Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 22 (1969)
Heft: 2

Artikel: Contribution à l'étude de séparations rapides : basées sur la formation d'amalgames application à l'argent

Autor: Baumgartner, Aldo Reto

Kapitel: IV: Applications
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739155

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

IV. APPLICATIONS

1. DOSAGE DE L'ARGENT DANS UNE GALÈNE

1.1. DOSAGE NON DESTRUCTIF (SANS SÉPARATION PRÉALABLE) DE L'ARGENT DANS UNE GALÈNE PAR ACTIVATION AUX NEUTRONS THERMIQUES

1.1.1. *Introduction*

La galène est un minerai à base de sulfure de plomb. Elle contient presque toujours de l'argent, ainsi que quelques autres éléments présents en traces. Le tableau 25 donne une liste de quelques éléments qui peuvent accompagner les minerais et alliages de plomb en général, ainsi que leurs propriétés radiochimiques.

TABLEAU 25. — *Activités interférentes.*

Isotope	Abondance %	Activation sect. efficace (barn)	Isotope formé	Période	Energie gamma (Mev)
Pb^{206}	23,6	0,026	Pb^{207m}	0,84 sec	1,06 ; 0,55
Cu^{65}	30,9	2,1	Cu^{66}	5,1 min	0,83 ; 1,04
Sb^{121}	57,25	6,4	Sb^{122m}	3,5 min	0,059
Sb^{123}	42,75	2,5	Sb^{124m}	1,3 min	0,012
Sn^{124}	5,98	0,2	Sn^{125m}	9,5 min	0,326
Zn^{70}	0,62	0,085	Zn^{71}	2,2 min	1,09 ; 0,9 ; 0,51 ; 0,12

Il apparait, qu'un dosage de l'argent par activation, avec formation du radio-isotope Ag^{110} (periode=24,2 sec) est possible, sans séparation chimique, mais avec séparation instrumentale, en se limitant à la mesure du pic photo-électrique de Ag^{110} (0,66 Mev) et, si nécessaire, en analysant la courbe de décroissance.

Nous avons étudié les méthodes suivantes de dosage non destructif:

1) Dosage par la méthode de l'étalon interne.
2) Dosage par un étalon interne, avec un étalon de flux.
3) Dosage par la méthode de l'étalon externe.

1.1.2. *Dosage de l'argent par la méthode de l'étalon interne*

1.1.2.1. *Préparation des échantillons*

La galène est d'abord finement pulverisée et homogénéisée dans un mortier en agathe. On ajoute au mineraî une quantité connue d'argent, sous forme d'une solution

de $AgNO_3$. Le poids des différents échantillons de galène est de 0,3140 g $\pm$ 0,0025 g, celui de l'argent ajouté comme étalon interne de respectivement 64,8 μ g, 97,2 μ g, 118,8 μ g, 151,2 μ g, et 162,0 μ g. La poudre est séchée à la lampe IR, puis introduite dans des porte-échantillons en polyéthylène (longeur environ 4 cm, contenance 0,4 ml) munis d'un bouchon.

La pesée de la galène peut être faite directement dans le porte-échantillon. Le nitrate d'argent en solution est alors introduit dans la poudre au moyen d'une pipette, dont le bout est muni d'un capillaire en polyéthylène. De cette manière on évite des pertes, mais l'étalon est moins bien dispersé dans le minerai que dans le premier cas.

Le porte-échantillon est ensuite placé dans un petit « container » en matière plastique, qu'on injecte dans le cœur du réacteur pour l'activation.

1.1.2.2. *Conditions d'activation et de mesure*

Les échantillons sont irradiés pendant 2 min. dans le réacteur, avec un flux de 10^9 neutrons/cm^2. sec.

Les mesures d'activité se font à l'aide d'un spectromètre gamma multicanaux SA 40 « Intertechnique » (1.3.5.).

Réglage du spectromètre:

Nombre de canaux utilisés: 100
Seuil = 0-10
Gain = 1/8-0,75

Dans ces conditions, le pic photoélectrique dû à l'émission gamma de l'argent 110 a son maximum entre les canaux 44 et 46. Le temps de décroissance, imposé par le transfert de l'échantillon du réacteur à l'appareil de mesure, est de 15 sec, le temps d'accumulation du spectre est de 60 sec.

1.1.2.3. *Calcul de la surface du pic photoélectrique*

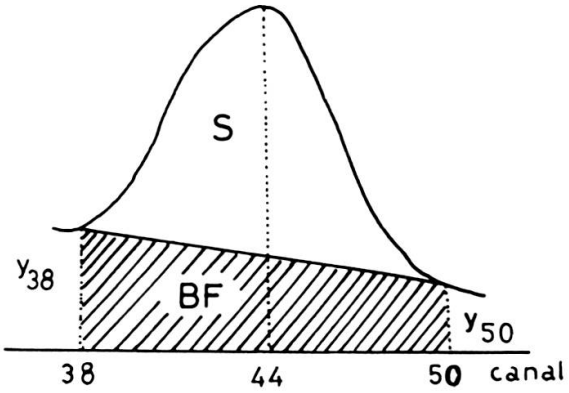


FIG. 27.

S = surface du pic dû à Ag^{110}.
BF = surface dû au bruit de fond.
y_n — nombre d'impulsions mesurées dans le canal n.
S = S_{totale} — BF
BF = Nombre de can. utilisés . $\frac{y^{38} + y^{50}}{2}$

$$S = \sum_{n=38}^{50} y_n - 13 \cdot \frac{y_{38} + y_{50}}{2}$$

1.1.2.4. *Résultats*

TABLEAU 26. — *Dosage de l'argent dans une galène par activation aux neutrons thermiques. Calculs pour la détermination de la teneur en argent de la galène.*

Echantillon No.	ppm *Ag* ajouté (x)	Surface pic Ag^{110} (y)	$x \cdot y \cdot 10^3$	$x^2 \cdot 10^2$	$y^2 \cdot 10^6$
1	0	700	0	0	0,49
2	0	702	0	0	0,49
3	0	832	0	0	0,69
4	0	925	0	0	0,85
5	206	1172	241	4,36	1,37
6	206	1403	288	4,36	1,96
7	309	1623	502	9,71	2,62
8	378	1734	655	14,54	3,00
9	378	1743	660	14,54	3,04
10	480	2390	1145	23,40	5,68
11	480	2393	1148	23,40	5,70
12	515	2523	1300	27,05	6,33

Sommations :

Nombre de mesures:

$N = 12$ $\qquad \Sigma y^2 = 32{,}78 \cdot 10^6$

$\Sigma y = 1{,}8140 \cdot 10^4$ $\qquad (\Sigma x)^2 = 8{,}85 \cdot 10^6$

$\Sigma x \cdot y = 5{,}939 \cdot 10^6$ $\qquad \bar{x} = 246$

$\Sigma x^2 = 1{,}214 \cdot 10^6$ $\qquad \Sigma x = 2952$ $\qquad$ (*tab.* 26)

Grâce à ces valeurs, il est possible de calculer la droite de régression, qui est de la forme $y = Ax + B$.

Calcul de la droite de régression :

1) Calcul du coefficient A, représentant la pente de la droite.

Posons

$$N\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 = D$$

On trouve $\quad D = 5{,}73 \cdot 10^6$ $\qquad$ (tab. 26)

On a

$$A = \frac{N\Sigma x \cdot y - \Sigma x \cdot \Sigma y}{D}$$

A = 3,12

b) Calcul du coefficient B, représentant l'intersection de la droite de régression avec l'axe des ordonnées (y).

$$B = \frac{\Sigma x^2 \Sigma y - \Sigma x \Sigma x \cdot y}{D} = 767$$

c) Teneur en argent de la galène:

Elle est donnée par le rapport

$$\frac{B}{A} = \frac{767}{3{,}12} = 246 \text{ ppm d'argent}$$

Calcul d'erreur :

A) Erreur sur B:

Déviation standard (tab. 26)

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{\Sigma (\bar{y} - y_i)^2}{N}}$$

$$\bar{y} = y \text{ moyen} = 754$$

On trouve

$$\bar{\sigma} = 53$$

D'où

$$B = 767 \pm 53$$

$$\text{ou } B = 767 \pm 6{,}9\%$$

B) Erreur sur A:

$$A' = A \pm \frac{\bar{\sigma}}{\bar{x}} \qquad \begin{array}{l} \bar{\sigma} = 53 \\ \bar{x} = 246 \end{array} \qquad (tab.\ 26)$$

D'où

$$A = 3{,}12 \pm \frac{53}{246} \begin{array}{l} = 3{,}12 \pm 0{,}21 \\ = 3{,}12 \pm 6{,}8\% \end{array} \qquad \text{(tab. 26)}$$

C) Erreur sur le résultat, $S_{(x)}$:

$$S_{(x)} = \pm \sqrt{(\text{erreur sur A})^2 + (\text{erreur sur B})^2}$$

$$= \pm \sqrt{(6{,}9\%)^2 + (6{,}8\%)^2} = \pm 9{,}7\%$$

Le résultat du dosage est donc:

246 ppm d'argent $\pm$ 9,7%
ou 246 ppm d'argent $\pm$ 24 ppm d'argent

En fait, nous avons effectué ces calculs à l'aide d'un ordinateur.

Un deuxième dosage, effectué dans les mêmes conditions sur le même échantillon, nous a donné les résultats suivants:

Teneur en argent: 230 ppm ± 23 ppm (9,9 %)
Précision sur A: ± 6,8 %
Précision sur B: ± 7,3 %

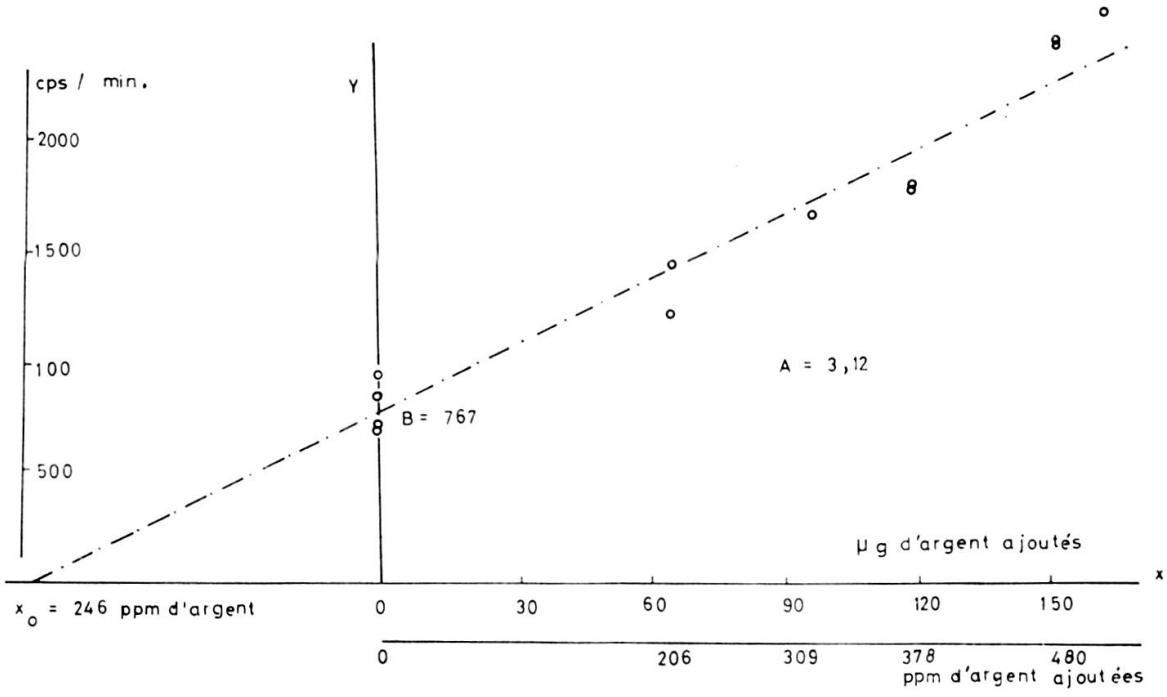


FIG. 28. — Dosage de l'argent dans une galene par activation aux neutrons thermiques établissement de la droite de regression $y = Ax + B$.

1.1.3. *Dosage par étalon interne, avec étalon de flux*

1.1.3.1. *Principe*

Au lieu de faire une courbe d'étalonnage pour chaque série de dosage, on peut comparer l'activité des échantillons à une courbe d'étalonnage, établie une fois pour toutes. Pour tenir compte des variations éventuelles du flux neutronique, il faut faire intervenir dans les calculs un facteur correctif. Ce dernier peut être déterminé en comparant l'activité gamma d'un étalon de flux, irradié en même temps que les échantillons à analyser, à celle d'un même étalon, irradié au moment de l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Nous avons choisi comme étalon le cuivre (sous forme de sel: $CuSO_4\ 5\ H_2O$).

L'activation neutronique donne naissance à deux radioisotopes du cuivre:

Cu^{64} période = 12,8 h énergie gamma émise = 0,66 Mev
Cu^{66} » = 5,1 min » » » = 1,04 Mev

1.1.3.2. *Conditions d'activation de l'étalon*

Poids de l'étalon ($Cu\,SO_4\,5\,H_2O$): 0,3 g
Temps d'activation: 2 min
Temps de décroissance: 10 sec
Temps d'accumulation du spectre: 60 sec.

1.1.3.3. *Conditions de dosage*

a) Etablissement de la courbe d'étalonnage: $y = Ax + B$ (expérience I). Nous avons trouvé $A = 2{,}9$ et $B = 700$, ce qui donne une teneur en argent $B/A = 242$ ppm. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites plus haut (1.1.2.). En même temps que les échantillons de galène, nous avons irradié l'étalon de cuivre.

Lors d'une expérience effectuée quelques jours plus tard nous avons irradié un échantillon de galène (sans étalon interne) et l'étalon de cuivre. Nous avons trouvé: (expérience II)

TABLEAU 27

Expérience	Surface pic Ag^{110} (B)	Pente droite de régression (A)	Surface pic Cu^{64}	ppm Ag
I	700	2,9	15315	242
II	851	—	19153	239

Calculs:

$$\frac{pic\ Cu^{64}(II) \cdot B(I)}{pic\ Cu^{64}(I)} = B(II)$$

B(I) = surf. pic Ag^{110} (expérience I)

B(II) = 863

863 correspond à une teneur en argent de 242 ppm. Mais, lors de l'expérience, II nous avons trouvé B(II) = 851, ce qui correspond à

$$\frac{851.242}{863} = 239 \text{ ppm d'argent}$$

Remarque :

Les avantages de la méthode ci-dessus résident surtout dans la plus grande rapidité. Alors qu'il faut compter environ 70 min pour effectuer le dosage comme il est décrit sous 1.1.2. (sans tenir compte de la préparation des divers échantillons),

il ne faut ici qu'environ 15 min. Par contre, la précision est moins grande, car en plus de l'erreur faite sur la droite de régression (1.1.2.4.), il faut ajouter celle faite sur la détermination de l'activité de l'étalon cuivre.

1.1.4. *Dosage par étalon externe*

Méthode :

L'activité d'un échantillon de galène est comparé à une courbe d'étalonnage, obtenue en irradiant différents étalons d'argent (sous forme de $AgNO_3$ liquide) de poids connu.

Les résultats obtenus sont inférieurs de 15% environ à ceux obtenus plus haut. Ceci est probablement dû en grande partie au fait que le plomb, principal constituant de la galène, absorbe une certaine quantité de rayonnement gamma émis par Ag^{110}. La méthode de dosage par étalon interne est donc la seule valable, pour un dosage non destructif par activation. Ces inconvénients peuvent cependant être évités par une séparation préalable de l'argent du plomb.

1.2. DOSAGE DE L'ARGENT DANS UNE GALÈNE APRÈS SÉPARATION

1.2.1. *Etude de l'extraction de l'argent par le mercure en présence d'un excès de plomb*

1.2.1.1. *Introduction*

Pour séparer quantitativement des traces d'argent du plomb, certaines conditions doivent être remplies:

a) Le grand excès de plomb doit être soluble dans le milieu où se fait l'extraction.

b) Autant que possible, il faut éviter d'utiliser un complexant du mercure qui complexe également le plomb.

c) Il ne faut pas former des complexes trop stables du mercure, pour que le potentiel électrochimique de ce dernier ne soit inférieur à celui du plomb, ce qui entraînerait la réduction du dernier nommé.

d) Il faut éviter la formation de composés du plomb, susceptibles d'être adsorbés à la surface de la goutte de mercure, comme c'est le cas par exemple avec les iodures de plomb.

1.2.1.2. *Séparation Argent-Plomb. Résultats*

Nous avons étudié systématiquement l'extraction de l'argent par le mercure, en présence d'un grand excès de plomb.

Conditions expérimentales:

Volume de la phase mercurique = 0,3 ml
Volume de la phase aqueuse = 4; 4,5 ou 5 ml
$|Ag|_t$ et $|Pb|_t$ variables
(introduits sous forme de $AgNO_3$ et $Pb(NO_3)_2$)
Agitation mécanique pendant 5 min.

TABLEAU 28. — *Extraction de l'argent par le mercure en présence d'un excès de plomb.*

Vol. ph. aqueuse ml.	$\|Ag\|^t$ (g)	$\|Pb\|^t$ (g)	ppm *Ag* dans Pb.	Complexant utilisé	conc. compl. (M) pH	% d'argent extrait
4	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	50	Cl^-	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$ pH 1	88
4	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	50	CH_3COOH	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$ pH 7	85
5	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	50	CH_3COOH	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$ pH 7	82
5	$5{,}4 \cdot 10^{-8}$	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,08	EDTA	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$ pH 4,5	86
4	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	50	EDTA	$5{,}0 \,.\, 10^{-2}$ pH 4,5	86
5	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	5	EDTA NH_3	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$ $3{,}0 \cdot 10^{-1}$	82
4,5	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	270	EDTA EDA	$5{,}0 \,.\, 10^{-2}$ 3,5 (pH 9)	99
4,5	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	270	EDA NH_3	3,5 3,2 (pH 11)	91

Réduction de l'argent par un couple réducteur

Conditions expérimentales:

Volume de la phase mercurique = 0,3 ml
Volume de la phase aqueuse = 5 ml
Quantité d'argent introduit = 1 μ g*
Quantité de plomb introduit = 3.10^{-2} g.*
(*sous forme de nitrates)
Agitation mécanique de durée variable.

Résultats:

a) Couple réducteur = Sn^{+2}/Sn^{+4} dont le E_0 = 0,14 v
La réduction de l'argent est très lente, après 2 min d'agitation, le rendement d'extraction n'est que de 54,5 %, alors qu'après 10 min il est de 72,5 %.

b) Couple réducteur = $Fe(CN)_6^{-2}/Fe(CN)_6^{-3}$, dont le E_0 = 0,35 v
Après 5 min d'agitation, 84 % d'argent sont extraits.

On constate, que la réduction par cette méthode est beaucoup moins rapide que la réduction par le mercure en milieu complexant. Pour ces essais, la conc. des réducteurs était 5.10^{-2} M.

1.2.1.3. *Remarques sur l'extraction de l'argent par le mercure en milieu complexant* (Tab. 28)

a) Extraction en milieu acétate :

On constate, qu'une diminution de la concentration en Pb^{+2} augmente quelque peu le rendement de l'extraction de l'argent. L'argent en présence d'un excès de plomb ne peut cependant pas être extrait quantitativement, car le plomb forme un complexe avec CH_3COO^-, dont la cte. de stabilité global log β_3 = 3,5 (18). La quantité de CH_3COO^- restant ne suffit plus à abaisser suffisamment le potentiel du mercure en le complexant.

b) Extraction en milieu EDTA

On peut faire les mêmes remarques que plus haut. La cté. de stabilité du complexe formé avec le plomb est de log β_1 = 17,9 (19).

Nous avons donc pensé à introduire deux complexants dans la phase aqueuse l'un servant exclusivement à complexer le plomb, l'autre à complexer le mercure,

c) Extraction en milieu complexant « mixte » EDTA-EDA

(EDA = éthylènediamine, $EDTA$ = ac. éthylènediamine-tetracétique).

Nous avons étudié les systèmes *EDA-Hg*, *EDA-Ag*, *EDTA-Hg* et *EDTA-Ag* dans les chapitres II.3.12. et II.3.13. Le plomb ne forme pas de complexe avec l'*EDA*, par contre le complexe *EDTA-Pb* est très stable (log β_1=17,9).

Le calcul des $\alpha_{M(EDTA,EDA)}$ montre, que le mercure est complexé par *EDA* à. partir du pH 7, l'argent étant complexé simultanément par l'*EDTA* et l'*EDA* jusqu'au pH 7.

En effectuant l'extraction à un pH supérieur à 7, les particules prédominantes seront donc:

$$Pb(EDTA)$$
$$Hg(EDA)_2$$
$$Ag(EDA)_2.$$

Les essais (tab. 28) ont été effectuées à pH 8. Dans ces conditions, la séparation argent-plomb est quantitative et rapide, des essais de cinétique ayant montré que le rendement d'extraction de l'argent est supérieur à 99% après 1 min d'agitation manuelle (même condit. expérimentales que celles indiquées dans le tab. 28). Le

plomb reste quantitativement dans la phase aqueuse (vérifié au moyen de Pb^{210} comme traceur)

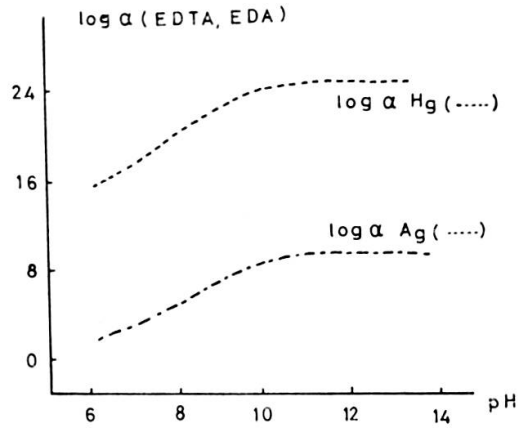


FIG. 29. — *Variation des* $\alpha_{M(EDA,EDTA)}$ *avec le pH.* $|EDTA|_t = 5 \cdot 10^{-2}$ *M* et $|EDA|_t = 3{,}7$ *M.*

1.2.2. *Mise en solution de la galène*

Nous avons étudié deux méthodes de mise en solution:

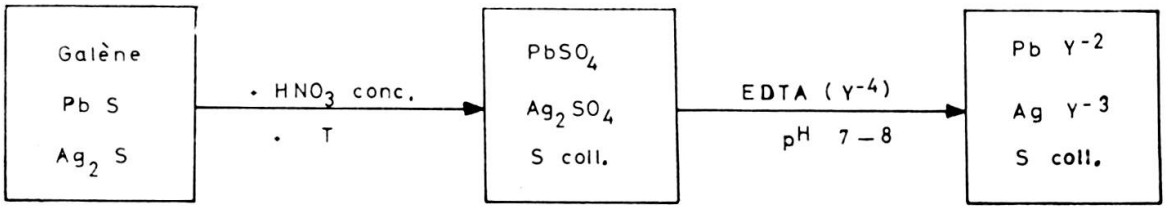
A) Par attaque à l'acide nitrique.
B) Par attaque à l'acide chlorhydrique.

A) Attaque à l'acide nitrique

Le minerai est finement pulvérisé dans un mortier en agathe. 0,4 à 0,5 g sont attaqués par 5 ml d'acide nitrique concentré; on chauffe à reflux pendant 20 min environ. Lorsque toute la galène est décomposée, on dilue à 30 ml et ajuste le pH à 7-8 avec *NaOH*. On solubilise le plomb et l'argent par addition d'*EDTA* en excès (pour 1 mole de Pb, on prend 3 à 5 mole de complexant). On porte le volume de la solution à 250 ml.

Le soufre colloïdal formé est filtré et lavé, d'abord avec une solution de HNO_3 1 *M*, puis avec 10 ml de H_2O, et enfin avec une solution d'*EDTA* 0,1 M. La solution de lavage doit être ajoutée à la solution mère.

Schéma de l'attaque nitrique:



Le soufre retient toujours une certaine quantité d'argent. Une prise de 0,4328 g de galène a été traitée comme indiqué ci-dessus. Le soufre a été activé dans le réacteur pendant 2 min, et le dosage de l'argent a été effectué dans les conditions suivantes:

Temps de decroissance- 10 sec.

Temps d'accumulation: 2 min.

Sommation du pic photoélectrique à 0,66 Mev, et comparaison à un étalon externe de $AgNO_3$, activé et compté dans les mêmes conditions.

Résultat: 26 ppm d'argent ont été retenus par le soufre (> 10 %).

Pour récupérer tout l'argent, il faut procéder de la manière suivante: Le soufre est calciné dans un creuset en porcelaine, et éliminé sous forme de SO_2. Le résidu, contenant l'argent est repris par quelques ml de HNO_3 concentré à chaud. On filtre si nécessaire, ajuste le pH avec $NaOH$ et ajoute de l'$EDTA$.

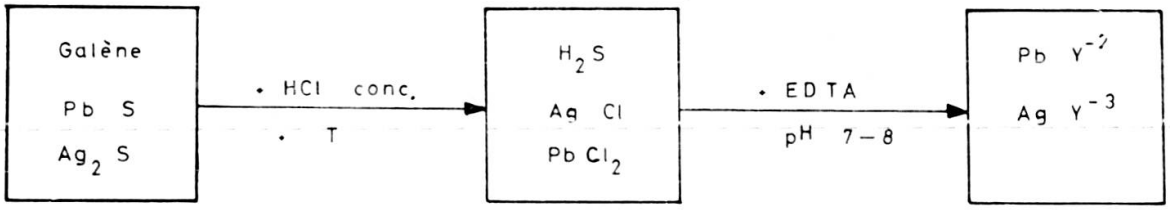
L'attaque de la galène par l'acide nitrique nécessite donc une calcination. Pour éviter cette opération, nous avons pensé à employer une méthode permettant de détruire les sulfures sans formation de soufre.

B) Attaque par l'acide chlorhydrique

Lors de l'attaque chlorhydrique, les sulfures sont éliminés sous forme de H_2S. On procède de la manière suivante:

Environ 0,5 g de galène finement pulvérisée sont attaquées dans un petit ballon de 50 ml, muni d'une colonne à reflux, par 5 ml de HCl concentré. On chauffe pendant environ 15 min, puis évapore à sec et reprend par 5 ml de HCl conc. On effectue la même opération, puis on ajoute 20 ml d'eau. Les chlorures formés sont dissouts par addition à la solution d'$EDTA$ en excès, à pH 7-8. L'attaque chlorhydrique est plus longue que l'attaque nitrique, mais elle permet d'éviter la formation de soufre.

Schéma de l'opération:



Après avoir porté la solution au volume désiré (dans notre cas 250 ml), on peut procéder à l'extraction de l'argent par le mercure.

1.2.3. *Double extraction de l'argent*

Pour doser l'argent, nous le séparons prélablement du plomb par une extraction sur le mercure. Dans une éprouvette en polystyrène de 5 ml on introduit:

a) 3 ml de la solution obtenue par la mise en solution de la galène (milieu $EDTA$, pH 7-8).

b) 1 ml d'éthylènediamine pure (environ 14,8 M), servant comme complexant du mercure. La concentration totale en EDA sera environ 3,7 M, le pH $\geqslant$ 7.

c) 0,3 ml de mercure

Il n'est pas nécessaire de chasser l'oxygène contenu dans l'éprouvette; on la ferme avec un bouchon en plastique, et on agite manuellement pendant 1 min. La phase aqueuse surnageante est séparée du mercure par aspiration au moyen d'une pipette. La goutte de mercure est lavée avec une solution 10^{-2} *M* d'*EDTA* puis avec de l'eau.

L'argent amalgamé est ensuite réextrait par réoxydation. La goutte de mercure est transférée dans une ampoule à sceller de 2 ml. On ajoute 0,8 ml d'une solution de *K CN* 2 *M* (ou de *K SCN* 9 *M*) et on ferme l'ampoule sans chasser l'air qui s'y trouve, l'oxygène jouant le rôle d'oxydant. On agite manuellement ou mécaniquement pendant 90 sec. L'argent est dosé dans la phase aqueuse par activation ou par absorption atomique.

Pour le dosage par activation, on prélève 0,4 ml au moyen d'une pipette, munie au bout d'un capillaire. La solution est introduite dans un tube en polyéthylène de 0,45 ml, qui est ensuite placé dans le porte-échantillon pour être irradié dans le réacteur. Les conditions d'activation et de dosage sont les mêmes que celles décrites plus haut (1.1.2.2.). Pour certains essais nous avons utilisé un système de transfert automatique de l'échantillon du réacteur à la sonde de l'appareil de mesure, permettant d'accumuler le spectre 3 sec après l'activation,

Pour le dosage par absorption atomique, la solution de réextraction est diluée à 4 ml. L'argent se laisse doser directement en milieu CN^- ou SCN^- sans que la sensibilité de la méthode soit diminuée.

1.3. RÉSULTATS DES DIVERS DOSAGES DE L'ARGENT DANS UNE MÊME GALÈNE

TABLEAU 29

Genre de dosage	Séparation préalable	Genre d'étalon utilisé	Teneur en *Ag* (ppm)
Activation non destructive	—	externe $AgNO_3$ liq.	205
Activation non destructive	—	interne $AgNO_3$ liq.	246 ± 24 230 ± 23
Activation non destructive	—	interne $AgNO_3$ liq. + étalon de flux (cuivre)	239
Activation	+	interne. $AgNO_3$ liq.	
mise en sol. HNO_3			231
mise en sol. HCl			234
Absorption atom. attaque HCl	+	interne $AgNO_3$ liq.	222

Remarques :

Le dosage de l'argent dans une galène est possible sans séparation chimique. Les échantillons, et plus spécialement les étalons internes, doivent être préparés avec le plus grand soin (absorption de rayonnement gamma par le plomb). Une séparation préalable de l'argent, par double extraction sur le mercure, ne permet pas seulement un dosage radiochimique, mais également un dosage chimique de ce dernier. La deuxième méthode est plus longue, mais la question de l'homogénéité de l'étalon ne se pose plus, puisqu'on travaille avec des solutions, ce qui présente certainement un avantage sur le dosage non destructif.

2. SÉPARATION OR-ARGENT

2.1. INTRODUCTION

La séparation or-argent par échange redox sur le mercure peut s'effectuer de deux manières:

a) Extraction simultanée de l'or et de l'argent en milieu complexant du mercure, puis réextraction sélective de l'or et de l'argent en divers milieux oxydants.

b) Extraction sélective de l'or ou de l'argent par le mercure.

Les potentiels normaux des systèmes en présence sont:

$$Ag/Ag^{+} \qquad E_0 = 0{,}80 \text{ v}$$
$$Hg/Hg^{+2} \qquad E_0 = 0{,}85 \text{ v}$$
$$Au/Au^{+3} \qquad E_0 = 1{,}45 \text{ v}$$

L'extraction simultanée de l'or et de l'argent ne présente pas de difficulté. Le potentiel redox de l'or est suffisamment élevé, pour que sa réduction par le mercure soit possible dans les divers milieux complexants déjà étudiés pour l'extraction de l'argent. Si la concentration de l'or est très élevée par rapport à celle de l'argent, il faut procéder à une extraction sélective, pour éviter une saturation éventuelle du mercure.

Nous allons étudier expérimentalement l'extraction de l'or par échange redox sur le mercure. En milieu chlorure légèrement acide on a la réaction suivante:

$$2\ AuCl_4^- + 6\ Hg = 2\ Au_a + 3\ Hg_2Cl_2 + 2\ Cl^-$$

Cette réaction d'échange a été étudiée par Loepfe. Le composé mercureux qui se forme s'absorbe à la surface de la goutte de mercure, ce qui limite l'extraction de l'or à moins de 100 μ g/ml de solution. Il est à prévoir qu'en milieu complexant fort du mercure on pourra extraire des quantités plus importantes d'or, tout en évitant la formation d'un précipité adsorbable sur la goutte de mercure.

2.2. EXTRACTION DE L'OR PAR LE MERCURE EN MILIEU SCN^-

2.2.1. *Influence de la concentration de l'or sur le rendement d'extraction*

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse = 4 ml
$|SCN|_t$ = 4,5 M
$|Au|_t$ = variable (introduit sous forme de HCl_4Au)
pH environ 8
Volume de la phase mercurique = 0,5 ml
Agitation manuelle pendant 90 sec
Traceur: Au^{198}, obtenu par activation de HCl_4Au pendant 15 min dans un flux de 10^9 neutrons/cm^2. sec.

Résultats:

TABLEAU 30

$\|Au\|_t$ introduit (μg)	μg Au/ml	% de Au extraits
225	56,2	99,5
450	112,5	98,2
900	225	98,0
1125	281,2	98,0

2.2.2. *Influence de la concentration du complexant sur le rendement d'extraction.*

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse = 4 ml
$|Au|_t$ = 384 μ g (traceur Au^{198})
$|SCN^-|_t$ = variable.
pH environ 8.
Volume de la phase mercurique = 0,5 ml
Agitation manuelle pendant 150 sec.

Résultats:

TABLEAU 31

$\|SCN\|_t$ (M)	% d'or extrait
0,125	98,0
0,2	98,6
4,5	98,2
9	95,0

On remarque qu'il y a une diminution du rendement d'extraction en milieu *SCN* 9 *M*. Il y a formation d'une pellicule jaune à la surface de la goutte de mercure (probablement un sulfure d'or) qui rend l'extraction quantitative impossible.

2.2.3. *Etude de la vitesse d'extraction*

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse = 4 ml
$|Au|_t$ = 384 μ g (traceur Au^{198})
$|SCN|_t$ = 0,125 *M*
Volume de la phase mercurique = 0,5 ml
Agitation manuelle.

Résultats:

TABLEAU 32

Temps d'agitation (sec)	% d'or extraits
30	96,7
90	98,2
120	98,0
150	98,0

2.2.4. *Séparation or-argent en milieu SCN*

Il est possible d'extraire simultanément l'or et l'argent par le mercure, en milieu *SCN* dilué (II.3.11.).

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse = 5 ml
$|Au|_t$ = 248 μ g $|Ag|_t$ = 75 μ g (traceur Ag^{110m})
Volume de la phase mercurique = 0,5 ml
Agitation mécanique pendant 5 min

Résultats:

TABLEAU 33

$\|SCN\|_t$ (M)	% d'argent extrait
9	0
2	37
0,4	85
0,12	94
0,05	>99

En milieu $|SCN|_t > 6\ M$, seul l'or est extrait par le mercure.

2.3. EXTRACTION DE L'OR ET DE L'ARGENT EN MILIEU SCH^- — ÉTHYLENEDIAMINE

Conditions experimentales:

Volume de la phase aqueuse = 5 ml
$|Au|_t$ = 248 μ g (traceur Au^{198})
$|Ag|_t$ = 75 μ g (traceur Ag^{110m}).
$|SCN|_t$ et $|EDA|_t$ variables.
Volume de la phase mercurique = 0,5 ml
Agitation mécanique pendant 5 min.

Résultats:

TABLEAU 34

$\|SCN\|_t$ (M)	$\|EDA\|_t$ (M)	% d'or extrait	% d'argent extrait
0,2	3,7	99,0	99
0,125	3,7	98,9	99
1,0	6	98,5	99,0
1,8	6	98,5	98,0

Nous avons utilisé ce milieu pour séparer l'or et l'argent du cuivre; ce dernier forme un complexe relativement stable avec l'éthylènediamine, de sorte qu'il n'est pas réduit par le mercure. Seul l'or et l'argent sont extraits. On les sépare par réextraction sélective.

Conditions de séparation :

a) Extraction: On agite la solution des sels d'or, d'argent et de cuivre en milieu *EDA* 3,7 *M* et *SCN* 0,2 *M* en présence de 0,5 ml de mercure, pendant 75 à 90 sec. L'amalgame d'argent et d'or est lavé. Le cuivre reste dans la phase aqueuse.

b) Réextraction: On agite l'amalgame en présence de O_2 et d'une solution de SCN^- 9 *M* pendant 90 sec. L'or reste dans le mercure, alors que l'argent est quantitativement réextrait (fig. 30).

2.4. EXTRACTION DE L'OR ET DE L'ARGENT PAR LE MERCURE EN MILIEU CHLORURE

En milieu chlorure suffisamment concentré (> 1 *M*), le mercure est complexé sous forme de $HgCl_4^{-2}$ (II.3.9.), même en milieu légèrement acide (pH 4 à 5). Ce

milieu permet en outre d'extraire l'argent en moins de 15 sec. Il nous a donc semblé intéressant, d'étudier l'extraction simultanée de l'or et de l'argent.

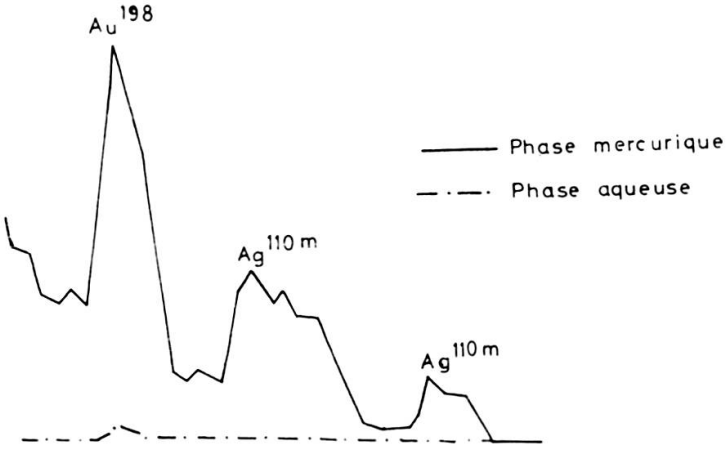


FIG. 30a. — Conditions d'extraction:
Volume de la phase aqueuse = 5 ml
$|Ag|_t$ = 75 μ g. $|Au|_t$ = 248 μ g.
Volume de la phase mercurique = 0,5 ml
Agitation manuelle pendant 75 sec.

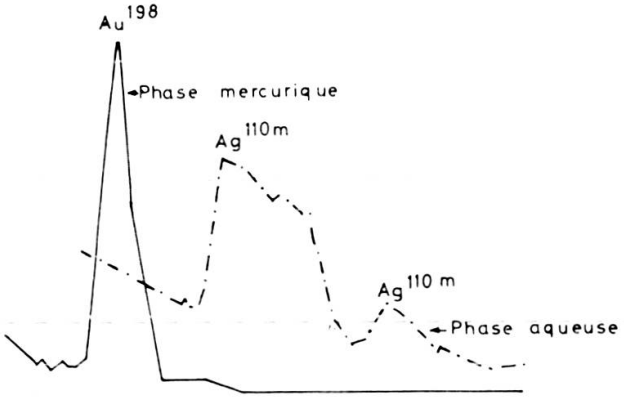


FIG. 30b. — Conditions expérimentales:
0,5 ml de mercure contenant 75 μ g d'argent et 248 μ g d'or
4 ml d'une solution de SCN^- 9 M
1 cc d'air
Agitation manuelle pendant 75 sec

Conditions expérimentales:

Volume de la phase aqueuse = 5 ml
$|Cl|_t$ = 1,2 M (pH environ 6).
$|Ag|_t$ = 40 μ g (traceur Ag^{110m})
$|Au|_t$ = 180 μ g (traceur Au^{198})
Volume de la phase mercurique = 0,5 ml
Agitation manuelle pendant 60 sec.

Rendements d'extraction:

Argent	> 99 %
Or	99 %

Nous avons appliqué cette méthode d'extraction au dosage de l'argent et de l'or dans un alliage d'or jaune (*Au-Ag-Cu*).

2.5. DOSAGE DE L'ARGENT ET DE L'OR DANS UN ALLIAGE D'OR JAUNE

Principe de dosage :

a) Dissolution :

L'or jaune est dissout dans l'eau régale. $5 \cdot 10^{-2}$ g d'alliage sont attaqués avec environ 6 ml d'eau régale (HNO_3: $HCl = 1:3$). On chauffe doucement à reflux, jusqu' à décomposition complète de l'alliage (si nécessaire, rajouter un peu d'eau régale). L'excès de HNO_3 est décomposé par quelques gouttes de HCl conc. On dilue avec 50 ml d'eau, puis on ajuste le pH à 5-7 par addition de $NaOH$. On porte le volume total de la solution à 250 ml, par addition d'une solution de $NaCl$. La concentration totale en chlorure de la solution est de 1,2 $M/1$. Dans ces conditions, l'argent et l'or forment des complexes solubles avec Cl^-.

b) Extraction :

On introduit dans une ampoule d'échange de 6 ml 1 ml de solution d'or jaune, 4 ml de Cl^- 1,2 M (sous forme d'une solution de $NaCl$) et 0,5 ml de mercure. On ferme l'ampoule et agite les deux phases pendant environ 60 sec. Puis on isole la phase métallique, qui est lavée avec 4 ml de NH_4OH 10^{-1} M, ceci afin d'éliminer toute trace de cuivre. L'amalgame ne contient alors que l'or et l'argent, qui doivent être séparés par réextraction sélective de la manière suivante:

c) Réextraction sélective de l'argent :

On agite l'amalgame dans une ampoule à sceller de 2 ml avec une solution de 0,8 ml de SCN^- 9 M. Après 60 sec d'agitation, l'argent doit avoir passé quantitativement dans la phase aqueuse. On prélève au moyen d'une pipette munie d'un capillaire 0,4 ml de solution qu'on introduit dans un tube en polyéthylène pour être activé et dosé dans les conditions déjà décrites (IV.1.1.2.).

d) Réextraction de l'or :

Nous utilisons la méthode déjà décrites par Loepfe. L'amalgame est introduit dans une ampoule de 2 ml avec 1 ml d'une solution de CN^- 2 M. L'oxygène présent dans l'ampoule oxyde l'or en milieu CN^- (comme c'est le cas pour l'argent en

milieu SCN^- 9 M). L'extraction de l'or est cependant plus longue que celle de l'argent, il faut agiter mécaniquement les deux phases pendant environ 10 min. Le dosage de l'or peut ensuite se faire directement sur la solution de réextraction, par activation aux neutrons thermiques.

Nous illustrons ce qui précède dans la figure 31.

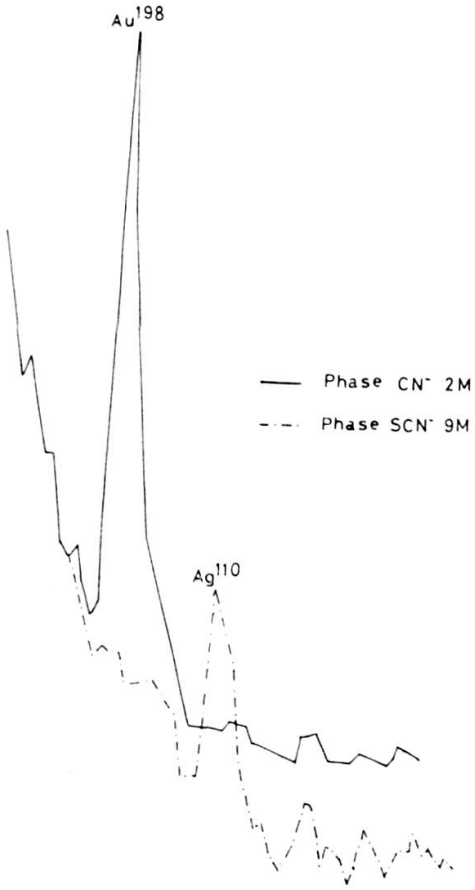


FIG. 31. — Séparation or-argent (Spectres gamma).

Mode opératoire : 1. Réduction et amalgamation simultanée de l'or et de l'argent par le mercure en milieu chlorure 1,2 M (pH 4-7)

2. Réextraction de l'argent par O_2 en milieu complexant SCN^- 9 M.

3. Réextraction de l'or par O_2 en milieu CN^- 2 M

CONCLUSIONS

1. EXTRACTION DE L'ARGENT

L'extraction quantitative de traces d'argent (0,3 à 20 μ g/ml) par le mercure est possible dans les milieux complexants suivants: OH^-, Cl^-, Br^-, CH_3COO^-, SCN^-, $EDTA$, EDA et NH_3.

La vitesse d'extraction ne dépend pratiquement pas de la concentration initiale de Ag^+, mais elle peut augmenter fortement avec la concentration en complexant. Dans les conditions optima, l'argent est extrait quantitativement après 45 à 60 sec. d'agitation manuelle, sauf en milieu Cl^-, Br^- ou SCN^-, où il l'est déjà après 15 sec.