

**EUR 21.f**

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE  
EURATOM

LE DOSAGE DES IMPURETES  
DANS LE SAP PAR SPECTROGRAPHIE  
DES RAYONS X

par

G. VOS et C. TOUSSAINT

AOUT 1962



CENTRE COMMUN DE RECHERCHE NUCLEAIRE  
ETABLISSEMENT D'ISPRA - ITALIE  
Service de Chimie



## AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM).

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, ou toute personne agissant en son nom :

- 1° — Ne garantit pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne portent pas atteinte à des droits privatifs.
- 2° — N'assume aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés divulgués dans le présent document.

Ce rapport est vendu au prix de 30 francs belges sur demande adressée à : PRESSES ACADÉMIQUES EUROPÉENNES, 98, chaussée de Charleroi, Bruxelles 6.

Le paiement se fait par versement :

- à la BANQUE DE LA SOCIÉTÉ GÉNÉRALE (Agence Ma Campagne) - compte N° 964.558;
- à la BELGIAN AMERICAN BANK and TRUST COMPANY - New York - compte N° 121.86;
- à la LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. - 10 Moorgate - London E.C.2;

en mentionnant la référence : «EUR 21.f - Le dosage des impuretés dans le SAP par spectrographie des rayons X».



## EUR 21.f

LE DOSAGE DES IMPURETÉS DANS LE SAP PAR SPECTROGRAPHIE DES RAYONS X, PAR G. VOS ET C. TOUSSAINT.

Centre Commun de Recherche Nucléaire

Etablissement d'Ispra (Italie) — Service de Chimie.

Bruxelles, Août 1962 - pages 10 + fig. 9

L'utilisation des étalons spectrographiques d'aluminium de Pechiney permet le dosage rapide et non destructif de Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, V, Ti, Cr et Mn dans le SAP avec une sensibilité de détection variant de 1 à 20 ppm pour un temps de comptage de 64 secondes. Quatre échantillons de teneurs en  $Al_2O_3$  comprises entre 4 et 14 % ont été analysés. La concordance avec les analyses données par les fournisseurs semble satisfaisante, bien que la teneur en impuretés croisse avec la concentration en  $Al_2O_3$ .

---

## EUR 21.f

THE DETERMINATION OF IMPURITIES IN SAP BY X-RAY SPECTROGRAPHY, BY G. VOS AND C. TOUSSAINT.

Joint Nuclear Research Center.

Ispra Establishment (Italy) - Chemistry Department.

Brussels, August 1962 - pages 10 + fig. 9

The use of spectrographical standards of aluminium from Pechiney, permits the rapid and non-destructive determination of Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, V, Ti, Cr and Mn in SAP with a detection sensitivity varying from 1 to 20 ppm, for a counting time of 64 seconds. Four samples with an amount of  $Al_2O_3$  between 4 and 14 % have been analyzed.

There seems to be satisfactory agreement with the analyses given by the suppliers, although the amount of impurities increases with the  $Al_2O_3$  concentration.

---

## EUR 21.f

THE DETERMINATION OF IMPURITIES IN SAP BY X-RAY SPECTROGRAPHY, BY G. VOS AND C. TOUSSAINT.

Joint Nuclear Research Center.

Ispra Establishment (Italy) - Chemistry Department.

Brussels, August 1962 - pages 10 + fig. 9

The use of spectrographical standards of aluminium from Pechiney, permits the rapid and non-destructive determination of Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, V, Ti, Cr and Mn in SAP with a detection sensitivity varying from 1 to 20 ppm, for a counting time of 64 seconds. Four samples with an amount of  $Al_2O_3$  between 4 and 14 % have been analyzed.

There seems to be satisfactory agreement with the analyses given by the suppliers, although the amount of impurities increases with the  $Al_2O_3$  concentration.

---

## EUR 21.f

THE DETERMINATION OF IMPURITIES IN SAP BY X-RAY SPECTROGRAPHY, BY G. VOS AND C. TOUSSAINT.

Joint Nuclear Research Center.

Ispra Establishment (Italy) - Chemistry Department.

Brussels, August 1962 - pages 10 + fig. 9

The use of spectrographical standards of aluminium from Pechiney, permits the rapid and non-destructive determination of Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, V, Ti, Cr and Mn in SAP with a detection sensitivity varying from 1 to 20 ppm, for a counting time of 64 seconds. Four samples with an amount of  $Al_2O_3$  between 4 and 14 % have been analyzed.

There seems to be satisfactory agreement with the analyses given by the suppliers, although the amount of impurities increases with the  $Al_2O_3$  concentration.

-----

-----

-----

**EUR 21.f**

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE  
EURATOM

LE DOSAGE DES IMPURETES  
DANS LE SAP PAR SPECTROGRAPHIE  
DES RAYONS X

par

G. VOS et C. TOUSSAINT

AOUT 1962



CENTRE COMMUN DE RECHERCHE NUCLEAIRE  
ETABLISSEMENT D'ISPRA - ITALIE  
Service de Chimie



## TABLE DES MATIERES

1 — INTRODUCTION . . . . .	5
2 — PREPARATION DES ÉCHANTILLONS . . . . .	6
2.1. Préparation des étalons . . . . .	6
2.2. Préparation des tubes . . . . .	6
2.3. Préparation des cylindres . . . . .	7
3 — PRÉCISION DE L'ANALYSE . . . . .	7
4 — COURBES D'ÉTALONNAGE . . . . .	7
5 — LIMITES DE DÉTECTION . . . . .	8
6 — HOMOGENÉITÉ D'UN ÉCHANTILLON DE SAP . . . . .	8
7 — APPLICATION AU DOSAGE DES IMPURETÉS DANS LE SAP . . . . .	8
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	10

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 — Dosage du fer dans l'aluminium . . . . .	11
Figure 2 — Dosage du nickel dans l'aluminium . . . . .	12
Figure 3 — Dosage du zinc dans l'aluminium . . . . .	13
Figure 4 — Dosage du cuivre dans l'aluminium . . . . .	14
Figure 5 — Dosage du gallium dans l'aluminium . . . . .	15
Figure 6 — Dosage du manganèse dans l'aluminium . . . . .	16
Figure 7 — Dosage du chrome dans l'aluminium . . . . .	17
Figure 8 — Dosage du vanadium dans l'aluminium . . . . .	18
Figure 9 — Dosage du titane dans l'aluminium . . . . .	19





# LE DOSAGE DES IMPURETÉS DANS LE SAP PAR SPECTROGRAPHIE DES RAYONS X

## RÉSUMÉ

L'utilisation des étalons spectrographiques d'aluminium de Pechiney permet le dosage rapide et non destructif de Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, V, Ti, Cr et Mn dans le SAP avec une sensibilité de détection variant de 1 à 20 ppm pour un temps de comptage de 64 secondes. Quatre échantillons de teneurs en  $Al_2O_3$  comprises entre 4 et 14 % ont été analysés. La concordance avec les analyses données par les fournisseurs semble satisfaisante, bien que la teneur en impuretés croisse avec la concentration en  $Al_2O_3$ .

## SUMMARY

The use of spectrographical standards of aluminium from Pechiney, permits the rapid and non-destructive determination of Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, V, Ti, Cr and Mn in SAP with a detection sensitivity varying from 1 to 20 ppm, for a counting time of 64 seconds. Four samples with an amount of  $Al_2O_3$  between 4 and 14 % have been analyzed.

There seems to be satisfactory agreement with the analyses given by the suppliers, although the amount of impurities increases with the  $Al_2O_3$  concentration.

## 1. — INTRODUCTION

Plusieurs auteurs ont utilisé la spectrographie par R.X. pour le dosage des impuretés de l'aluminium. Pfundt M. <sup>(1)</sup> dosant Fe, Cu, Zn, Ti, Cr, Si, Mg et Mn a détecté jusqu'à 10 ppm de Fe et Zn, indiquant toutefois la possibilité d'abaisser cette limite en disposant de standards convenablement dosés. Moorhead <sup>(2)</sup> a utilisé cette méthode par le contrôle d'impuretés de Al et Mg.

La similitude de nature entre le SAP et l'aluminium nous a paru une base suffisante pour utiliser des étalons à base d'aluminium pour doser les impuretés contenues dans le SAP.

Les échantillons de SAP dont nous disposons présentent des teneurs en  $Al_2O_3$  comprises entre 4 et 14 %, ce qui correspond approximativement à une concentration maximale en oxygène de l'ordre de 7 %.

D'autre part on sait que si la composition d'une matrice se modifie, l'intensité des raies émises par un élément mineur varie linéairement en première approximation en fonction inverse du coefficient massique d'absorption <sup>(3)</sup>.

Le tableau I montre l'influence de la teneur en alumine du SAP sur l'intensité de la raie de 2 Å, raie qui est représentative des longueurs d'onde rencontrées dans les cas étudiés dans ce rapport.

TABLEAU I

**Influence de la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur l'intensité d'une raie  
de 2 Å de longueur d'onde**

% $\text{Al}_2\text{O}_3$	Coefficient massique d'absorption pour $\lambda = 2 \text{ \AA}$	Coefficient de correction
0	87	100
4	85,7	98,5
7	84,8	97,5
10	83,8	96,3
14	82,6	95

Comme on peut le constater, la variation d'intensité émise, à concentration égale d'impureté dans l'Al et le SAP à 14 %, n'excède pas environ 5 %, valeur inférieure aux erreurs de mesure constatées dans le dosage des traces. Ceci permet d'utiliser des étalons à base d'aluminium sans introduire d'erreur notable.

L'utilisation des étalons spectrographiques d'aluminium nous paraît, de ce fait, raisonnable.

## 2. — PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les étalons et échantillons que nous désirons analyser se présentent sous des formes assez diverses : tubes, cylindres, plaques, etc. La reproductibilité des résultats implique des états de surface et des formes semblables.

### 2.1. — Préparations des étalons

Les échantillons originaux se présentent sous forme de cylindres de 55 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur. On découpe au tour des cylindres de 5 mm d'épaisseur. Bien que l'épaisseur critique correspondant à 99 % d'absorption du rayonnement (<sup>6</sup>), de la raie  $K\alpha \sim 0,5 \text{ \AA}$  de Sn dans l'aluminium ne dépasse pas 1 mm, on a choisi une épaisseur pour les étalons de 5 mm qui, outre une meilleure rigidité mécanique, permettra de travailler avec des rayons X plus durs. Les étalons après découpage et rectification sont polis au tour au papier émeri 400. Toutefois, cette dernière opération perturbe le dosage du Si par contamination de l'échantillon par cet élément et peut, semble-t-il, être supprimée sans trop d'inconvénients.

### 2.2. — Préparation des tubes

Ils sont ou bien laminés, ou bien découpés en tronçons que l'on ouvre et dans lesquels on découpe une rondelle de 30 mm de diamètre. Leur épaisseur est de l'ordre de 1 à 2 mm. Cette dernière est passée à la presse ARL sous une pression de 6 Tonnes/cm<sup>2</sup>. Dans le cas du SAP à 14 %, le laminage sera préférable étant donné la difficulté d'ouverture des tubes trop cassants. Dans les deux cas, le mode de préparation n'introduit pas de pollution.



### 2.3. — Préparation des cylindres

Si ces derniers présentent une section suffisante (30 mm), un simple découpage muni de rectification au tour suffit. Dans le cas d'un  $\phi < 30$  mm, on prendra deux sections que l'on collera ensemble à l'aide d'araldite. Nous n'avons pas constaté que ce procédé amène une pollution quelconque. Le polissage s'effectue au papier émeri comme déjà décrit.

*Remarque :* Dans le cas d'examen d'échantillons tubulaires en grand nombre et de même diamètre, on peut prévoir une modification du porte-échantillon permettant l'examen non destructif du tube. Ce procédé, s'il entraîne une certaine perte d'intensité a l'avantage de permettre l'examen analytique en un temps très court (2 à 3 minutes par élément).

### 3. — PRECISION DE L'ANALYSE

Deux facteurs entrent en ligne de compte :

- 1) L'incertitude sur la concentration des impuretés dans les étalons donnés par le fournisseur. Celle-ci est estimée par ce dernier à environ 5 %.
- 2) L'incertitude sur la précision de la mesure d'intensité de la raie analytique (?). On sait que la déviation standard  $\sigma$  est représentée par

$$\sigma = \sqrt{N + N_B} \quad \text{où} \quad (1)$$

N = nombre total d'impulsions

N<sub>B</sub> = nombre d'impulsions provenant du bruit de fond.

Birks L.S. (\*) a démontré que l'avantage de la méthode de comptage à nombre de coups prédéterminé est minime par rapport au comptage à temps constant dans des opérations de routine.

Nous représentons graphiquement l'incertitude sur la définition des points des figures 1 à 9 à l'aide des considérations et de la formule qui précèdent. On choisit un domaine de confiance à 90 % de probabilité.

### 4. — COURBES D'ETALONNAGE

Les figures 1 à 9 donnent les courbes d'étalonnage pour le dosage de Cu, Fe, Ni, Mn, Zn, Ti, V, Cr et Ga.

Mis à part les cas du gallium et du vanadium, on obtient une bonne linéarité, ce qui est en faveur de l'homogénéité et de l'exactitude des étalons.

Les écarts de linéarité constatés pour Ga et V dans le domaine des concentrations élevées pourraient être attribués soit à une excitation ou une absorption préférentielle de l'élément en question, hypothèse peu probable étant donné la dilution (quoiqu'une hétérogénéité locale

par ségrégation puisse le provoquer) soit par une anomalie plus grande que l'écart de 5 % donné par le fournisseur comme limite d'erreur sur la concentration indiquée.

Notons incidemment que la liste des neuf éléments n'est pas limitative mais reprend à part Si et Mg, les principales impuretés de l'aluminium.

## 5. — LIMITES DE DETECTION

K. Heinrich (4) a démontré que l'on pouvait calculer la limite théorique de détection à l'aide de l'équation (avec une probabilité de 95 %)

$$LD = 2,33 CU^{1/2} (V-U)^{-1}$$

où LD = Limite de détection

C == Différence de concentration entre les deux étalons

U == Nombre de coups reçus pour le standard le plus bas

V == Nombre de coups reçus pour le standard le plus élevé

En appliquant ce calcul aux étalons Pechiney on obtient pour un temps de comptage de 64 sec.

Elément	Ga	Zn	Cu	Ni*	Fe*	Mn	Cr	V	Ti
Limite de détection en ppm	1,5	2,5	3	0,5	3	3	10	10	20

\* Grand collimateur : l'usage de ce collimateur abaisse généralement la limite de détection d'un facteur 1,5, mais la proximité d'autres raies empêche son utilisation pour Cu, Zn, Ga, Ti, V, Mn et Cr.

## 6. — HOMOGENEITE D'UN ECHANTILLON DE SAP

Un tube de SAP à 4 % d'alumine est découpé en fragments de 30 mm de diamètre (voir 2.2), Les teneurs en Fe détectées varient entre 0,22 et 0,23 % ce qui indique une distribution assez homogène de cette impureté, à l'échelle macroscopique.

## 7. — APPLICATION AU DOSAGE DES IMPURETES DANS LE SAP

Nous disposons de quatre échantillons de SAP, de teneur en  $Al_2O_3$  comprise entre 4 et 14 % sous forme de tubes pleins de 15 mm de diamètre. Ils sont préparés suivant le mode opératoire décrit en 2.3.



TABLE II

## Analyse des impuretés contenues dans quatre échantillons de SAP

Echantillons		Ga en %	Zn en %	Cu en %	Ni en %	Fe en %	Mn en %	Cr en %	V en %	Ti en %
N°	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									
334	4	0,025	0,0005	0,004	0,0025	0,20	0,002	<0,0001	0,003	0,007
301	7	0,017	0,012	0,008	0,002	0,26	0,003	0,0003	0,004	0,007
327	10	0,018	0,013	0,006	0,003	0,30	0,004	0,0003	0,004	0,006
316	14	0,018	0,020	0,006	0,050	0,33	0,006	0,0003	0,003	0,007
TLH		ND*	<0,01	<0,01	ND	0,32	<0,01	ND	ND	0,006
Montecatini		ND	0,02	0,005	0,05	0,29	0,004	ND	ND	0,005
Risö		ND	~0,01	~0,01	~0,0002	0,3	<0,01	ND	ND	<0,01

\* ND : Non dosé.

Le tableau II reprend les résultats des déterminations effectuées sur ces échantillons comparés avec les données provenant d'autres sources (5). Il s'agit en l'occurrence, dans le cas de Risö d'un aluminium à 99,5 %, dans le cas Montecatini d'un alliage à 14 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'aluminium TLH.

On notera :

- 1) Une concordance satisfaisante dans l'ordre de grandeur des impuretés dosées;
- 2) Une légère augmentation du taux de certaines impuretés avec la concentration en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- 3) Les différences marquées dans les teneurs en nickel dont l'explication demeure à chercher.

Signalons également que les analyses effectuées par spectrographie d'émission sur les mêmes échantillons pour Ga, Cu, Fe, Mn, Cr, V et Ti recourent de manière correcte les résultats donnés ici.

### CONCLUSION

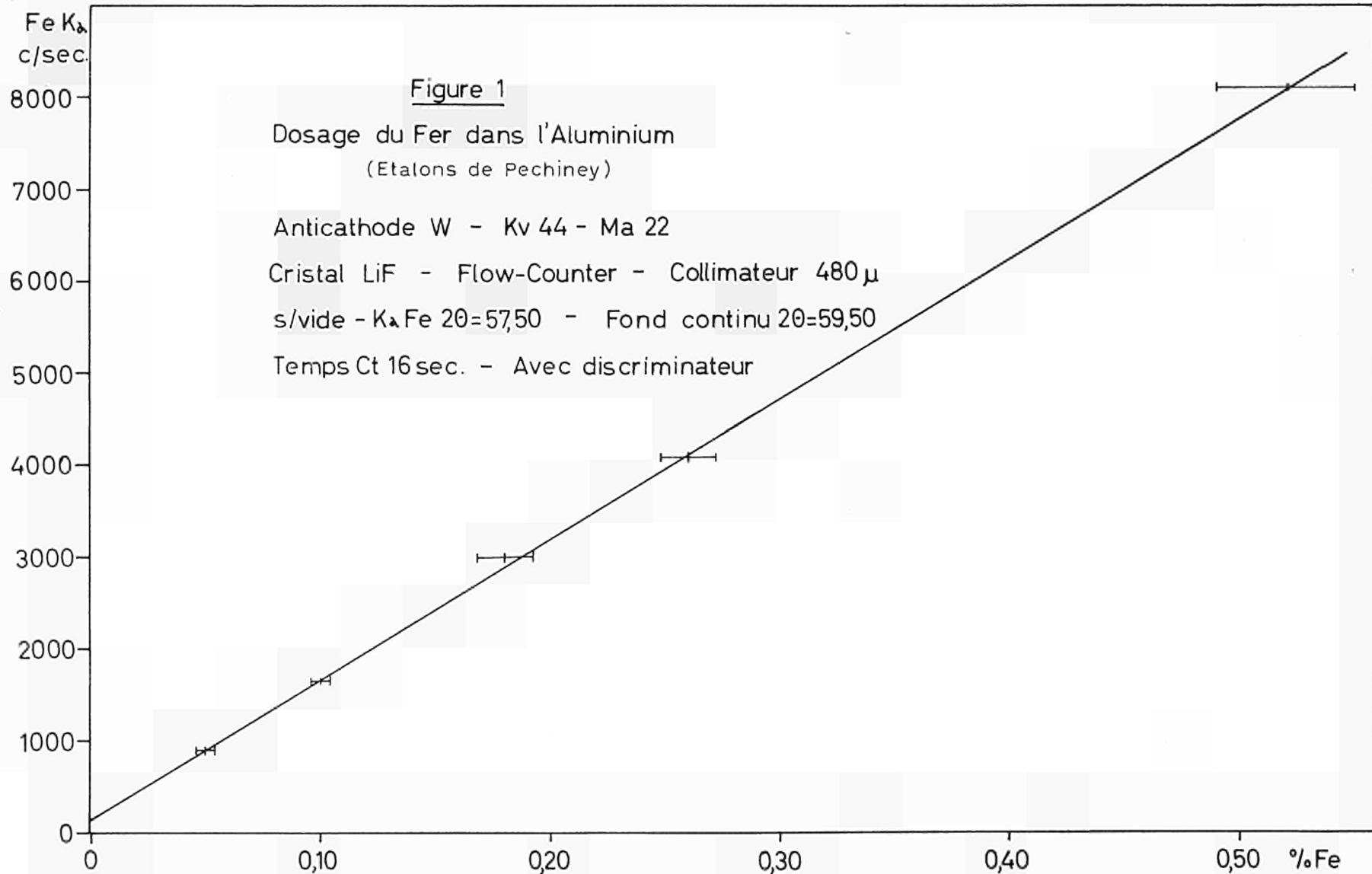
L'utilisation des étalons spectrographiques Pechiney permet le dosage par spectrographie X de neuf parmi les principales impuretés du SAP. La méthode rapide peut s'appliquer, sans destruction de l'échantillon à des formes tubulaires.

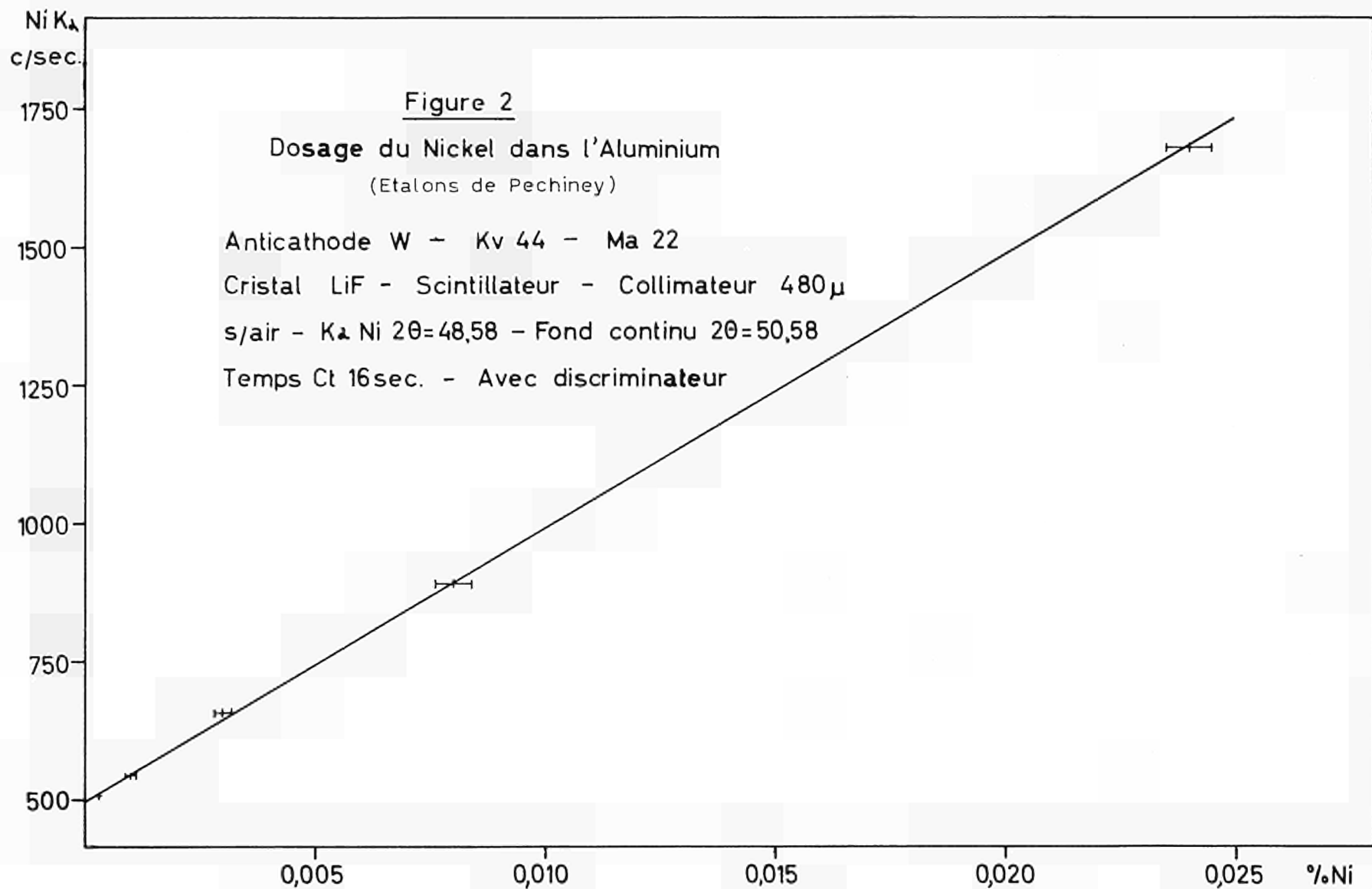
L'application aux dosages d'autres éléments est en cours d'étude.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 — PFUNDT M., Rev. Univ. Miner., 9<sup>e</sup> Série T X VIII, n<sup>o</sup> 4, pag. 203 (1961).
- 2 — MOORHEAD L. H., U.S. Dept. Off. Techn. Serv., PB Report 144 385 (1958).
- 3 — KANG C., KEEL E., SOLOMON E., Anal. Chem. **32**, 221 (1960).
- 4 — HEINRICH K. F. J., Advances in X-Ray Analysis, vol. 3 (1958), p. 95, Plenum Press N.Y.
- 5 — Rapport Euratom interne.
- 6 — LIEBHATSKY H. A., PFEIFFER H. G., WINSLOW E. M. et ZEMANY P. D., X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry (1960), Wiley and Sons N.Y., pag. 154.
- 7 — PARRISH W., HAMACHER E. A. et LOWITZSCH, Rev. Techn. Philips **16**, 289 281 (1954-55).
- 8 — BIRKS L. S. et BROWN D. M., Anal. Chem. **34**, 241 (1962).









ZnK<sub>α</sub>  
c/sec.  
6000

Figure 3

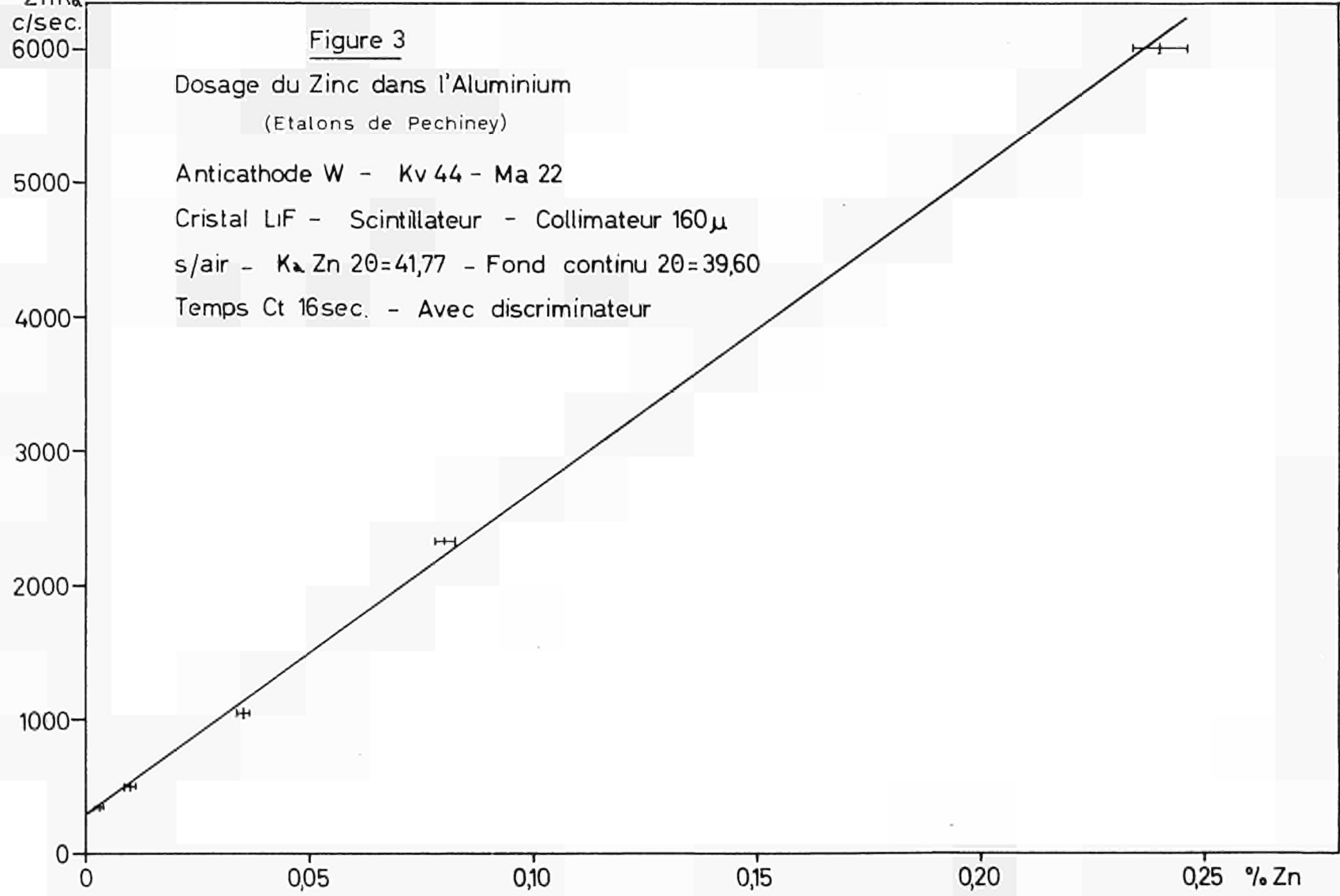
Dosage du Zinc dans l'Aluminium  
(Etalons de Pechiney)

Anticathode W - Kv 44 - Ma 22

Cristal LiF - Scintillateur - Collimateur 160μ

s/air - K<sub>α</sub> Zn 2θ=41,77 - Fond continu 2θ=39,60

Temps Ct 16sec. - Avec discriminateur



0

0,05

0,10

0,15

0,20

0,25

% Zn

CuK<sub>α</sub>  
c/sec.

Figure 4

Dosage du Cuivre dans l'Aluminium

(Etalons de Pechiney)

Anticathode W - Kv 44 - Ma 22

Cristal LiF - Scintillateur - Collimateur 160μ

s/air - K<sub>α</sub> Cu 2θ=45,02 - Fond continu 2θ= 47,02

Temps Ct 16sec. - Avec discriminateur

3000

2000

1000

0

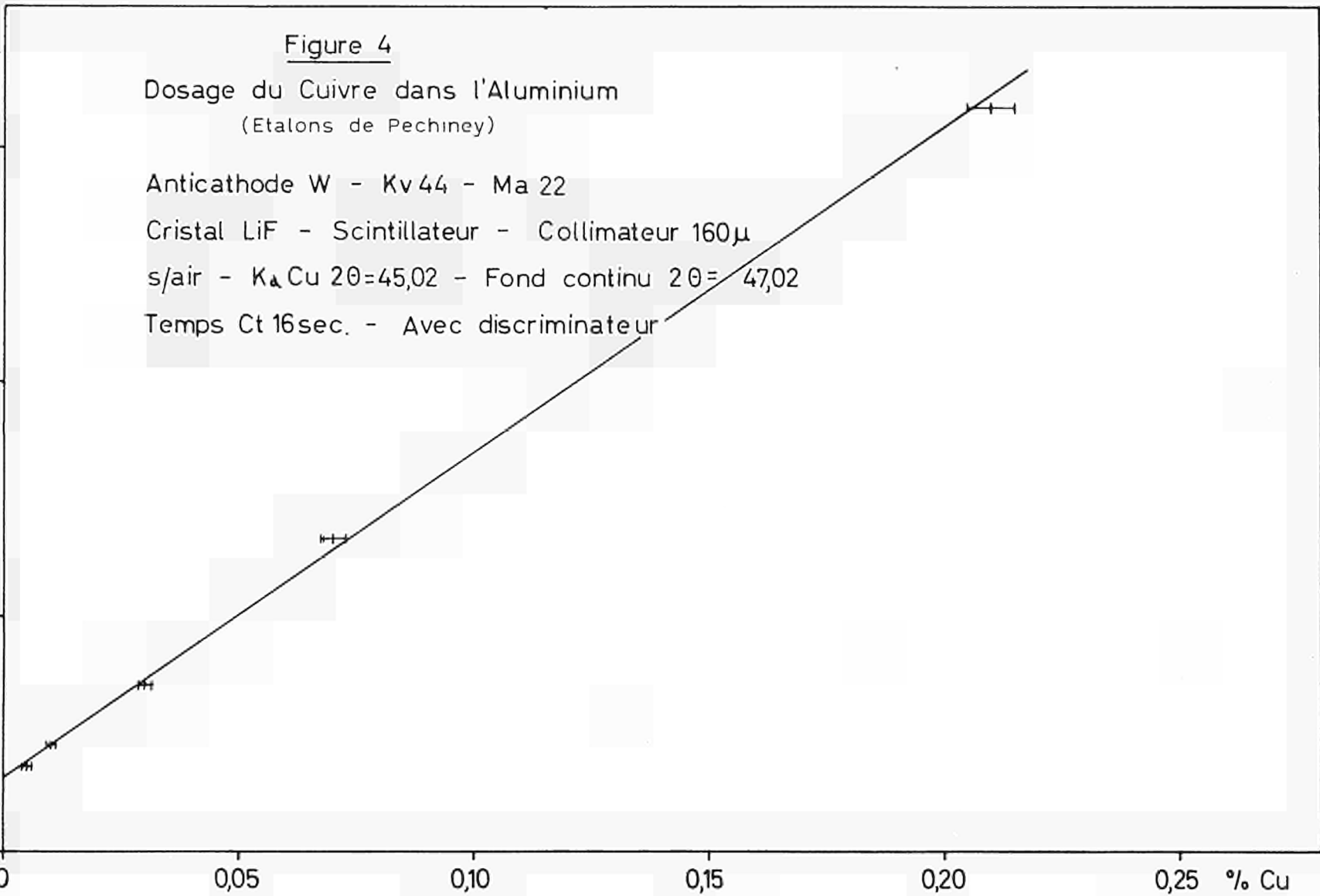
0,05

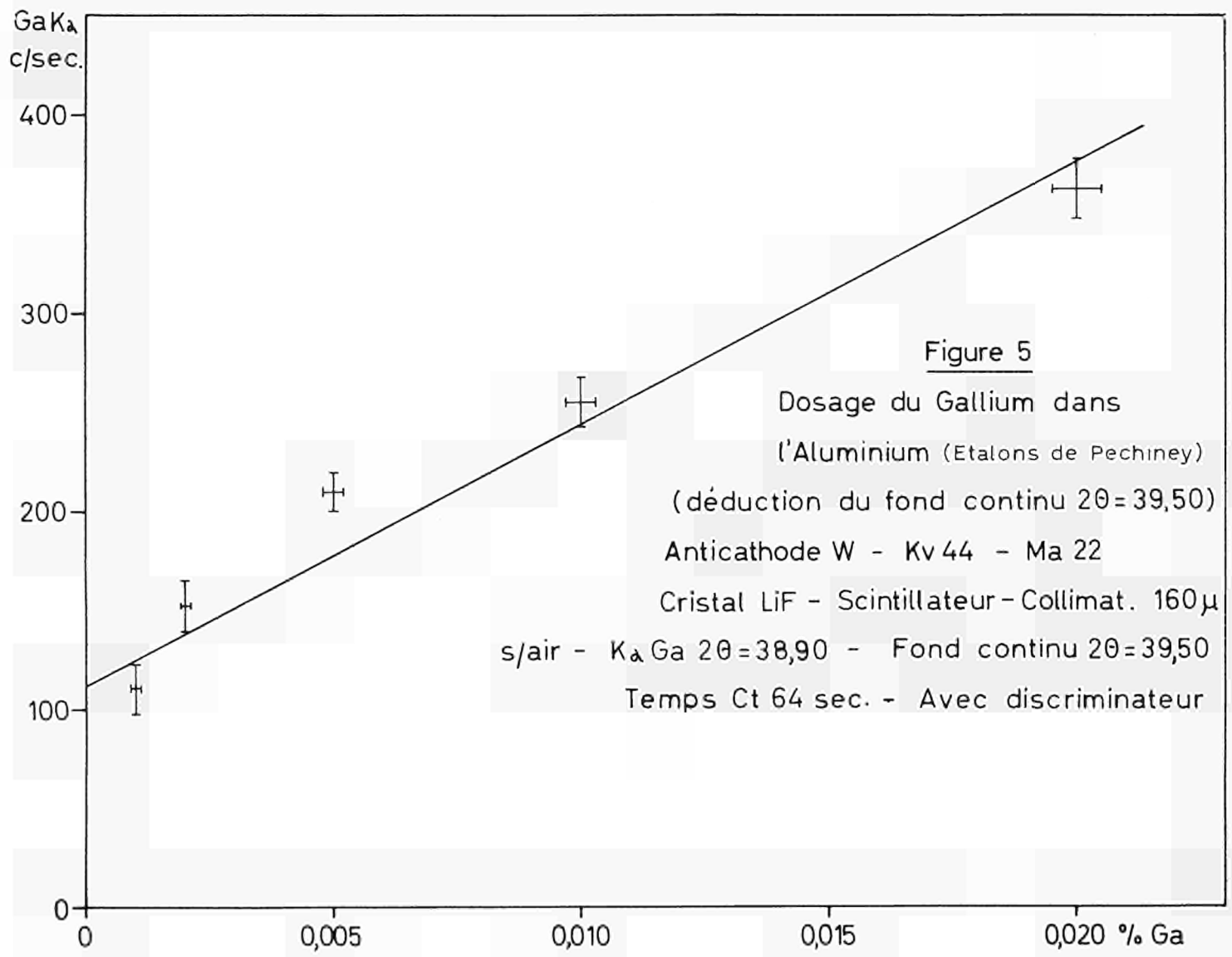
0,10

0,15

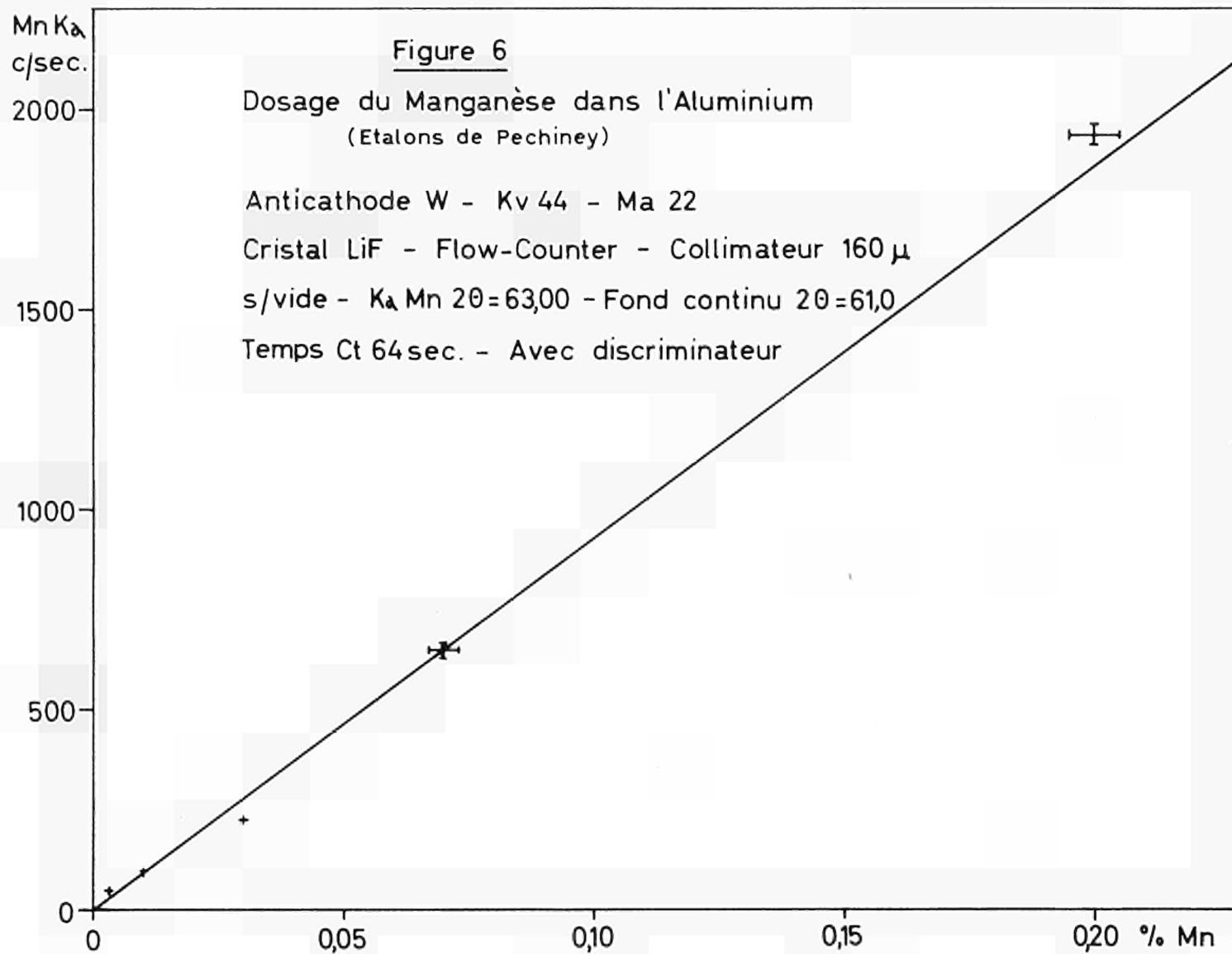
0,20

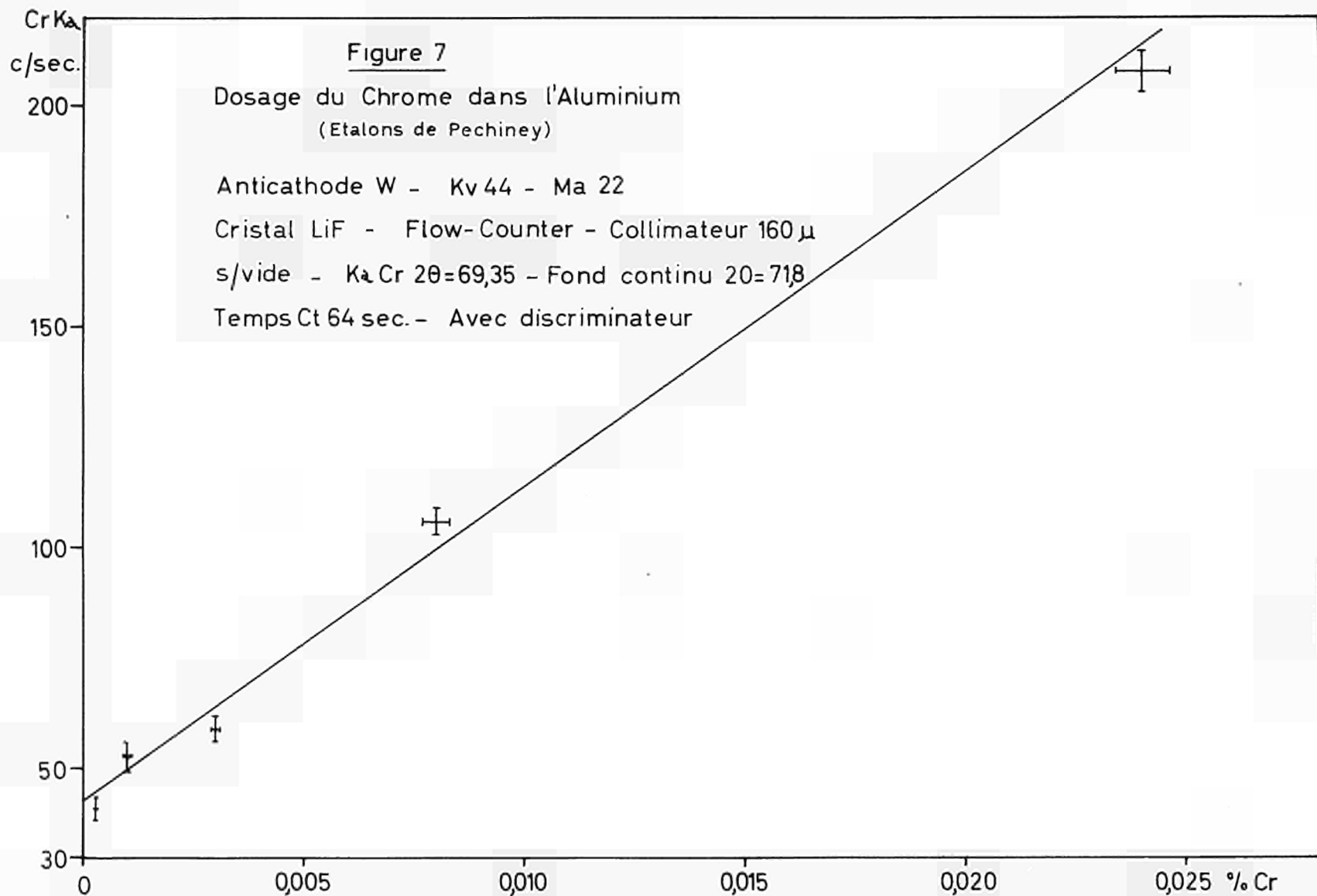
0,25 % Cu

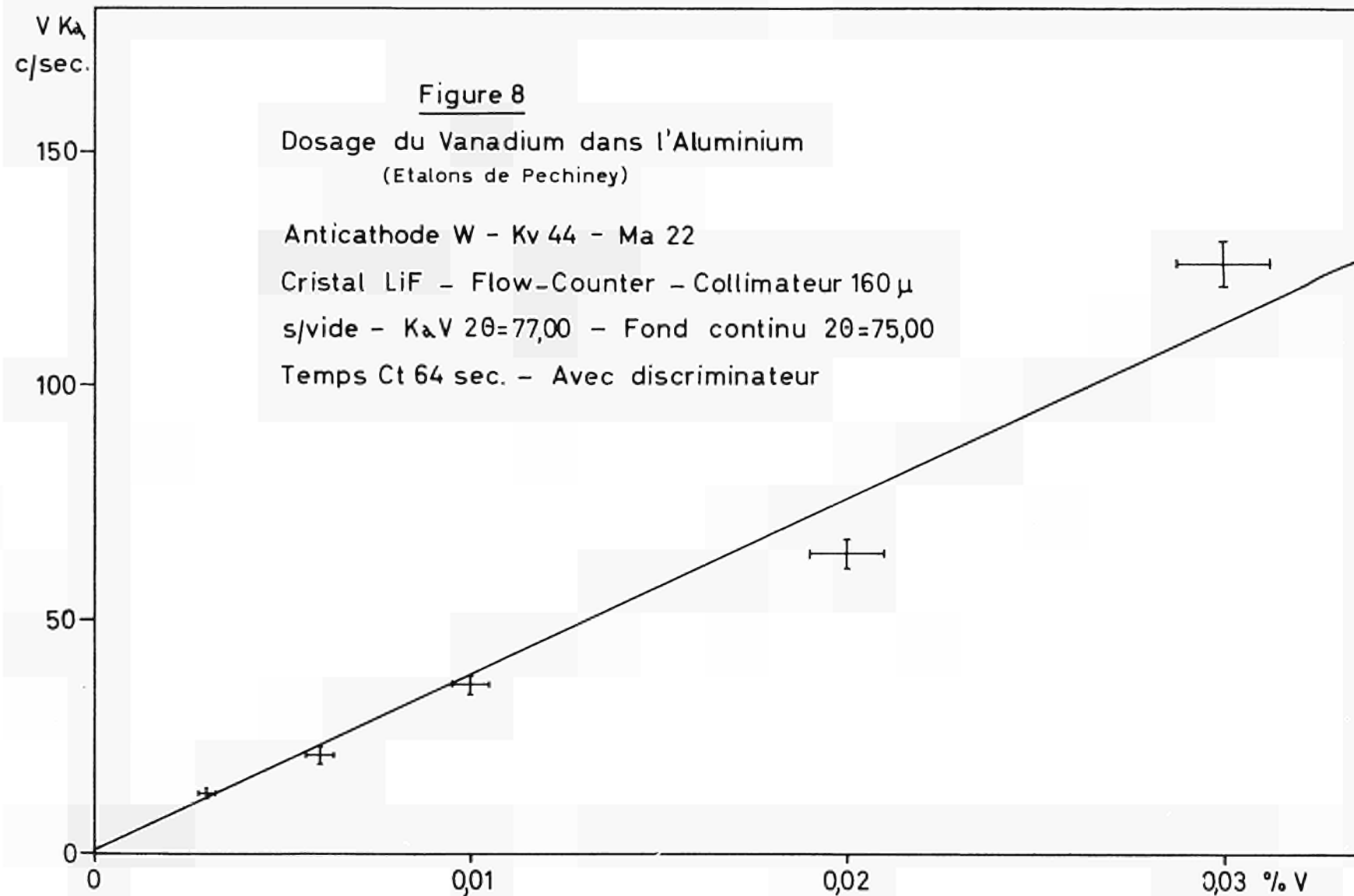


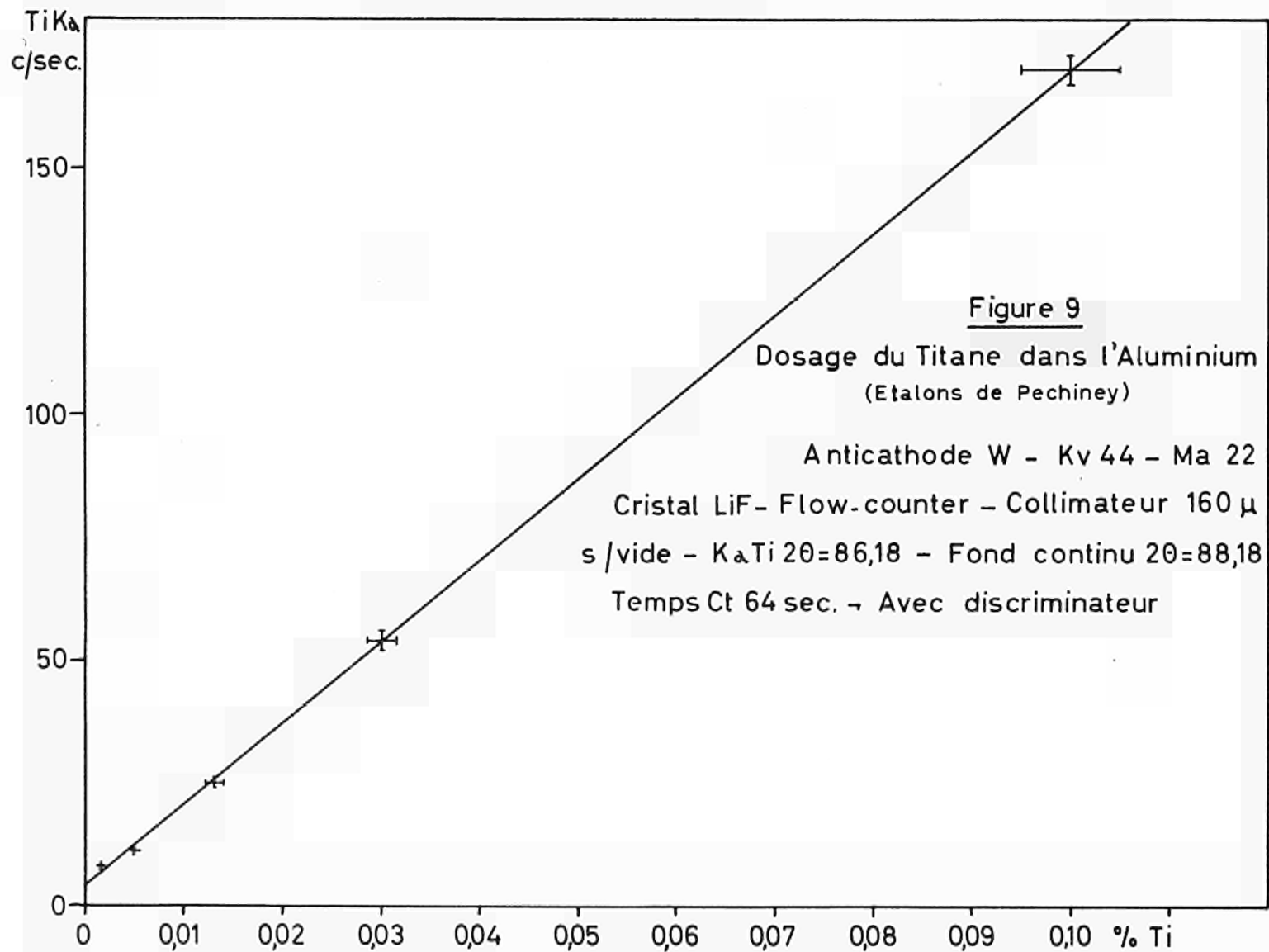






















CDNA00021FRC