer les gouttes actives restantes et on mesure l'activité du Co fixé (tab. VII).

Tableau VII. *Influence de la concentration du support (KCl) sur l'adsorption du cobalt*

Concentration du KCl support . . .	5%	1%	0,5%	0,1%	0,05%	0,01%	0%
Activité ajoutée (coups/minute) . . .	30176	31823	30920	29738	30793	29789	29833
Activité restante (coups/minute) . . .	46	108	125	301	340	348	485
Valeur de l'adsorption en % (moyenne)	0,15	0,35	0,40	1,0	1,0	1,2	1,7

On constate que l'adsorption augmente assez régulièrement au fur et à mesure que la concentration en support diminue. La concentration de KCl 0,1 N (0,75%), que nous avons adoptée, est déjà favorable; comme nous l'avons constaté précédemment, les pertes, dans l'ensemble, sont minimes. Elles auraient été très supérieures si l'on avait calciné le résidu des évaporations.

Il est inutile de prendre une concentration de support supérieure à celle qui a été adoptée, car la diminution des pertes serait peu importante et nous aurions une diminution de sensibilité lors de la mesure polarographique ainsi qu'un apport non négligeable d'impureté renfermée dans le KCl.

5° *Pertes survenant au cours du lavage du dithizonate de cobalt.* La solution de dithizonate de cobalt dans l'éther, issue de l'extraction, est recueillie directement dans une ampoule à robinet de manière à pouvoir éliminer la petite quantité de solution aqueuse entraînée. On effectue ensuite un lavage au moyen d'une solution acide qui est particulièrement favorable pour assurer une bonne purification. En effet, un certain nombre de cations et en particulier le Zn, forment des dithizonates très instables dans ces conditions; ces ions repassent entièrement dans la phase aqueuse acide. Nous avons contrôlé si cette opération n'entraînait pas une perte trop forte de cobalt:

Une solution de $^{60}\text{Co}(\text{DHz})_2$ ayant une activité de 75 000 cpm et contenant 0,18 µg de cobalt est secouée 2 min en présence de 2 ml de HCl 0,1 N. On mesure ensuite l'activité de la solution de dithizonate (voir tab. VIII).

Tableau VIII. *Pertes de cobalt lors du lavage du dithizonate*

$^{60}\text{Co}(\text{DHz})_2$, activité en cpm		Pertes cpm	% de pertes
avant lavage	après lavage		
75474	73392	2082	2,76
75178	73597	1581	2,1
75203	73891	1312	1,74
75179	73447	1732	2,3
75747	73583	2174	2,86

Il faut donc compter avec une perte moyenne de 2,5% environ. Ce lavage permet d'obtenir après destruction de la dithizone un résidu blanc sur lequel on peut doser le cobalt sans difficulté, ce qui n'est pas toujours le cas si l'on n'effectue pas cette dernière opération.

6° *Bilan des pertes lors de la séparation du cobalt.* Le marquage du cobalt au moyen de ^{60}Co nous a permis d'établir un bilan des pertes qui surviennent inévitablement lors des diverses étapes de la séparation. En travaillant avec grand soin, on peut réduire les pertes au cours des différents stades de l'analyse dans une certaine mesure, mais dans l'ensemble nous n'avons pas réussi à avoir une perte totale inférieure à 15%.

Comme nous l'avons vu, les pertes sont difficiles à évaluer car elles ne sont pas très reproductibles, même si on travaille dans des conditions rigoureusement identiques. Dans l'ensemble, elles oscillent entre 15 et 20%. Si on effectue parallèlement à l'échantillon une détermination semblable en toutes ses parties sur une quantité de cobalt connue, voisine de celle que renferme ce dernier, on peut estimer les pertes à 10% près. Nous proposons donc, si on désire obtenir des résultats plus précis, de déterminer les pertes sur l'échantillon lui-même avec un étalon interne radiochimique. Dans notre cas, on ajoutera à l'échantillon un peu de cobalt 60 au début de l'analyse. Nous avons étudié les conditions géométriques des mesures et les divers facteurs qui peuvent perturber les comptages. Il est évident que les liquides se prêtent beaucoup mieux que les solides à des mesures d'activité γ , aussi est-ce toujours sous forme de solution que nous examinons les produits en cours de traitement. Nous utilisons pour cela une sonde à photomultiplicateur et cristal de INa (Tl) creux. Ce cristal peut recevoir des éprouvettes de 3 ml de capacité utile, le rendement étant le meilleur pour un volume de 2 à 2,5 ml. Les conditions géométriques sont ainsi excellentes et l'on obtient des comptages parfaitement reproductibles. La sensibilité du compteur est très grande. Pour déterminer l'activité totale d'un certain volume de solution, nous en prélevons 2 ml sur lesquels nous effectuons le comptage, que nous rapportons ensuite au volume total. Nous avons indiqué précédemment que lorsqu'on étudie l'activité d'un résidu dans une capsule, nous utilisons un compteur GEIGER-MÜLLER. Dans ce cas, les récipients doivent être parfaitement centrés sur leur support et il faut éviter toute contamination de la partie supérieure de leurs parois.

L'étalon interne radiochimique permet de déterminer le facteur correctif intervenant après détermination spectrophotométrique ou polarographique; il permet d'autre part de contrôler à tout moment la bonne marche de l'analyse, d'une manière simple et rapide.

Il faut toutefois éviter d'avoir des pertes trop grandes, car la précision du dosage risque finalement d'en souffrir: d'une part la quantité finale dosée se trouve réduite, d'autre part, l'écart par rapport à la valeur exacte est déterminé par un facteur dont la précision diminue un peu lorsque l'activité mesurée devient plus faible.

Le tableau IX donne une valeur moyenne des pertes qui surviennent aux différents stades de la séparation de quantités de cobalt de l'ordre de 1 à 0,01 µg; elles s'échelonnent d'une manière assez régulière aux cours des différentes étapes et on constate qu'aucune opération n'est responsable de pertes particulièrement élevées par rapport à l'ensemble.

Tableau IX. *Bilan des pertes de cobalt au cours de la séparation*

Opérations	Pertes moyennes(%)	Co restant (%)
Cobalt au départ (mise en solution)	—	100
3 extractions à l'éther chlorhydrique (séparation du fer)	5	95
Passage sur Dowex 1X-8 et élution	2,5	92,5
3 extractions par la dithizone en solution dans l'éther.	5	87,5
Lavage du dithizonate de cobalt par 2 ml de HCl 0,1 N	2,5	85
Minéralisation par ClO ₄ H et reprise par l'eau bidistillée	1	84

Nous tenons à remercier le FONDS NATIONAL SUISSE, COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE, grâce auquel nous avons pu effectuer ce travail.

SUMMARY

A procedure of assay of cobalt traces is described, involving the separation of Co using Dowex 1X-8 and dithizone extraction. Adsorption and elution phenomena are studied for quantities varying from 0,01 µg to 1 µg of cobalt, for which the separation is still quantitative. Errors due to loss in the successive analytical processes, such as evaporation, calcination, mineralisation, extraction, etc., have been determined and are expressed numerically. A radioisotope tracer method is proposed for the determination of the losses.

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