

- [19] K. V. AUWERS & B. OTTENS, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2060 (1925); K. V. AUWERS & H. STUHLMANN, *ibid.* 59, 1043 (1926); J. A. MOORE & C. L. HABRAKEN, J. Amer. chem. Soc. 86, 1456 (1964); J. org. Chemistry 30, 1892 (1965).
- [20] J. FICINI, Bull. Soc. chim. France 1954, 1367; J. NIEUWENHUIS & J. F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 549 (1962); B. ROSEBEEK & J. F. ARENS, *ibid.* 81, 549 (1962); H. H. WASSERMANN & E. V. DEHMLOW, Tetrahedron Letters 1962, 1031; J. Amer. chem. Soc. 84, 3786 (1962).
- [21] J. NIEUWENHUIS & J. F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 77, 761, 1153 (1958); J. DRUEY, E. F. JENNY, K. SCHENKER & R. B. WOODWARD, Helv. 45, 600 (1962).
- [22] L. J. SMITH & H. H. HOEHN, J. Amer. chem. Soc. 63, 1181 (1941).
- [23] J. D. ROBERTS, G. B. KLINE & H. E. SIMMONS, J. Amer. chem. Soc. 75, 4765 (1953).
- [24] H. E. AUDIER, J. F. DUPIN, M. FETIZON & Y. HOPPILIARD, Tetrahedron Letters 1966, 2077; J. H. BOWIE, P. F. DONAGHUE, H. J. RODDA & B. K. SIMONS, Tetrahedron 24, 3965 (1968).
- [25] A. MICHAEL, J. prakt. Chem. 48, 94 (1893).
- [26] J. NIEUWENHUIS & J. F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 76, 999 (1957).
- [27] J. FICINI & A. KRIEF, Tetrahedron Letters 1968, 947.
- [28] F. WILLE & F. KNÖRR, Chem. Ber. 85, 841 (1952); DBP. 944852.
- [29] E. BENARY, Chem. Ber. 63, 1573 (1930).
- [30] V. WOLF, Chem. Ber. 86, 735 (1953).
- [31] E. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, W. SCHMIDT & O. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Bull. Soc. chim. France 1948, 593.
- [32] H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN & G. STOPP, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
- [33] K. HAFNER, A. STEPHAN & C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. 650, 42 (1961).

## 264. Dosage de traces d'hafnium dans l'aluminium par activation neutronique

par L. Balsenc et W. Haerdi

Institut de Chimie Analytique et Minérale de l'Université, 1211 Genève 4

(18 VIII 69)

*Summary.* Three methods are proposed for the assay of traces of hafnium in aluminium metal by neutron activation analysis. In the first method, the isotope  $^{179m}\text{Hf}$  ( $T = 19$  s), produced is counted after anionic resin exchange-separation in sulfuric acid medium. The two other methods, which are non-destructive, are based on the formation of  $^{180m}\text{Hf}$  ( $T = 5,5$  h) and  $^{179m}\text{Hf}$  ( $T = 19$  s). The latter method comprises an instrumental separation.

Nous proposons ici trois méthodes pour le dosage de traces d'hafnium dans l'aluminium par activation neutronique. La première, nécessitant une séparation préalable, est basée sur la formation de  $^{179m}\text{Hf}$  ( $T = 19$  s), les deux autres, non-destructives, sur la formation de  $^{180m}\text{Hf}$  ( $T = 5,5$  h) et de  $^{179m}\text{Hf}$ .

**I. Méthode avec séparation.** - Les traces d'hafnium sont séparées de l'aluminium par échange ionique sur colonne. La méthode que nous proposons est une variante de la méthode mise au point pour la séparation hafnium-scandium [1].

On fait passer les deux métaux en solution aqueuse sulfurique à travers une colonne de résine anionique DOWEX 1X8, forme sulfate. Le complexe anionique de l'hafnium se fixe sur la résine, l'aluminium, restant sous forme de cation, n'est pas retenu.

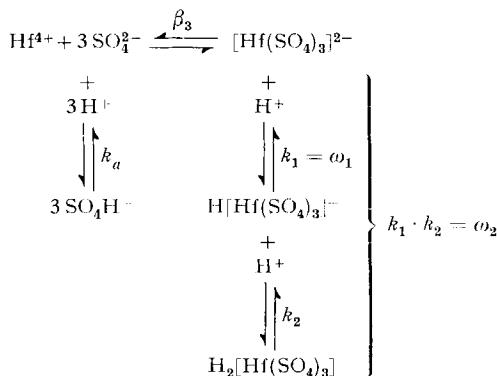
### I.1. Etude analytique de la séparation hafnium-aluminium. - I.1.1. Hafnium.

*Action du pH.* Le coefficient de distribution apparent de l'hafnium sur la résine et la solubilité de l'aluminium dans l'éluant dépendent tous deux du pH. Celui-ci doit être maintenu dans certaines limites: il doit être assez bas pour éviter la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium, sans empêcher toutefois une fixation quantitative de l'hafnium sur la résine. Le coefficient de distribution de l'hafnium diminue lorsque la concentration des ions hydrogène augmente dans la solution.

En solution sulfate suffisamment concentrée, l'hafnium se trouve essentiellement sous forme de complexe anionique  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ . En milieu acide le coefficient de distribution  $D'_{\text{Hf}}$  est inversément proportionnel à la concentration des ions hydrogène.

Nous allons étudier les différents facteurs qui intèvrent:

1) La variation des constantes d'équilibre apparentes lors de la formation des complexes et son effet sur le coefficient de distribution:



$\beta_3$  = constante globale apparente de formation du complexe  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_3^{2-}$

$k_1$  et  $k_2$  = constantes de stabilité apparentes

$\omega_1$  et  $\omega_2$  = constantes de stabilité globales apparentes

$K_a$  = constante du couple  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$

Une augmentation de la concentration des ions  $\text{H}^+$  déplace les équilibres à gauche ou à droite, selon les constantes et les conditions d'expérience.

2) L'élution du complexe fixé sur la résine par formation de  $\text{H}_2[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]$ .

3) La modification des conditions d'échange avec la résine. Les groupes actifs  $\text{SO}_4^{2-}$  fixés sur la résine étant remplacés par des groupements  $\text{SO}_4 \text{H}^-$ :



*Variation du coefficient de distribution de l'hafnium en fonction du pH.* Une relation entre le coefficient de distribution de l'hafnium et le pH de la solution a été établie pour une concentration constante en sulfate.

Nous considérons les trois complexes successifs de l'hafnium:  $\text{Hf}(\text{SO}_4)^{2+}$ ,  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$  et  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$  dont les constantes globales respectives sont  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  et  $\beta_3$ . Seul le complexe  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$  et sa forme monoacide  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]\text{H}^-$  se fixent sur la résine.

Dans nos conditions de travail (milieu acide), on trouve le Hf sous les formes suivantes:  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ ,  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]\text{H}^-$  et  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]\text{H}_2$ .

Dans les paragraphes suivants, nous noterons:  $Hf = M$ ;  $SO_4 = L$ ;  $[Hf(SO_4)_3]^{2-} = ML_3$ ;  $[Hf(SO_4)_3]H^+ = ML_3H$ ;  $D'_M$  = coefficient de distribution du métal.

Le coefficient de distribution du métal  $D'_M$  est défini comme le rapport de la concentration totale du métal ( $[M]_{totR}$ ) se trouvant fixé sur la résine, à la concentration totale du métal ( $[M]_{tot}$ ) se trouvant dans la solution, à l'équilibre.

Dans nos conditions d'expérience, seules viennent se fixer sur la résine les anions  $ML_3$  et  $ML_3H$ .

#### *Coefficient de distribution conditionnel du métal*

$$D'_M = \frac{[ML_3]_R + [ML_3H]_R}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + [ML_3H] + [ML_3H_2]} \quad (1)$$

ou encore

$$D'_M = \frac{[ML_3']_R}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \alpha_{ML_3(H)}}, \quad (2)$$

où

$$[ML_3']_R = [ML_3]_{totR} \text{ et } \alpha_{ML_3(H)} = 1 + \omega_1[H] + \omega_2[H]^2.$$

Les équations établies montrent qu'en milieu acide, une diminution du pH abaisse le coefficient de distribution du métal  $D'_M$  par formation de  $ML_3H^+$  et  $ML_3H_2$ ,  $ML_3H$  monovalent ayant par définition moins d'affinité pour la résine que  $ML_3$ , bivalent.

*Conclusion.* Dans nos conditions de travail, la valeur du coefficient de distribution apparent de l'hafnium ( $D'_M$ ) diminue en même temps que le pH de la solution. Un accroissement de la concentration des ions  $H^+$  dans la solution favorise donc l'élution du complexe ainsi que l'ont déjà constaté expérimentalement plusieurs auteurs [2].

Nous avons trouvé que les conditions les plus favorables à l'élution se situent pour nous entre des concentrations d'acide 2N et 4N.

**1.1.2. Aluminium.** L'aluminium ne formant pas, à notre connaissance, de complexes  $Al(SO_4)_2^-$  et la concentration de l'anion  $Al(OH)_4^-$  étant extrêmement faible dans nos conditions de travail (pH = 2,5), nous considérons que son coefficient de distribution  $D_{Al}$  est pratiquement nul.

En effet, la solubilité de Al est donnée par:

$$S = 10^{10} \cdot [H^+]^3. \quad (3)$$

Dans nos conditions de travail (pH = 2,5), l'aluminium reste donc en solution.

**Partie expérimentale.** - L'hafnium est séparé de l'aluminium par échange ionique sur colonne selon la méthode décrite au paragraphe I. 1.3. Etant donnée la courte période du  $^{179m}Hf$ , la séparation ne peut se faire qu'avant irradiation.

L'éluat contenant l'hafnium est concentré à 0,2–0,5 ml. Ce liquide, déposé sur papier filtre est séché, enfermé dans un sachet de polyéthylène et soumis à l'irradiation neutronique. L'hafnium est dosé au moyen de l'isotope  $^{179m}Hf$  ( $T = 19$  s) selon [3].

**I.1.3. Séparation aluminium-hafnium. – Conditions expérimentales.** Echangeur: résine DOWEX 1 × 8, forme sulfate. Colonne: diamètre 0,65 cm; hauteur du lit de résine essorée = 9 cm. Solution de base: mélange en volumes égaux d'une solution de sulfate d'ammonium 0,1M et d'acide sulfurique 0,025M.

*Solution standard d'hafnium.*  $Hf^{IV}$  renfermant  $^{181}Hf$  comme traceur, en solution dans  $H_2SO_4$   $2 \cdot 10^{-1}M$ , concentration de l'hafnium 5 mg/ml.

*Solution standard d'aluminium.* Sulfate d'aluminium en solution dans  $H_2SO_4$   $2 \cdot 10^{-1}M$ , concentration de l'aluminium  $10^{-1}M$ .

*Méthodes de dosage.* Hafnium: traceur radioactif  $^{181}Hf$  en solution  $H_2SO_4$  diluée. Aluminium: un excès d'EDTA est titré en retour par une solution de sulfate de zinc (indicateur: noir Eriochrome).

*Mode opératoire.* Au sommet de la colonne de résine, prééquilibrée par lavage avec la solution de base, on introduit 15 ml d'une solution d'acide sulfurique 0,5 N renfermant les éléments à séparer. On laisse s'écouler cette solution à travers la colonne à raison de 1 ml par minute. Hf est retenu quantitativement alors que 60% d'Al passent dans les premiers millilitres.

Le lavage de la colonne avec 15 ml d'acide sulfurique 0,5 N permet de recueillir la totalité d'Al restant; Hf n'est pas élue.

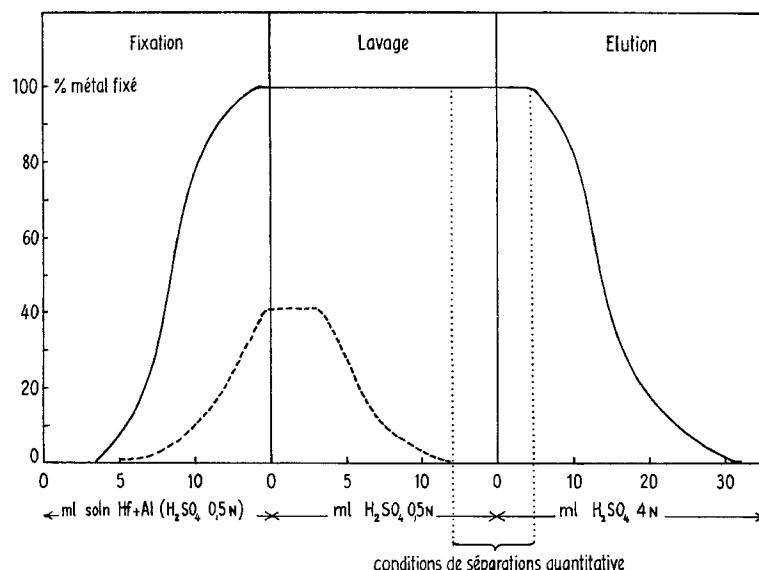
Le passage de 30 ml d'acide sulfurique 3 N à la vitesse de 2 ml par minute élue plus de 99% de l'Hf fixé (v. fig.).

Durée totale de l'opération: environ 45 min.

*Résultats.* En dosant Hf et Al dans des mélanges d'Hf et d'Al de différentes proportions, nous sommes parvenus à extraire de l'aluminium jusqu'à 1 ppm d'hafnium avec un rendement satisfaisant et un écart standard calculé sur la moyenne ne dépassant pas 5% (v. tableau).

*Résultats des dosages de Hf et de Al, après séparation sur résine anionique, dans des solutions synthétiques des deux éléments*

Échantillon	Hafnium		Aluminium	
	ajouté g	retrouvé g	ajouté g	retrouvé g
1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,99 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$0,99 \cdot 10^{-1}$
2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,98 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
3	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,94 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$0,98 \cdot 10^{-1}$
4	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,95 \cdot 10^{-6}$	1,0	0,98



Séparation hafnium-aluminium (courbe expérimentale) (— Hf; ----- AR)

Pour les masses d'hafnium supérieures à  $1 \mu\text{g}$ , les erreurs proviennent principalement des erreurs de comptage du traceur radioactif; pour les masses de l'ordre du g, environ 0,6% de l'hafnium est fixé irréversiblement sur la résine.

**I.2. Application.** Nous avons appliqué cette méthode au dosage de l'Hf dans un échantillon d'aluminium, selon le mode opératoire décrit au paragraphe I.1.3. L'hafnium a été dosé comme  $^{179m}\text{Hf}$  par activation aux neutrons thermiques après séparation.

Nous avons fait 4 analyses complètes (séparation et activation) d'un échantillon du métal qui renfermait 44 ppm d'Hf, dans les conditions suivantes: prises de 1 g, irradiation pendant 60 s, temps d'accumulation 78 s, flux  $10^9 n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Hf trouvé en ppm dans 4 prises: 1. 36,8; 2. 41,4; 3. 38,9; 4. 45,7; moyenne: 40,7 ppm; erreur relative sur la moyenne  $\pm 5\%$ .

**I.3. Conclusion.** Il est possible de doser dans l'aluminium, à l'aide de la formation de  $^{179m}\text{Hf}$ , des quantités d'hafnium de l'ordre du ppm.

Bien que nécessitant une séparation, la durée totale de l'analyse (fixation, élution, évaporation, irradiation, sortie des résultats et calcul) n'excède pas une heure et demie.

Le cas échéant, l'ensemble de ces opérations peut se faire en série.

De plus, cette détermination est extrêmement sensible: on peut doser avec une erreur inférieure à 15% 0,1  $\mu\text{g}$  d'hafnium avec un flux de  $10^9 n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les méthodes proposées jusqu'ici, et se fondant sur la formation d'hafnium-181 [4] ( $T = 46$  j), nécessitent au minimum 96 heures d'irradiation, auxquelles il faut ajouter la durée de décroissance des radio-isotopes de plus courte période éventuellement présents.

**II. Méthodes non-destructives de dosage sans séparation chimique.** Le choix parmi les deux méthodes que nous proposons ici, dépend du rapport des masses Hf/Al.

**II.1. 1<sup>re</sup> méthode: rapport pondéral Hf/Al  $\leq 1/1000$ .** Cette méthode est basée sur la formation de  $^{180m}\text{Hf}$  ( $T = 5,5$  h) et sur celle de  $^{28}\text{Al}$  ( $T = 2,3$  min).

La différence des périodes respectives des deux isotopes permet d'attendre la disparition totale du second pour doser le premier.

Ce procédé, utilisé déjà avec l' $^{181}\text{Hf}$  [4] ( $T = 46$  j) n'a pas été, à notre connaissance, appliqué à l'isotope de 5,5 h.

**Application.** Si la méthode non-destructive limite les risques de perte et de contamination par suppression de toute manipulation chimique, elle est en revanche moins sensible et moins rapide (car elle exige une plus longue occupation d'un canal de réacteur) que le procédé avec séparation sur résine décrit plus haut.

Avec un flux de  $10^9 n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , nous avons obtenu les résultats suivants (énergie du photopic = 0,215 MeV):

Durée de l'irradiation = 30 min, limite de dosage  $28 \mu\text{g Hf}$

Durée de l'irradiation = 1 h, limite de dosage  $14 \mu\text{g Hf}$

Durée de l'irradiation = 2 h, limite de dosage  $7 \mu\text{g Hf}$

Dans nos conditions de travail, la détermination de quantités d'hafnium de l'ordre du microgramme demande 2 à 3 h. Toutefois, la période de l'isotope considéré est suffisamment longue pour permettre l'irradiation simultanée de toute une série d'échantillons.

**II.2. 2<sup>me</sup> méthode: rapport pondéral Hf/Al  $\geq 1/1000$ .** Ce dosage, basé sur la formation d'hafnium-179m ( $T = 19$  s) exige une séparation instrumentale.

Une étude nomographique d'après HAERDI [5] montre qu'il doit être possible de doser l'hafnium en présence d'aluminium si les masses des deux éléments sont dans un rapport d'au-moins 1/60. En réalité, grâce à la formation simultanée d'hafnium-178m ( $T = 4,8$  s) et d'hafnium-179m ( $T = 19$  s) [3], le dosage est encore possible pour un rapport de 1/150.

Par un dispositif instrumental approprié (changement de la haute tension et du gain du spectromètre, donnant lieu à un étalement du spectre plus sensible sur le fond COMPTON de l'aluminium que sur les pics de l'hafnium) ainsi que par une réduction du temps d'activation et d'accumulation, nous sommes parvenus à porter ce rapport à 1/1250. Les conditions particulières de mesure (haute tension, gain, sensibilité etc.), à appliquer varient d'un spectrographe à l'autre.

*Application.* Nous avons appliqué cette méthode au dosage de l'hafnium dans un échantillon d'aluminium contenant approximativement 0,08% d'hafnium.

Effectuant l'analyse trois fois dans les conditions suivantes: prises de 10 mg; irradiation pendant 10 s; temps d'accumulation 18 s; flux  $2,5 \cdot 10^9 n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ , nous avons trouvé dans les 3 échantillons respectivement les quantités suivantes de Hf: 7,5 µg; 8,9 µg; 8,5 µg; moyenne: 8,3 µg, erreur relative sur une mesure  $\pm 8,7\%$ .

**II.3. Conclusion.** Par la seconde méthode basée sur la formation d'hafnium-180m on peut doser 8 µg d'hafnium dans 10000 µg d'aluminium avec une erreur inférieure à 10%, avec un flux neutronique de  $2,5 \cdot 10^9$ .

Dans un réacteur de puissance plus élevée, avec un flux de  $10^{12}$  à  $10^{13} n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ , on pourrait augmenter la sensibilité d'un facteur 1000 à 10000 et doser ainsi 0,1-1 ppm d'hafnium dans l'aluminium.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE qui nous a permis d'entreprendre ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. BALSENC, W. HAERDI & D. MONNIER, *Analyt. chim. Acta*, sous presse.
- [2] K. S. RAJAN & J. GUPTA, *J. sci. industr. Res. India* **14B**, 453, 1955; K. S. RAJAN & J. GUPTA, *J. sci. industr. Res. India* **16B**, 459, 1957; B. A. J. LISTER & L. A. McDONALD, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1278; J. KORKISCH & A. FARAG, *Z. analyt. Chem.* **166**, 81, 1959; B. TRÉMILLON, *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 286; F. W. E. STRELOW & C. J. C. BOTHMA, *Analyt. Chemistry* **39**, 595, 1967.
- [3] W. HAERDI, L. BALSENC & D. MONNIER, *J. radioanal. Chemistry* **1**, 51, 1967.
- [4] F. GIRARDI & R. PIETRA, *Analyt. Chemistry* **35**, 173, 1963; S. G. PRUSSIN, J. A. HARNS & J. M. HOLLANDER, *ibid.* **37**, 1127, 1965; D. BRUNE, *Nukleonik* **3**, 318, 1961.
- [5] W. HAERDI, *Nukleonik* **7**, 58, 1965.