

COLLOQUE INTERNATIONAL DU CNRS SUR L'ANALYSE PAR ACTIVATION DE MICRO-  
QUANTITES D'ELEMENTS DANS LES MATERIAUX MINERAUX ET ORGANIQUES DE TRES  
HAUTE PURETE ET LES MILIEUX BIOLOGIQUES

SACLAY - 2 AU 6 OCTOBRE 1972

SUR LE DOSAGE DU CARBONE ET DE L'OXYGENE DANS LE SODIUM OU LE CESIUM  
PAR ACTIVATION AU MOYEN DE PHOTONS GAMMA

par

F. NORDMANN ( \* ), G. TINELLI ( \*\* ) et Ch. ENGELMANN ( \*\*\* )

RESUME

On expose les méthodes mises au point pour déterminer les très faibles  
teneurs en carbone et oxygène dans le sodium ou le césium.

Ces deux éléments sont en effet dosables respectivement par les  
réactions nucléaires suivantes :



Les procédés de séparation chimique utilisés pour séparer carbone 11  
et oxygène 15 sont décrits. L'influence des réactions nucléaires compétitives produi-  
sant ces mêmes radioisotopes à partir des autres impuretés ou de la matrice dans le  
cas du sodium est discutée. On donne de nombreux exemples d'applications.

Ces méthodes ont en particulier permis de déterminer des teneurs en  
oxygène de quelques  $10^{-1}$   $\mu\text{g/g}$ , et en carbone d'environ 1  $\mu\text{g/g}$ , dans le sodium. Les  
concentrations trouvées dans le césium sont plus élevées.

On compare les résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

---

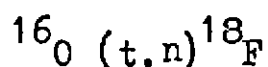
( \* ) Boursier-Thèse au CEA. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse.  
( \*\* ) Stagiaire au CEA. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse.  
( \*\*\* ) Département de Recherche et Analyse, Service d'Analyse et d'Etudes en Chimie  
Nucléaire et Isotopique - CEN/S - B.P. N° 2 91 GIF/S/YVETTE.

## I. INTRODUCTION

De nombreux travaux relatifs à la détermination du carbone et de l'oxygène dans les métaux alcalins, sodium et césium, par des méthodes d'activation, ont déjà fait l'objet de publications.

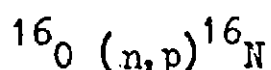
Les méthodes décrites reposent sur l'utilisation de neutrons thermiques et rapides, de protons, de photons  $\gamma$  de freinage.

Pour doser l'oxygène dans le sodium par irradiation aux neutrons thermiques, LUTZ et ANDERSON [ 1 ] ont élaboré préalablement un alliage avec du lithium. Comme on le sait, l'isotope de masse 6 de ce dernier, sous l'influence d'un bombardement neutronique, est générateur de tritons de 2,7 MeV qui peuvent activer l'oxygène selon la réaction :



Cependant, l'adjonction de lithium à l'échantillon sans polluer celui-ci en oxygène semble difficile à concevoir. Cette technique, élégante par son principe, ne convient donc certainement pas pour déterminer des traces.

Les neutrons rapides de 14 MeV permettent le dosage de l'oxygène selon la réaction :



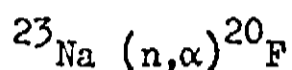
Un inconvénient majeur de ce procédé vient du fait que la période de l'azote 16, de 7,1 secondes seulement, est trop courte et rend pratiquement impossible le transfert de l'échantillon après activation. Il doit donc être mis en comptage dans sa capsule d'irradiation de sorte que l'oxygène contenu dans cette dernière donne un blanc relativement important.

Par exemple, LUTZ et ANDERSON [ 2 ], pour doser l'oxygène dans le sodium se servaient de conteneur en polyéthylène dont la teneur était de 200 à 400  $\mu\text{g/g}$ .

De la même façon, ANDERS et BRIDEN [ 3 ], pour analyser le césium, utilisaient un conteneur également en polyéthylène, donnant un blanc équivalent à 150  $\mu$ g d'oxygène.

On conçoit que dans ces conditions, il est quasi impossible de doser des traces d'oxygène dans ces métaux alcalins.

Par ailleurs, en ce qui concerne le sodium, STRAIN [ 4 ] mentionne une autre difficulté provenant de l'activation très importante de la matrice par la réaction :



D'après cet auteur, l'activité en fluor 20, de période 11,6 secondes, donc voisine de celle de l'azote 16, est telle que l'électronique peut être saturée.

ENGELMANN [ 5 ] utilisa les protons pour doser l'oxygène par la réaction

$$^{18}\text{O} (p,n)^{18}\text{F}$$

qui permet de s'affranchir de toute interférence. Le fluor 18 obtenu, par sa période de 110 minutes, lui donnait la possibilité de procéder à un décapage de l'échantillon après irradiation. La méthode est sensible et un dosage non destructif est possible. Toutefois, elle présente également un inconvénient, la partie activée, donc analysée, ne représente que quelques mm d'épaisseur ce qui, d'une part, implique un décapage très précis du sodium, et, d'autre part, ne permet pas une analyse globale d'un échantillon de plusieurs grammes.

ROCHE et al. [ 6 ], pour contourner cette difficulté, ont mis au point une méthode où ils irradient l'échantillon à 400°C, donc liquide, avec agitation. Le sodium est ainsi activé d'une manière homogène dans toute sa masse. En revanche, il n'est pas décapé. Cette méthode est intéressante dans le cas où l'on peut admettre que le conteneur d'irradiation n'apporte aucune contamination en oxygène de l'échantillon analysé.

Pour une analyse globale, les photons  $\gamma$  s'avèrent particulièrement intéressants. ENGELMANN et LOEUILLET [7] ont effectué des dosages de l'oxygène dans le sodium, d'une manière non destructive, avec décapage de l'échantillon. La limite de détection indiquée est de quelques  $\mu\text{g/g}$ . Cependant, la méthode n'est pas d'application générale car différentes impuretés peuvent perturber l'analyse ou du moins limiter les possibilités de la méthode (c'est le cas pour le potassium notamment). Dans ce but, HOLM et SANDERS [8] utilisèrent un système de comptage perfectionné afin de minimiser l'influence de certaines activités parasites. Mais la technique mise en oeuvre très complexe ne permet pas de s'affranchir de toutes les interférences possibles (P, S, Cl par exemple).

Dans le césium, PERSIANI et al. [9] ont dosé l'oxygène et le carbone d'une manière non destructive. Mais là encore, même à basse énergie, il n'est pas possible d'activer sélectivement l'oxygène et le carbone ce qui limite les possibilités de l'analyse.

Dans le cas du sodium, LUTZ [10] a proposé un procédé pour séparer l'oxygène  $^{15}\text{O}$  après irradiation. Sa méthode ne s'appliquant pas à toutes les formes chimiques d'oxygène possibles, on l'a complétée par une double séparation.

On a en outre déterminé différentes courbes d'activation permettant de définir le domaine d'énergie où l'on peut s'affranchir de l'interférence du sodium et utiliser l'étalonnage interne tout en ayant la meilleure sensibilité.

Pour le dosage du carbone dans le sodium par activation aux photons  $\gamma$ , LUTZ et DE SOETE [11] proposent également une méthode de séparation chimique du carbone  $^{11}\text{C}$ .

On s'en est inspiré ici tout en y apportant diverses modifications.

On a transposé au césium les séparations chimiques que l'on a utilisées pour le dosage du carbone et de l'oxygène dans le sodium. Les difficultés rencontrées résidaient essentiellement dans le conditionnement, la récupération et le décapage de l'échantillon.

Enfin, on a déterminé le carbone et l'oxygène, en utilisant les méthodes décrites, dans de nombreux échantillons de sodium et de césium.

C'est ainsi que dans le sodium, on a pour la première fois, semble-t-il, pu doser des teneurs inférieures à 1  $\mu\text{g}/\text{g}$ .

## II. POSSIBILITES INTRINSEQUES DE L'ACTIVATION PAR PHOTONS $\gamma$ DE FREINAGE

Les principales réactions nucléaires d'activation du carbone et de l'oxygène sont indiquées dans le tableau I.

Les deux premières sont seules utilisées pour déterminer respectivement ces deux éléments. Les autres interviennent en effet surtout en tant que réactions nucléaires compétitives dans les dosages de carbone et d'azote.

La sensibilité intrinsèque de la méthode est liée à divers paramètres explicités par ENGELMANN [12] dont les principaux sont l'intensité et l'énergie du faisceau d'électrons. C'est avec ce dernier qu'on produit le rayonnement  $\gamma$  de freinage par bombardement d'une cible de conversion en platine derrière laquelle les échantillons sont placés.

On indique dans le tableau II les sensibilités de détection du carbone et de l'oxygène pour différentes énergies. On a déterminé ces valeurs en adoptant le même critère que celui proposé par ENGELMANN [12], c'est-à-dire : la quantité d'élément qui, irradiée dans un faisceau d'intensité 100  $\mu\text{A}$  mesurée au moyen de la ferrite placée en fin d'accélérateur, pendant une période, donne une activité à la fin de l'irradiation de 1000 désintégrations par minute .

Les valeurs de ce tableau montrent qu'à priori, on a intérêt à travailler à l'énergie maximale de l'accélérateur utilisé.

TABEAU I

REACTIONS NUCLEAIRES D'ACTIVATION DU CARBONE ET DE L'OXYGENE AU MOYEN  
DE PHOTONS  $\gamma$

Réaction nucléaire	Seuil en MeV	Période du radioélément produit
$^{12}\text{C} (\gamma, n) ^{11}\text{C}$	18,7	20,3 mn
$^{16}\text{O} (\gamma, n) ^{15}\text{O}$	15,7	2,03 mn
$^{16}\text{O} (\gamma, t) ^{13}\text{N}$	25	9,96 mn
$^{16}\text{O} (\gamma, \alpha n) ^{11}\text{C}$	26	20,3 mn

TABEAU II

SENSIBILITES DE DETECTION DU CARBONE ET DE L'OXYGENE EN FONCTION DE L'ENERGIE DU FAISCEAU D'ELECTRONS POUR UNE INTENSITE DE CE DERNIER DE 100  $\mu$ A MOYEN ET UNE DUREE D'IRRADIATION EGALE A LA PERIODE DU RADIOISOTOPE PRODUIT.

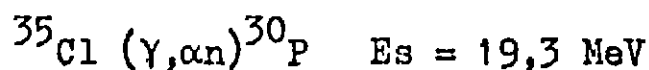
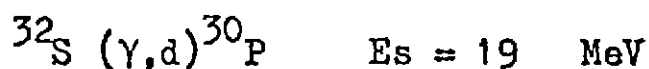
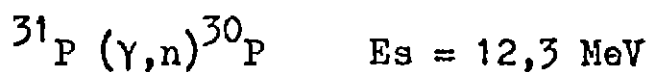
Energie en MeV	Sensibilités de détection en $\mu$ g	
	carbone	oxygène
30	0,09	0,12
35	0,043	0,055
40	0,027	0,029
45	0,017	0,020
50	0,010	0,015
55	0,008	0,011
60	0,007	0,009

Remarque : Les valeurs<sup>de</sup>/ce tableau sont relatives à des échantillons de  $\varnothing$  15 mm et de longueur 15 mm, c'est-à-dire de dimensions sensiblement identiques à ceux de sodium ou de césium que l'on irradie lors des analyses.

En fait, comme on le verra plus loin à propos de l'analyse du sodium notamment, l'existence de réactions nucléaires compétitives sur la matrice limite l'énergie maximale utilisable.

Dans le tableau III, on a rassemblé les principales réactions nucléaires par lesquelles sodium et césium sont activés. On s'aperçoit en particulier que le carbone 11 et l'oxygène 15 peuvent être obtenus à partir du sodium. Théoriquement, par fissions asymétriques, ces deux radioéléments pourraient être produits à partir du césium. En fait, l'existence de la barrière de potentiel s'opposant à de telles fissions limite certainement d'une manière très importante leurs sections efficaces dans le domaine d'énergie présentement considéré.

Par ailleurs, l'expérience montre que même à basse énergie, le sodium ou le césium, ainsi que les impuretés qu'ils contiennent produisent toujours une activité qui s'oppose à un dosage sûr et sensible d'une manière non destructive. Il en résulte l'intérêt de la séparation chimique de l'oxygène 15 et du carbone 11 qui rend la méthode d'application beaucoup plus générale et qui permet de s'affranchir de l'activation des autres impuretés. Celles-ci gênent particulièrement lorsqu'elles conduisent à la création de radioéléments de périodes voisines de celle du carbone 11 ou de l'oxygène 15 dont on veut mesurer l'activité. Ainsi, comme l'a signalé ENGELMANN [13], le phosphore, le soufre et le chlore peuvent donner du phosphore 30 de période 2,6 minutes selon les réactions :



La détermination de l'activité due à l'oxygène 15 de période 2,03 minutes peut donc être perturbée.



TABLEAU III

PRINCIPALES REACTIONS NUCLEAIRES D'ACTIVATION DU SODIUM ET DU CESIUM

Réaction nucléaire	Seuil en MeV	Période du radioélément produit
$^{23}\text{Na} (\gamma, n) ^{22}\text{Na}$	12,4	2,60 années
$^{23}\text{Na} (\gamma, 2n) ^{21}\text{Na}$	23,5	22,8 secondes
$^{23}\text{Na} (\gamma, \alpha n) ^{18}\text{F}$	21	110 minutes
$^{23}\text{Na} (\gamma, ^8\text{Li}) ^{15}\text{O}$	33,3	2,03 minutes
$^{23}\text{Na} (\gamma, \alpha tn) ^{15}\text{O}$	37,8	2,03 minutes
$^{23}\text{Na} (\gamma, ^{12}\text{B}) ^{11}\text{C}$	33,5	20,3 minutes
$^{23}\text{Na} (\gamma, 2\alpha tn) ^{11}\text{C}$	48,1	20,3 minutes
$^{133}\text{Cs} (\gamma, n) ^{132}\text{Cs}$	9,0	6,5 jours
$^{133}\text{Cs} (\gamma, 3n) ^{130}\text{Cs}$	25,5	30 minutes

D'autre part, certaines impuretés, telles que le potassium, se trouvent souvent dans les alcalins en quantités non négligeables (le potassium  $^{38}$ , produit selon la réaction  $^{39}\text{K} (\gamma, n) ^{38}\text{K}$  de seuil  $E_s = 13 \text{ MeV}$  a une période de 7,7 minutes). Ces impuretés conduisent à des activités importantes, fort gênantes dans les analyses non destructives et dont il est difficile de s'affranchir.

### III. DOSAGE DE L'OXYGENE

#### III.1. Dans le sodium

##### III.1.1. Principe de la séparation de l'oxygène 15

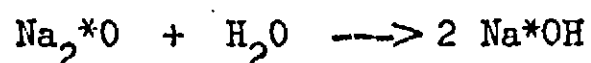
L'oxygène pouvant exister dans les métaux alcalins sous différentes formes chimiques, on procède en deux étapes.

D'abord, on a recours à la méthode proposée par LUTZ [10] qui permet une séparation chimique rapide de l'oxygène 15 supposé exister sous forme d'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le sodium, et dont le principe est le suivant :

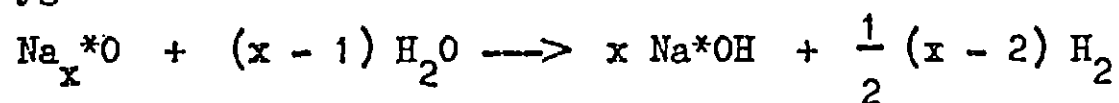
L'échantillon est dissous dans une solution d'hydroxyde de sodium. L'oxygène de l'oxyde (contenant  $^{15}\text{O}$ ) est converti en hydroxyde puis échangé avec l'eau. Une fraction de l'eau est distillée puis mise en comptage.

Cette méthode s'applique à toute forme d'oxygène dans le sodium, qui après dissolution de l'échantillon mène à des groupements hydroxyles, soit :

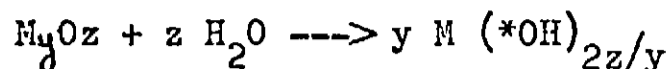
- l'oxyde de sodium



- l'oxygène dissous



- les oxydes hydrolysables



Dans les trois cas, les ions hydroxydes actifs se répartissent parmi ceux inactifs de  $H_2O$  et de  $NaOH$ . Par contre, l'oxygène 15 présent sous forme de carbonate n'est pas récupéré. En effet, on se trouve en milieu très alcalin tandis que l'échange isotopique de l'oxygène 15 du carbonate avec l'oxygène des groupements hydroxydes ne peut se faire que par l'intermédiaire de l'ion hydrogénécarbonate, et de plus, la vitesse d'échange est faible.

On a fait des essais permettant de conclure qu'effectivement dans nos conditions d'expérience, c'est-à-dire en milieu très alcalin, l'échange isotopique est négligeable. Il peut donc en résulter une détermination par défaut de l'oxygène dans le sodium.

On a ainsi mis en oeuvre une méthode complémentaire permettant d'estimer la proportion d'oxygène sous forme de carbonate après irradiation.

La détermination de cette quantité d'oxygène se fait conjointement à celle des autres formes d'oxygène pour une seule irradiation d'un échantillon. Le principe en est le suivant :

Après la première étape décrite ci-dessus, le résidu de distillation est acidifié ; le gaz carbonique ainsi dégagé est piégé sur de l'amiante sodée. La quantité de carbonate sera déterminée par l'intermédiaire du carbone 11 produit selon la réaction  $^{12}C (\gamma, n) ^{11}C$  et cela pour deux raisons. D'abord, on conçoit facilement qu'à la fin de la seconde phase, il sera plus aisé de détecter le carbone 11 (période 20,3 minutes) que l'oxygène 15. L'activité de ce dernier, compte tenu de sa période 10 fois plus petite, aura en effet décru d'une manière très importante, limitant par conséquent les possibilités du dosage.

D'autre part, après acidification du résidu, l'échange entre l'oxygène 15 du gaz carbonique et l'oxygène de l'eau n'est plus nécessairement négligeable et dépend de paramètres (temps et température) qui ne sont pas exactement reproductibles d'une expérience à l'autre.

### III.1.2. Mode opératoire

a) Cas de l'oxygène contenu sous forme d'oxygène dissous, d'oxyde de sodium ou d'oxydes de métaux hydrolysables.

L'appareillage, représenté schématiquement figure 1, comporte un ballon A contenant 31 g d'une solution d'hydroxyde de sodium et 100 mg de carbonate de sodium servant d'entraîneur pour la deuxième partie de la séparation. L'échantillon est dissous sous balayage d'azote afin d'éviter les mélanges tonnants.

On utilisera des échantillons de 1 à 3 g, la masse optimale de 3g pouvant toutefois être dépassée ; l'échantillon est introduit par fractions de masse maximale 1,5 g.

Après la dissolution, le ballon A est relié au piège B dans lequel on a introduit auparavant 0,8 g d'une solution saturée d'hydroxyde de sodium. On distille ensuite sous vide primaire une fraction (un peu plus de la moitié) de l'eau par chauffage violent de A pendant 1,5 à 2 minutes, B étant refroidi à l'azote liquide. On réchauffe quelques secondes B afin de chasser l'azote  $^{13}\text{N}$ , produit selon la réaction  $^{14}\text{N}(\gamma, n)^{13}\text{N}$  qui aurait pu être piégé sous forme d'ammoniac. Le distillat est ensuite recueilli et mis en comptage. La détermination de la quantité d'eau distillée se fait à chaque expérience par pesée. Le rendement de la séparation chimique est donné par le rapport :

Nombre d'atomes-gramme d'oxygène dans le distillat

Nombre d'atomes-gramme d'oxygène initial

On a vérifié, par irradiation d'hydroxyde de sodium, que les rendements ainsi calculés étaient en accord avec les rendements observés [14].

b) Cas du carbonate

L'appareillage utilisé est représenté schématiquement figure 2. Le résidu de distillation contenu dans le ballon A est traité par 80 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 4N. Le gaz carbonique est déplacé par chauffage sous pression réduite pendant deux minutes suivi d'un balayage à l'air de 30 secondes. Il est intégralement piégé par réaction sur l'amiante sodée en G.

Entre A et G, un barboteur refroidi à 0°C contient 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 4 M et 0,14 g d'hydrate d'oxychlorure de zirconium (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O). Le but de celui-ci est de complexer le fluor 18 produit en quantités très importantes par activation du sodium et qui distille sous forme d'acide fluorhydrique.

L'efficacité de la séparation en carbone 11 a été déterminée par 15 essais traceurs. On a obtenu un rendement moyen  $\bar{p} = 85 \%$  avec un écart type de 2,8 %.

III.1.3. Etalonnage

On utilise l'étalonnage interne et dans ce but, on irradie successivement

- un étalon dont on connaît le rapport en masse  $\frac{\text{oxygène}}{\text{sodium}}$  et pour lequel

on mesure le rapport  $K_e$  des activités induites à partir de l'oxygène et du sodium. On en déduit le rapport  $K$  correspondant à une teneur de 1  $\mu\text{g/g}$ .

- un échantillon dont on veut déterminer le rapport en masse  $\frac{\text{oxygène}}{\text{sodium}}$

correspondant à une teneur  $T_x$  exprimée en  $\mu\text{g/g}$  et pour lequel on mesure le rapport d'activité  $K_x$ .

On aura directement  $T_x = \frac{K_x}{K}$

Le principal avantage de ce mode d'étalonnage est de s'affranchir de la pesée de l'échantillon.

On a étudié [14] les courbes d'étalonnage représentant, en fonction de l'énergie, les variations des rapports d'activités induites à partir de l'oxygène et du sodium. Ces courbes montrent que l'on peut utiliser comme moniteur interne le fluor 18 pour des énergies du faisceau d'électrons supérieures à 35 MeV et le sodium 22 pour des énergies supérieures à 25 MeV.

#### III.I.4. Importance relative des réactions nucléaires d'interférence

On indique dans le tableau IV les principales réactions nucléaires compétitives qui pourraient interférer lors des dosages d'oxygène par la réaction  $^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$  dont le seuil est à 15,7 MeV.

On a déterminé fig. 3 la courbe d'activation du sodium conduisant à la formation d'oxygène 15. On indique, en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons, l'activité obtenue en désintégrations par minute, pour une irradiation de 1 minute, sous une intensité de 100  $\mu\text{A}$  moyens, et pour 1  $\mu\text{g}$  de sodium contenant 0,35  $\mu\text{g/g}$  d'oxygène. L'activité totale en oxygène 15 se compose, d'une part de celle provenant de l'oxygène contenu dans l'échantillon, d'autre part de celle due à l'activation du sodium par les réactions nucléaires indiquées dans le tableau IV.

On a également tracé fig. 4 la courbe représentant, en fonction de l'énergie, le rapport des activités spécifiques en oxygène 15 induites à partir de l'oxygène et du sodium pour une même masse irradiée. Elle montre que le dosage de traces d'oxygène dans le sodium n'est possible que pour des énergies inférieures à 40 MeV.

Dans le tableau V, on donne, pour quelques valeurs de l'énergie, la teneur apparente en oxygène due à ces réactions d'interférence sur le sodium.

TABLEAU IV

PRINCIPALES REACTIONS NUCLEAIRES COMPETITIVES POUVANT INTERFERER  
LORS DU DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LE SODIUM PAR ACTIVATION ( $\gamma, n$ )

Réaction nucléaire compétitive	Seuil en MeV
$^{19}\text{F} (\gamma, t n) ^{15}\text{O}$	27,4
$^{20}\text{Ne} (\gamma, \alpha n) ^{15}\text{O}$	20,4
$^{23}\text{Na} (\gamma, ^8\text{Li}) ^{15}\text{O}$	33,3
$^{23}\text{Na} (\gamma, \alpha t n) ^{15}\text{O}$	37,8

Rappelons que le seuil de la réaction  $^{16}\text{O} (\gamma, n) ^{15}\text{O}$  est de 15,7 MeV.

TABLEAU V

TENEUR APPARENTE EN OXYGENE PROVENANT DE L'ACTIVATION DU SODIUM

Energie en MeV	Teneur apparente en $\mu\text{g O/g Na}$
39	0,03
40	0,25
41	0,8
42	1,5
43	2,5
45	6,7
47	17
50	43
55	100
60	200



Dans la gamme d'énergie choisie (moins de 40 MeV), on peut négliger les interférences imputables au néon et au fluor ; cela d'autant plus que la teneur de ces éléments, et surtout du néon, dans le sodium est faible.

On a vérifié, par irradiation de fluorure de lithium, que l'interférence provenant du fluor conduit à une erreur par excès dans l'estimation de la teneur en oxygène ne dépassant pas 0,05 % si ces deux éléments se trouvent à la même teneur dans l'échantillon analysé.

### III.2. Dans le césium

Le principe des séparations chimiques est absolument identique au cas de l'oxygène dans le sodium puisque les diverses combinaisons césium-oxygène conduisent aux mêmes réactions chimiques.

Lors du mode opératoire, seule la dissolution de l'échantillon diffère. En effet, le césium s'enflammant à l'air devra être manipulé sous atmosphère inerte. C'est donc dans une boîte à gants sous azote que l'échantillon récupéré est transféré dans un tube en verre inactif. Ce tube sera débouché au moment de son introduction dans le ballon de dissolution où circule un courant d'azote.

Le césium conduit à une réaction très violente lors de sa dissolution, la masse de l'échantillon ne dépassera donc pas quelques dixièmes de grammes.

Le procédé d'étalonnage est le même que pour le sodium. On a étudié également les courbes d'étalonnage [15]. Elles montrent que l'on peut utiliser l'activité due au césium 132 au-dessus de 25 MeV et celle due au césium 130 au-dessus de 35 MeV.

La possibilité de réactions nucléaires d'interférence lors du dosage de l'oxygène dans le césium est à envisager. Celles-ci peuvent être liées

- soit à la présence d'impuretés, telles que néon ou fluor, qui conduisent à l'oxygène 15 par les réactions du tableau IV, mais qui se trouvent en faible quantité dans ce métal de sorte qu'on peut a priori négliger leur influence.

- soit à la présence d'impuretés métalliques telles que sodium, potassium, calcium et dont l'incidence peut également être négligée. En effet, d'après les expériences effectuées sur le sodium à 60 MeV, cet élément contenu dans l'échantillon de césium analysé à une teneur de 100  $\mu\text{g/g}$  donne une teneur apparente en oxygène de 0,02  $\mu\text{g/g}$ . A fortiori, pour les autres impuretés métalliques courantes (potassium et calcium), ce type d'interférence est quasi négligeable.

- soit enfin à la matrice elle-même. En effet, il est permis de penser qu'à partir d'une certaine énergie, le césium conduise à l'oxygène 15 par fission asymétrique dans des proportions qui ne seraient plus négligeables lors du dosage de traces d'oxygène. Cette étude fera l'objet de prochaines expériences.

Quoi qu'il en soit, en travaillant à une plus basse énergie du faisceau d'électrons, il sera toujours possible de s'affranchir de toutes ces interférences.

#### IV. DOSAGE DU CARBONE

##### IV.1. Dans le sodium

##### IV.1.1. Séparation chimique du carbone 11

On s'est inspiré de la méthode proposée par LUTZ et DE SOETE [11] dont le principe est le suivant :

- combustion du métal alcalin dans l'oxygène au cours de laquelle les diverses formes du carbone sont également oxydées.

- déplacement et récupération du gaz carbonique sur de l'amiante sodée.

- comptage de l'amiante sodée.

On a apporté quelques modifications quant à la nature des différents pièges (pièges pour le gaz carbonique et le fluor 18). Le schéma de l'appareillage est représenté figure 5.

L'échantillon analysé a une masse n'excédant pas 5 g, toutefois on pourrait facilement traiter des échantillons plus importants en augmentant le volume du ballon de combustion. On opère ainsi :

Le sodium est placé dans un creuset de silice contenant 100 mg de carbonate de sodium servant d'entraîneur. Le creuset est ensuite placé dans un ballon de quartz d'environ 1 litre où l'on fait passer de l'oxygène. Après fermeture du ballon, en vase clos, on chauffe vivement jusqu'à combustion du métal. Le sodium ayant brûlé, le contenu du ballon est acidifié par 80 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 4 M et le gaz carbonique est déplacé par un chauffage de 10 minutes sous pression réduite suivi d'un balayage à l'air d'une minute.

Entre le ballon de combustion et le piège d'amiante sodée dans lequel sera retenu le gaz carbonique, on place un flacon anti retour et un barboteur servant à piéger le fluor 18. Celui-ci est complexé par le zirconium, le barboteur contenant 100 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 4 M et 0,14 g d'hydrate d'oxychlorure de zirconium (ZrOCl<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O). La solution est en outre refroidie à 0°C afin de faciliter la rétention de l'acide fluorhydrique dont le point d'ébullition est de 19°C.

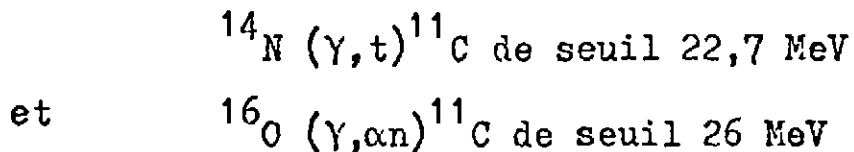
Le rendement de séparation a été étudié à l'aide de nombreux essais traceurs qui ont permis de montrer que l'on récupère le carbone sous forme élémentaire, graphite, carbure et carbonate. Pour 13 essais, on a obtenu un rendement moyen  $\rho = 86,6 \%$  avec un écart type de 2,8 %.

#### IV.1.2. Etalonnage

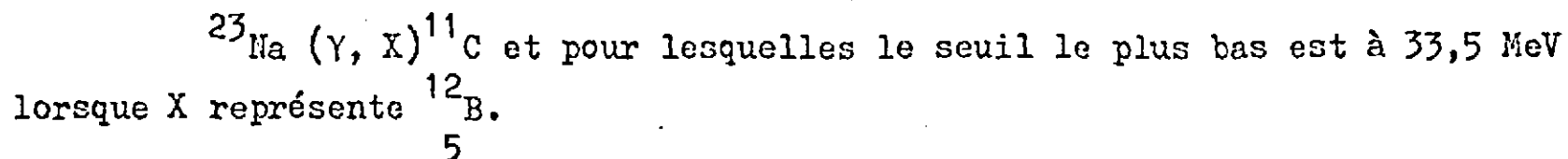
Comme dans le cas du dosage de l'oxygène, on utilisera la méthode de l'étalonnage interne. Néanmoins, l'utilisation du fluor 18 comme moniteur interne est à proscrire car on a des pertes par distillation de l'acide fluorhydrique ; on se référera donc à l'activité du sodium 22 pour des énergies du faisceau d'électrons supérieures à 25 MeV.

#### IV.1.3. Réactions nucléaires d'interférence

On distingue-d'une part, les interférences dues aux éléments de numéros atomiques immédiatement supérieurs au carbone et présents dans l'échantillon en tant qu'impuretés. Leur influence a été étudiée par ENGELMANN [12] ; il s'agit essentiellement de l'oxygène et de l'azote qui s'activent selon les réactions



- d'autre part, l'interférence due à l'activation du sodium selon les réactions du type



Des études préliminaires ont montré que ces réactions nucléaires compétitives semblent avoir une incidence négligeable pour des énergies inférieures à 45 MeV.

#### IV.2. Dans le césium

A nouveau, c'est le mode d'introduction qui diffère puisqu'il faudra éviter que la combustion du césium ne se fasse prématurément. Le métal est transféré du conteneur d'irradiation dans le creuset en silice sous atmosphère inerte ; on ferme le creuset par un couvercle en silice maintenu à l'aide d'un fil de coton. L'ensemble est alors placé dans le ballon de quartz et on fait circuler l'oxygène dans ce ballon quelques instants. Le ballon est ensuite fermé et l'on chauffe vivement. Le fil brûle et libère le couvercle du creuset ce qui permet au césium de brûler à son tour.

La suite des opérations est identique au cas du sodium.

Le procédé d'étalonnage est encore l'étalonnage interne. On pourra utiliser soit l'activité en césium 132 soit celle en césium 130.

Les réactions nucléaires d'interférence dues à l'azote ou l'oxygène pouvant exister dans la matrice ont la même incidence que dans le cas du sodium. De plus, on peut envisager l'existence d'une fission asymétrique sur le césium conduisant au carbone 11 comme on l'a déjà signalé à propos de l'oxygène 15.

Une prochaine étude aura pour but de préciser si une telle réaction d'interférence a effectivement lieu et dans ce cas, quelle est l'énergie maximale des photons  $\gamma$  à utiliser lors du dosage de traces de carbone dans le césium.

#### V. DONNEES EXPERIMENTALES SUR LA PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le sodium est purifié par filtration sur filtre de porosité 3 (20 à 40  $\mu\text{m}$ ) ou 4 (10 à 20  $\mu\text{m}$ ), le passage du métal étant assuré par une surpression d'argon épuré. Le césium est purifié par distillation.

Les échantillons sont conditionnés dans des ampoules en pyrex garnies intérieurement d'une feuille d'aluminium. Celle-ci évite la contamination du métal alcalin par le verre, surtout en oxygène et facilite la récupération de l'échantillon.

Les ampoules à irradier sont placées dans des cartouches en aluminium serties par une presse de 10 tonnes. Ces cartouches permettent l'acheminement rapide par un circuit pneumatique entre le dispositif d'irradiation et le laboratoire.

Au retour de l'irradiation, la cartouche est dessertie, l'ampoule est récupérée.

Dans le cas du sodium, l'ampoule est brisée à l'air libre, l'échantillon est décapé mécaniquement puis chimiquement dans trois bains successifs (eau 10 % - alcool 90 %).

Dans le cas du césium, l'ampoule est brisée en atmosphère d'azote froid et seule la partie centrale de l'échantillon est récupérée par carottage.

On procède ensuite aux séparations chimiques décrites plus haut.

Comme on le sait, le décapage permet de s'affranchir de la couche extérieure contaminée de l'échantillon, mais pour que cette opération ait un sens, le métal alcalin doit rester constamment solide.

Les échantillons de césium sont donc conservés au froid dès leur préparation. Pour compenser l'échauffement ayant lieu lors de l'irradiation, les cartouches de sodium et de césium sont refroidies à l'azote liquide une dizaine de minutes avant celle-ci. Ce refroidissement préalable permet d'irradier, sous une intensité moyenne de 50  $\mu$  A à 40 MeV, les échantillons de sodium pendant 5 minutes et ceux de césium pendant 2 minutes.

## VI. RESULTATS OBTENUS

On donne quelques exemples de résultats obtenus pour différents lots de sodium et de césium dans les tableaux VI, VII, VIII et IX. Pour deux lots de sodium on indique les valeurs en oxygène déterminées par amalgamation.

Comme on pouvait le prévoir, ces dernières sont nettement supérieures. Cette différence est certainement imputable au blanc de cette méthode d'une part et à la pellicule superficielle d'oxyde dont elle ne peut s'affranchir par décapage d'autre part.

On constate une certaine dispersion des résultats dans le cas des lots de sodium de très faibles teneurs qui doit probablement être attribuée à l'échantillonnage.

TABLEAU VI

RESULTATS DE DOSAGES DE L'OXYGENE DANS  
LE SODIUM

Lot	Teneurs en $\mu\text{g/g}$			Amalgamation	
	Activation (Y,n)				
A <sub>1</sub>	2,7	3,1	2,9		
A <sub>2</sub>	8,2 8,6 5,5	9,4 8,1 7,2	8,1 6,0		
A <sub>3</sub>	2,8	2,1	1,7	15	16
A <sub>4</sub>	1,8	2,1		9	13 10,5
A <sub>5</sub>	3,9	3,7			
A <sub>6</sub>	2,8 0,4	1,2	0,6		
A <sub>7</sub>	0,8	0,4	2,4		
A <sub>8</sub>	0,4	2,9	0,3		



TABLEAU VII

RESULTATS DE DOSAGES PAR ACTIVATION ( $\gamma, n$ ) DE L'OXYGENE DANS LE CESIUM

Lot	Teneurs en $\mu\text{g/g}$			
B <sub>1</sub>	126	116	109	138
	91	161	109	
B <sub>2</sub>	8	11	6	7

TABLEAU VIII

RESULTATS DE DOSAGE PAR ACTIVATION ( $\gamma, n$ ) DU CARBONE TOTAL DANS LE SODIUM

Lot.	Teneurs en $\mu\text{g/g}$			
C <sub>1</sub>	0,4	1,0	0,8	1,4
C <sub>2</sub>	0,9	1,1	1,2	0,7
C <sub>3</sub>	0,58	0,32	0,45	0,26
C <sub>4</sub>	0,26	0,27		
C <sub>5</sub>	3,0	2,4		

TABLEAU IX

RESULTATS DE DOSAGE PAR ACTIVATION ( $\gamma, n$ ) DU CARBONE TOTAL DANS LE CESIUM

Lot	Teneurs en $\mu\text{g/g}$
D <sub>1</sub>	1,2
D <sub>2</sub>	0,6

## CONCLUSION

Les méthodes de séparation chimique de l'oxygène 15 et du carbone 11, proposées respectivement par LUTZ [10] et LUTZ et DE SOETE [11], pour doser oxygène et carbone dans le sodium par activation aux photons  $\gamma$  ont été perfectionnées et transposées au cas du césium.

On met en évidence l'existence d'une réaction nucléaire compétitive sur le sodium pouvant interférer dans les déterminations de traces d'oxygène.

On montre que son importance relative est telle que cette analyse n'est possible que pour des énergies d'irradiation inférieures à 40 MeV.

De la même façon, les expériences préliminaires semblent indiquer que le dosage de traces de carbone dans le sodium est impossible au-delà de 45 MeV.

Les méthodes décrites ont été utilisées pour déterminer carbone et oxygène dans plusieurs lots de sodium et de césium.

Pour la première fois à notre connaissance, des teneurs aussi basses que 0,3  $\mu\text{g/g}$  de ces deux éléments ont été dosées dans le sodium.

BIBLIOGRAPHIE

[ 1 ]

G. LUTZ, K.E. ANDERSON  
Sodium analysis  
ANL 6725 (1963) 100

[ 2 ]

G. LUTZ, K.E. ANDERSON  
Sodium analysis  
ANL 6800 (1963) 189

[ 3 ]

O.U. ANDERS, D.W. BRIDEN  
Trace oxygen determination in cesium metal and the problem of recoils  
from the atmosphere during fast-neutron activations  
Anal. Chem. 37 (1965) 530

[ 4 ]

J.E. STRAIN  
Determination of oxygen by 14-MeV neutron activation  
ORNL 4466 (1969)

[ 5 ]

Ch. ENGELMANN  
Détermination de l'oxygène dans le sodium par activation au moyen de  
protons  
J. Radioanal. Chem. 6 (1970) 227

[ 6 ]

M.F. ROCHE, L.E. ROSS, R.J. MEYER  
Determination of oxygen in liquid sodium by proton activation analysis  
Trans. Amer. Nucl. Soc. 14 (1971) 617

[ 7 ]

C. ENGELMANN, M. LOEUILLET  
Sur le dosage non destructif de faibles quantités d'oxygène par activa-  
tion aux photons  $\gamma$  dans du sodium de très haute pureté.  
Bull. Soc. Chim. Fr. 2 (1969) 680

[ 8 ]

D.M. HOLM, W.M. SANDERS

Interference reduction and sensitivity improvement in activation analysis  
LA - DC 7931 (1964)

[ 9 ]

C. PERSIANI, J. SPIRA, R. BASTIAN

Photon-activation analysis of caesium  
Talanta 14 (1967) 565

[ 10 ]

G.J. LUTZ

Determination of oxygen in sodium by photon activation analysis  
Anal. Chem. 42 (1970) 531

[ 11 ]

G.J. LUTZ, D.A. DE SOETE

Determination of carbon in sodium by photon activation analysis  
Anal. Chem. 40 (1968) 820

[ 12 ]

C. ENGELMANN

Contribution à l'étude de l'analyse par activation au moyen de particules chargées et de photons gamma  
Rapport CEA R 4072 (1970)

[ 13 ]

C. ENGELMANN

Analyse par activation aux photons  $\gamma$   
Rapport CEA R 3307 (1967)

[ 14 ]

F. NORDMANN, G. TINELLI, C. ENGELMANN

Contribution à l'étude de la détermination de l'oxygène dans le sodium par activation aux photons  $\gamma$   
Analisis, à paraître

[ 15 ]

F. NORDMANN, G. TINELLI, C. ENGELMANN

Sur la détermination de l'oxygène dans le césium par activation aux photons  $\gamma$  et séparation de l'oxygène 15.  
Radiochem. Radioanal. Letters, à paraître.

LEGENDES DES FIGURES

- Fig. 1 Appareillage de séparation de l'oxygène 15 contenu sous forme dissoute ou d'oxydes.
- Fig. 2 Appareillage de séparation du carbone 11 à l'état de carbonate dans le sodium.
- Fig. 3 Activation du sodium en fonction de l'énergie par la réaction nucléaire  $^{23}\text{Na} (\gamma, X) ^{15}\text{O}$   
Activités obtenues à la fin d'une irradiation de 1 minute dans un faisceau d'intensité moyenne 100  $\mu\text{A}$ , par  $\mu\text{g}$  de sodium.  
L'activité totale en oxygène 15 ( \_\_\_\_\_ ) est décomposée en activité provenant d'une part du sodium lui-même ( \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . \_\_\_\_ ), d'autre part de l'oxygène contenu dans l'échantillon ( \_\_\_\_ ) à une teneur moyenne de 0,4  $\mu\text{g/g}$
- Fig. 4 Variation de l'importance relative de l'interférence du sodium dans le dosage de l'oxygène en fonction de l'énergie du faisceau d'électrons.
- Fig. 5 Appareillage de séparation du carbone 11 pour le dosage du carbone total.

Remerciements

Les échantillons de sodium utilisés pour la mise au point des méthodes décrites, ainsi que ceux dans lesquels on a effectivement dosé l'oxygène, ont été préparés au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur A. HATTERER, Directeur de ce Laboratoire, pour sa précieuse collaboration.

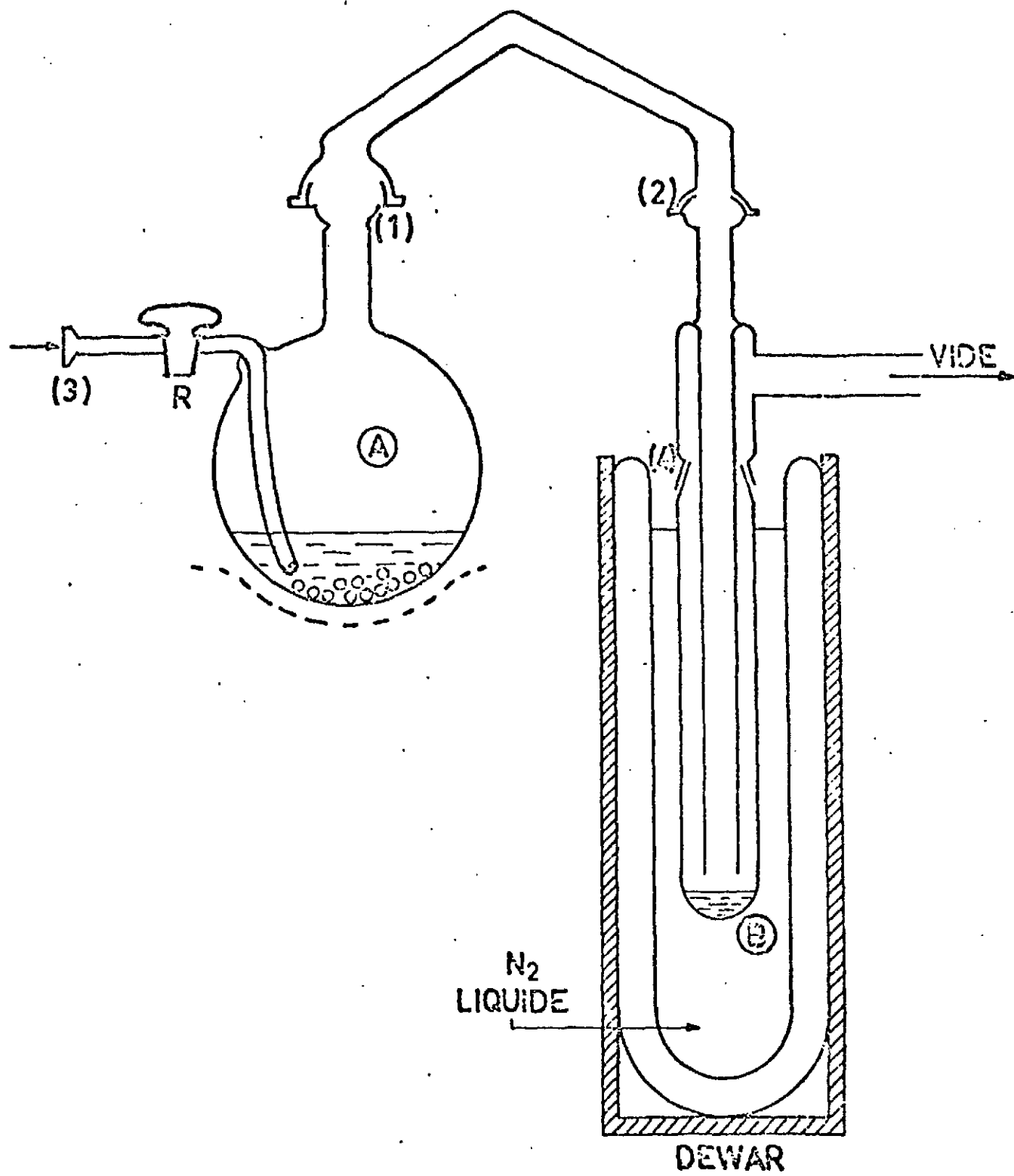


Fig. 1

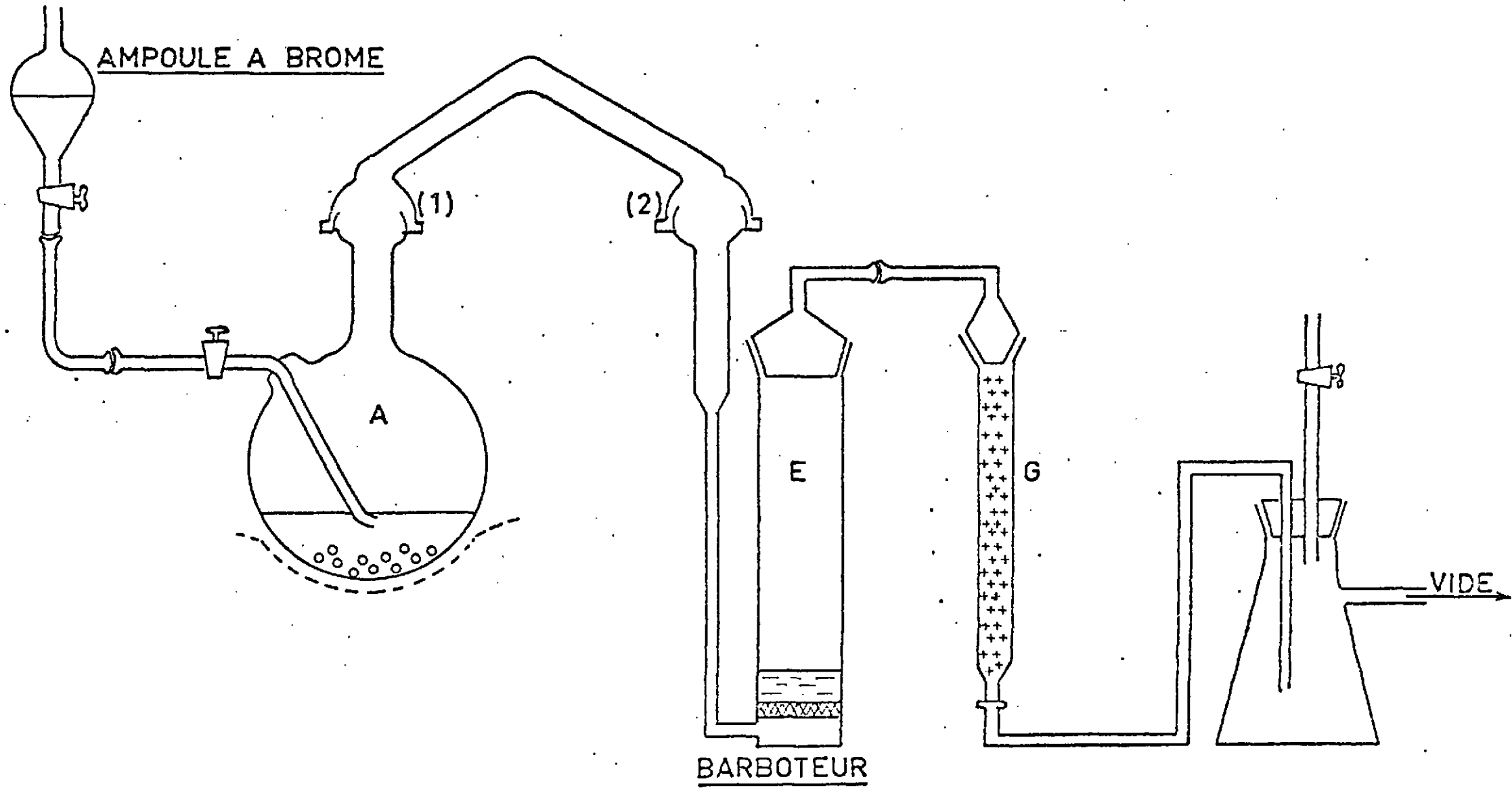


Fig. 2



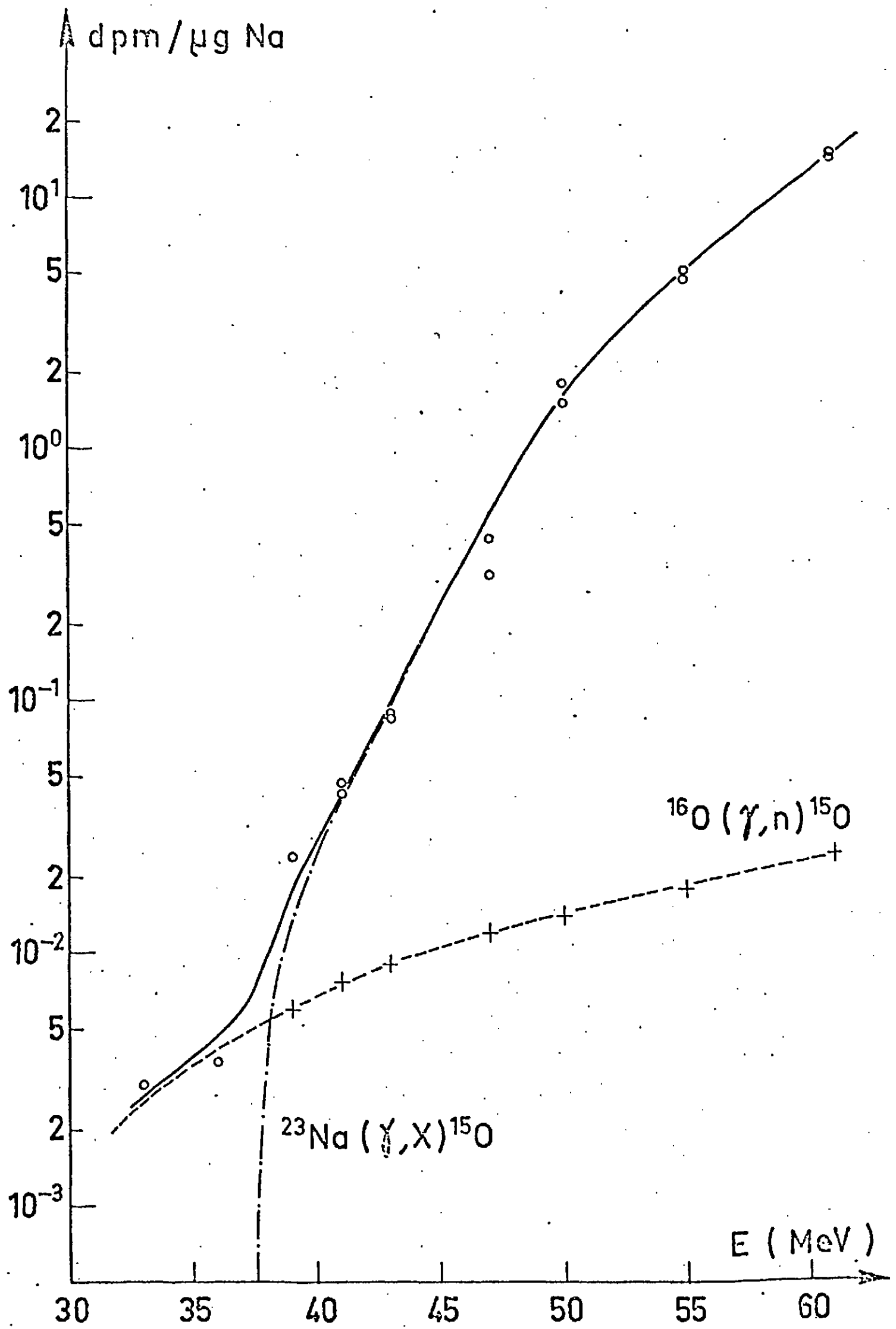


Fig.3

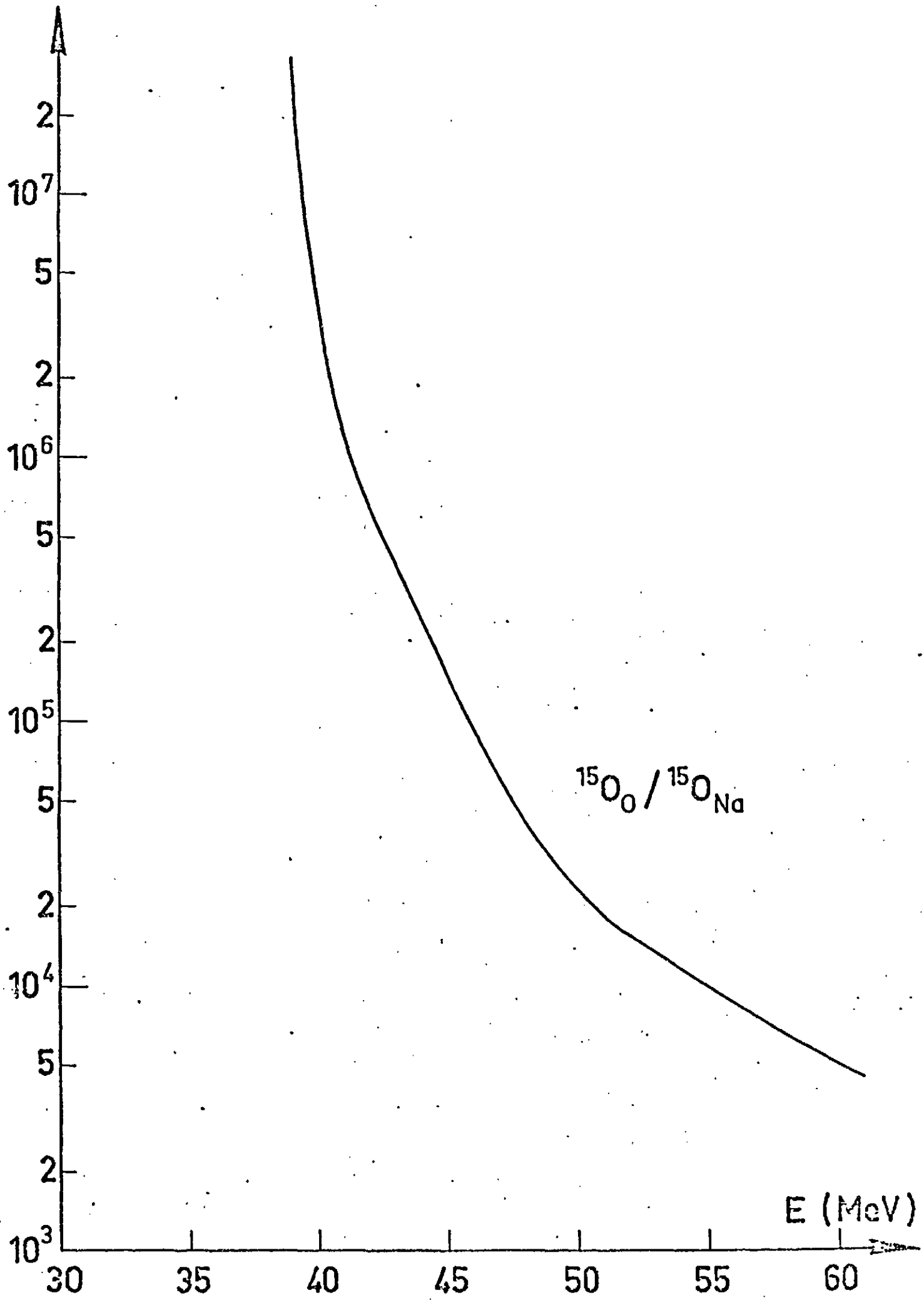


Fig. 4

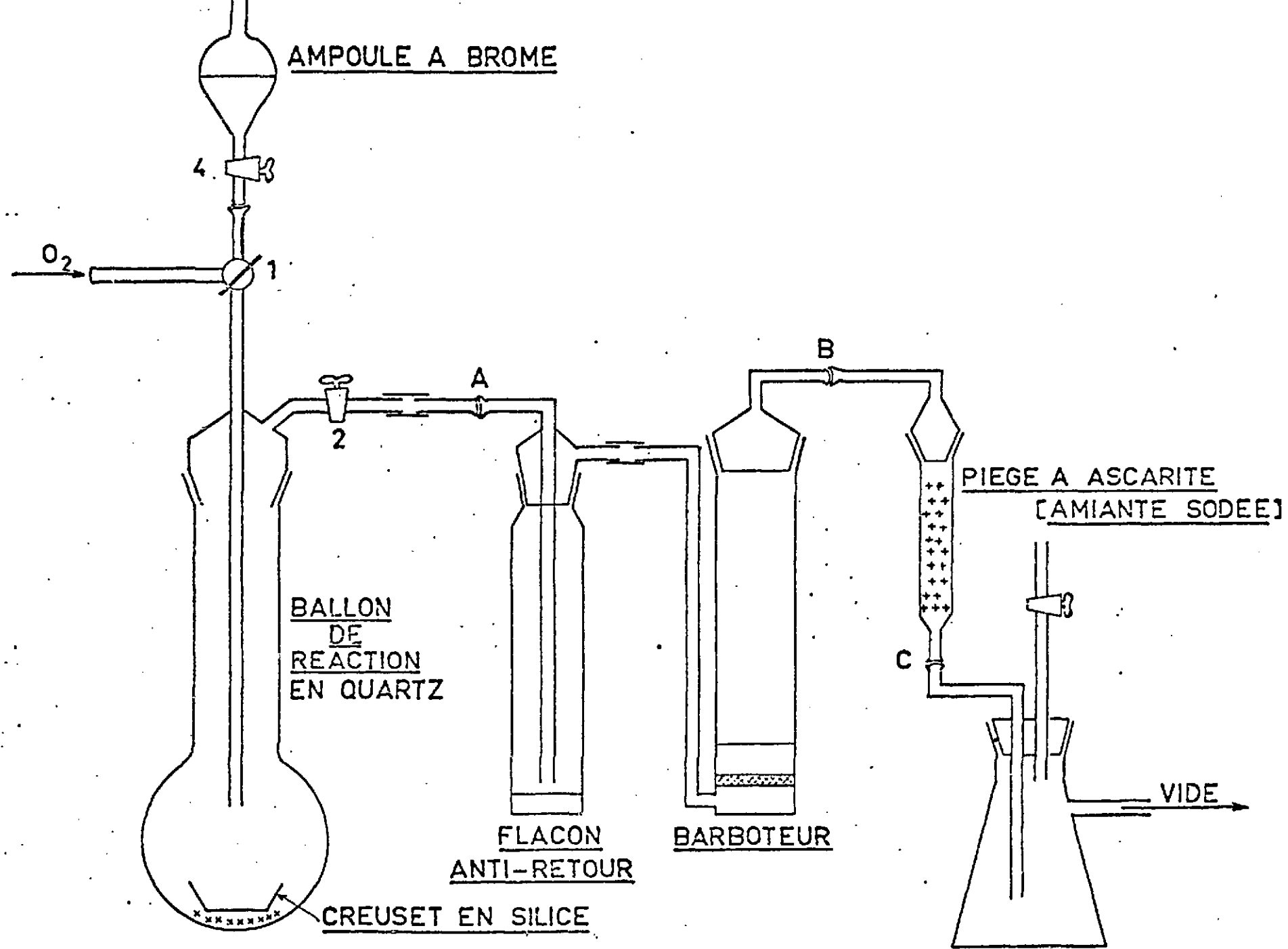


Fig. 5