

INFLUENCES DES ENTRAÎNEURS Ga_2O_3 ET NaF
SUR LA VOLATILISATION ET L'EXCITATION DU
VANADIUM DANS LA METHODE DE
SCRIBNER-MULLIN

C. B. AMAYA et O. O. GUIDO

Departemento de Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

(Reçu le 22 août 1973. Accepté le 17 janvier 1974)

Résumé—Etude de l'influence de NaF et de Ga_2O_3 utilisés comme entraîneurs, sur l'intensité des raies du spectre d'émission atomique du vanadium et, par suite, sur la sensibilité et la limite de détection par la méthode de Scribner-Mullin. L'influence des deux entraîneurs est différente quant à la volatilisation du vanadium. A l'aide de mesures radiométriques et en employant ^{48}V , des degrés de volatilisation de 37% avec NaF et 0.9% avec Ga_2O_3 ont été déterminés dans les conditions



PERGAMON PRESS

OXFORD · NEW YORK

INFLUENCES DES ENTRAÎNEURS Ga_2O_3 ET NaF SUR LA VOLATILISATION ET L'EXCITATION DU VANADIUM DANS LA METHODE DE SCRIBNER–MULLIN

C. B. AMAYA et O. O. GUIDO

Departemento de Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

(Reçu le 22 août 1973. Accepté le 17 janvier 1974)

Résumé—Etude de l'influence de NaF et de Ga_2O_3 utilisés comme entraîneurs, sur l'intensité des raies du spectre d'émission atomique du vanadium et, par suite, sur la sensibilité et la limite de détection par la méthode de Scribner-Mullin. L'influence des deux entraîneurs est différente quant à la volatilisation du vanadium. A l'aide de mesures radiométriques et en employant ^{48}V , des degrés de volatilisation de 37% avec NaF et 0,9% avec Ga_2O_3 ont été déterminés dans les conditions d'excitation adoptées. L'emploi de NaF a permis d'augmenter notablement la sensibilité, la limite de détection étant abaissée de près de cinquante fois, avec la même précision. L'influence des conditions physico-chimiques du plasma sur l'intensité d'émission n'est pas apparue différente pour l'un ou l'autre entraîneur, suivant les résultats obtenus à l'aide d'un schéma de calcul proposé.

Dans le dosage du vanadium dans U_3O_8 par la technique de distillation fractionnée, la nature chimique de l'entraîneur modifie les caractéristiques de volatilisation tandis que la concentration et le potentiel d'ionisation de son cation déterminent les conditions d'excitation dans le plasma.

Une étude a été effectuée sur l'influence de NaF et Ga_2O_3 . Le choix de NaF comme entraîneur a été motivé par la formation avec le vanadium de composés volatils analogues à ceux mentionnés par Neuilly¹ pour d'autres éléments; celui de Ga_2O_3 par son action sélective sur les conditions d'excitation.^{2–5}

Les concentrations adoptées ont été, pour NaF , celle précédemment décrite: 5%,⁶ et, pour Ga_2O_3 : 3% et non 2%,⁷ afin d'utiliser les mêmes conditions opératoires.

Le mode de calcul de la valeur du rapport des facteurs dépendant des conditions d'excitation, f_{p1}/f_{p2} , a été développé ci-après, les valeurs de K_1 et K_2 ont été obtenues à partir des courbes analytiques et f_{v1} et f_{v2} calculés à l'aide des résultats des mesures radiométriques avec le traceur ^{48}V .

MODE DE CALCUL PROPOSÉ

Dans l'expression empirique de la courbe analytique:⁸ $i = Kc^n$, i est l'intensité relative, K une constante, c la concentration dans l'échantillon et n le facteur d'émission.

La sensibilité S^9 et la limite de détection sont fonction des paramètres K et n . Lorsque $n = 1$

$$S = \frac{dI}{dC} = K \quad \text{et} \quad c = \frac{i}{K} \quad (1)$$

où c est la limite de détection, i le signal significatif minimal ($i = ts_f$), t le facteur statistique pour un niveau de confiance de 1%, et s_f l'écart type des intensités relatives du fond. Si l'on

suppose que tous les atomes volatilisé de l'élément envisagé se trouvent dans la zone de décharge, la relation entre la quantité intégrée de cet élément dans le plasma et sa concentration dans l'échantillon peut être exprimée par

$$\int_0^{\tau} Q \, dt = \frac{f_v \cdot N \cdot m}{M} \cdot C \quad (2)$$

pour laquelle Q = nombre d'atomes de l'élément qui passent de l'électrode au plasma par unité de temps; τ = temps de pose; f_v = degré de volatilisation; N = nombre d'Avogadro; m = masse d'échantillon dans l'électrode et M = poids atomique de l'élément.

Dans le but d'analyser les divers facteurs de la constante de proportionnalité, c'est l'expression développée par de Galan¹⁰ pour l'émission spectrale d'une raie dans un arc à courant continu qui a été utilisée.

Le rapport des constantes correspondant à une même raie, obtenues avec différents entraîneurs (en l'absence d'autoabsorption) est exprimé par

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{f_{p1}}{f_{p2}} \cdot \frac{f_{v1}}{f_{v2}} \quad (3)$$

où f_p est fonction des conditions d'excitation dans le plasma (température absolue et pression électronique).

PARTIE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

Détermination radiométrique de la quantité de vanadium volatilisée pendant l'excitation

Réactifs

⁴⁸VO₂Cl, sans entraîneur, Amersham. V₂O₅, p.a. U₃O₈, Ga₂O₃ et NaF, pureté spectrographique. Electrodes en graphite, "National" SPK (anodes, taillées d'après Scribner et Mullin;⁷ cathodes, diam. 3,2 mm).

Appareils

Spectromètre à scintillation, "Nuclear," Mod. S.F.P. 65502. Cristal de NaI(Tl), "Integral Line," puits axial 5 × 5 cm. Source d'excitation, "Jarrel-Ash, Custom-Varisource." Mode: arc continu à courant constante.

Mode opératoire

La volatilisation du vanadium dans U₃O₈ a été mesurée radiométriquement, en utilisant Ga₂O₃ ou NaF comme entraîneurs.

(a) Quatre étalons synthétiques de concentration connue en vanadium (Tableau 1), à l'aide de l'isotope ⁴⁸V comme traceur, ont été mélangés aux entraîneurs aux concentrations: 5% en NaF ou 3% en Ga₂O₃.

(b) Quantités de équivalentes à 100 mg d'étalon de ces mélanges ont été incorporées à des électrodes de Scribner et Mullin, en réalisant pour chaque mélange six et neuf électrodes avec NaF ou Ga₂O₃ respectivement.

(c) L'activité de chaque électrode chargée a été mesurée (pic d'annihilation) quatre fois.

(d) L'excitation a été réalisée par un arc de 12 A ("entrouverture": 4 mm), pendant 60 sec. Pour chaque concentration, les témoins sont des électrodes non excitées, deux pour l'halogénure et trois pour l'oxyde.

(e) Les activités des électrodes excitées et des témoins ont été de nouveau mesurées, en répétant cette opération le même nombre de fois que dans la mesure initiale.

(f) La quantité de vanadium volatilisé dans chaque électrode a été calculée ainsi que le degré de volatilisation % (f_v %).

(g) Enfin, a été calculé l'écart moyen (erreur type) pour la masse de vanadium dans chaque électrode avant et après l'excitation et également l'erreur de leur différence (S_D %). Pour déterminer si ces différences sont statistiquement significatives, le test t au niveau de confiance 5 et 2,5% a été appliqué.

Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

Détermination de K, S y C pour les deux entraîneurs

Appareils

Spectrographe: "Hilger, Automatic Large Quartz" (170 cm), Mod. E. 492. Plaques spectrographiques: Kodak. SA no. 1. Microphotomètre enregistreur: "Jarrell Ash" Mod. 23101.

Tableau 1. Degré de volatilisation du vanadium avec NaF 5% et Ga_2O_3 3%

Entraîneur	Nombre d'essais	Vanadium dans l'électrode, μg	Vanadium volatilisé			
			absolu μg	s_D , %	relatif, f_v %	% (moy.)
NaF	4	5	1,82	3,1	36,6	37,0
	4	10	3,77	3,6	37,4	
Ga_2O_3	6	160	1,53	25	0,96	0,94
	6	80	0,74	27	0,92	

Mode opératoire

Les essais ont été réalisés sur une série d'étalons synthétiques à teneurs variables de 2 à 800 ppm V/ U_3O_8 , avec un facteur de dilution égal à deux. Les conditions spectrographiques ont été les mêmes pour les deux entraîneurs, et les conditions d'excitation ont été comme précédemment.

Temps de pose: 60/4 sec, 75% d'atténuation avec un secteur rotatif. Calibration de l'émulsion: spectres du fer, avec un secteur rotatif à 7 échelons.

Chaque étalon a été excité au total sept fois pour l'un et l'autre entraîneurs, dans trois séries d'expériences répétées. La raie atomique V 3183,98 Å a été mesurée microphotométriquement et les valeurs d'intensité relative résultantes ont été corrigées du fond.

Avec l'expression logarithmique de l'équation $I = KC^n$, on a calculé n et l'écart-type (s_n) correspondant avec l'entraîneur NaF à des teneurs de 2 à 20 ppm et, pour Ga_2O_3 , 50 à 200 ppm, la méthode des moindres carrés étant utilisée

$$n_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = 0,943 \quad (s = 0,037)$$

$$n_{\text{NaF}} = 0,968 \quad (s_n = 0,019).$$

Les valeurs de K et de ses erreurs (s_K), pour les teneurs mentionnées, ont été calculées à l'aide de l'équation $I = KC^n$, pour une valeur unitaire de n , en appliquant la même méthode.

$$K_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = 0,0630 \quad (s_K = 0,0037)$$

$$K_{\text{NaF}} = 3,01 \quad (s_K = 0,15).$$

En appliquant la relation $c = i/K$ la limite de détection pour chaque cas est

$$C_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = 20 \text{ ppm}$$

$$C_{\text{NaF}} = 0,4 \text{ ppm}.$$

La différence entre les valeurs expérimentales de s_f pour les deux entraîneurs n'a pas été statistiquement significative. Le s_f total, avec 14 degrés de liberté, a été 0,40 et $t^*s_f = 1,19$ ($t_{0,01}^* = 2,98$).

Pour la raie de vanadium choisie, l'écart-type relatif des valeurs d' I a été de l'ordre de 6% dans les deux cas.

Calcul du rapport $f_p(\text{NaF})/f_p(\text{Ga}_2\text{O}_3)$

Avec les valeurs expérimentales du degré de volatilisation (f_v %) et celles de la constante de proportionnalité (K), données plus haut, on a calculé la valeur du rapport des facteurs dépendant des conditions d'excitation (f_p), en employant l'équation (3):

$$\frac{f_p(\text{NaF})}{f_p(\text{Ga}_2\text{O}_3)} = \frac{3,01}{0,0630} \cdot \frac{0,94}{37,0} = 1,21 \pm 0,34.$$

CONCLUSIONS

Les résultats du Tableau 1 font apparaître un degré de volatilisation du vanadium avec NaF trente-neuf fois plus grand qu'avec Ga_2O_3 . La très faible volatilisation obtenue avec l'oxyde a été responsable de l'erreur (S_D %) assez grande dans la détermination radiométrique du vanadium volatilisé.

La différence de volatilisation du vanadium, avec les entraîneurs essayés, a été traduite dans une sensible variation de la constante de proportionnalité (K) de la courbe analytique, quarante-huit fois pour le NaF.

Par suite, la limite de détection avec Ga_2O_3 est environ quarante-huit fois plus grande que celle trouvée avec NaF et la sensibilité autant de fois plus faible.

D'ailleurs, étant donné que l'écart-type relatif des valeurs d'intensité relative de la raie a été le même pour les deux entraîneurs, on conclut que l'emploi de NaF permet de diminuer d'environ cinquante fois les concentrations, sans perdre la reproductibilité.

La contribution des conditions physico-chimiques du plasma à la valeur de la constante de proportionnalité (K) n'a pas été significativement différente pour l'un et l'autre entraîneurs, d'après les résultats obtenus sur la base du schéma de calcul proposé.

Les valeurs de n se sont montrées indépendantes de la concentration jusqu'à des teneurs de 20 et 200 ppm V/ U_3O_8 pour le NaF et le Ga_2O_3 respectivement.

Du point de vue statistique, ces facteurs d'émission ne se sont pas significativement éloignés de la valeur théorique unitaire, c'est-à-dire que, suivant les expériences réalisées, on ne peut pas affirmer qu'il y ait d'autoabsorption. Ceci a permis d'employer une expression linéaire entre l'intensité relative d'émission et la concentration, l'équation $I = KC^n$ pour $n = 1$, et calculer les valeurs de K correspondantes.

Dans ces conditions, l'expression (3) permet de révéler la valeur du rapport des contributions des conditions d'excitation aux correspondants de sensibilité.

Sachant que la présence du sodium détermine dans le plasma une température inférieure à celle obtenue avec le gallium, la valeur 1,21, non significativement différente de l'unité, indiquerait que les divers facteurs responsables de l'intensité d'émission se compensent, si l'on accepte l'expression développée par de Galan.¹⁰

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Neuilly, P. Ranquet, G. Baudin, R. Pichat, A. Heres et A. Simenauer, *Méthod. Phys. Anal.*, 1970, **6**, 68.
2. E. E. Vainstein et Yu. I. Beliaev, *J. Anal. Chem. (USSR)*, 1958, **13**, 441.
3. A. N. Zaidel, N. I. Kaliteevskii, L. V. Lipis et M. P. Chaika, *Emission Spectrum Analysis of Atomic Materials*, Vol. 1, p. 330, AEC-tr-5745, USA, 1963.
4. L. Pszonicki et J. Minczewski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1962, **7**, 99.
5. Z. N. Samsonova, *Opt. Spectry. (USSR)*, 1962, **12**, 257.
6. O. O. Guido et C. B. Amaya, *Communication au XI Congreso Latinoamericano de Química*, Santiago, Chile, 1972.
7. B. F. Scribner et H. R. Mullin, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, 1946, **37**, 379.
8. L. H. Ahrens et S. R. Taylor, *Spectrochemical Analysis*, 2nd Ed. p. 89. Addison-Wesley, Mass., 1961.
9. L. de Galan, *Spectrosc. Lett.*, 1970, **3**, 123.
10. *Idem. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1965, **5**, 735.

Summary—A study has been made of the effect of NaF and Ga_2O_3 as entrainers, on the spectral line intensities of vanadium, and on the sensitivity and detection limits by the Scribner-Mullin method. The two entrainers have different effects on the volatilization of vanadium. By radiotracer methods with ^{48}V , the degree of volatilization was found to be 37% with NaF and 0.9% with Ga_2O_3 . Use of NaF greatly increases the sensitivity, lowering the detection limit by a factor of about 50, without affecting the precision. The physicochemical conditions in the plasma do not seem to influence the line intensities with either entrainer.

Zusammenfassung—Der Einfluß von NaF und Ga_2O_3 als Schleppmittel auf die Intensität der Spektrallinien von Vanadium, auf Empfindlichkeit und Nachweisgrenze wurde mit der Methode von Scribner-Mullin untersucht. Die beiden Schleppmittel haben unterschiedlichen Einfluß auf die Verflüchtigung von Vanadium. Mit Radiotracer-Methoden unter Verwendung von ^{48}V wurde gefunden, daß der Verflüchtigungsgrad mit NaF 37% und mit Ga_2O_3 0,9% beträgt. Die

Verwendung von NaF steigert die Empfindlichkeit erheblich; die Nachweisgrenze wird um einen Faktor von etwa 50 herabgedrückt, ohne daß die Genauigkeit beeinflußt würde. Seitens der physikalisch-chemischen Bedingungen im Plasma scheint bei beiden Schleppmitteln kein Einfluß auf die Linienintensität zu bestehen.