

PREMIER MINISTRE  
COMMISSARIAT A  
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Détermination semi-quantitative rapide du  
bismuth dans les minéraux par chromato-  
graphie ascendante sur papier

par

Henri AGRINIER

Rapport CEA n° **2041**

CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES  
DE FONTENAY-AUX-ROSES

CEA 2041 - AGRINIER Henri.

**Détermination semi-quantitative rapide du bismuth dans les minéraux par chromatographie ascendante sur papier (1961).**

**Sommaire.** — Le bismuth est séparé par un solvant composé d'acétone, d'eau, d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique. Le bismuth est révélé par le « dimercapto-2.5 thiodiazole-1.3.4 » et le sulfure d'ammonium. L'application de cette méthode à la recherche du bismuth dans les minéraux permet d'évaluer jusqu'à  $5 \cdot 10^{-6}$  de cet élément.

---

CEA 2041 - AGRINIER Henri.

**Rapid semi-quantitative determination of bismuth in minerals using ascending paper chromatography (1961).**

**Summary.** — The bismuth is separated by a solvent made up of acetone, water, and hydrofluoric and hydrochloric acids. The bismuth is developed with dimercapto-2.5 thiodiazole-1.3.4 and ammonium sulphide. The use of this method for the detection of bismuth in minerals makes it possible to determine the metal at a concentration of  $5 \times 10^{-6}$ .

CHROMATOGRAPHIE. — *Détermination semi-quantitative rapide du bismuth dans les minéraux par chromatographie ascendante sur papier.* Note (\*) de M. HENRI AGRINIER, présentée par M. Jean Wyart.

Le bismuth est séparé par un solvant composé d'acétone, d'eau, d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique. Le bismuth est révélé par le « dimercapto-2.5 thiodiazole-1.3.4 » et le sulfure d'ammonium. L'application de cette méthode à la recherche du bismuth dans les minéraux permet d'évaluer jusqu'à  $5 \cdot 10^{-6}$  de cet élément.

Cette méthode de séparation est basée sur la solubilité de nitrate de bismuth en milieu chlorhydrique 2 N dans un solvant composé d'acétone, d'eau, d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique. Les réactifs utilisés pour révéler cet élément sont successivement : le dimercapto-2.5 thiodiazole-1.3.4 ou wismuthiol I (1) et le sulfure d'ammonium (2). Dans nos conditions d'expérience le bismuth se manifeste sous forme d'une bande étroite de couleur orangée avec le wismuthiol I, puis brune avec le sulfure d'ammonium.

Le dosage s'effectue en comparant les colorations obtenues avec des colorations étalons.

Le solvant que nous proposons permet de séparer le bismuth d'un très grand nombre d'éléments. Dans le tableau ci-dessous nous indiquons la valeur des  $R_f$  et les colorations obtenues avec certains éléments.

*Solvant :*

- Acétone RP : 88 ml;
- Eau : 12 ml;
- Acide fluorhydrique RP à 40 % : 3 ml;
- » chlorhydrique RP : 0,5 ml.

*Réactifs :*

- 1. Wismuthiol I solution alcoolique à 0,2 %.
- 2. Sulfure d'ammonium technique à 20 %.

Éléments.	$R_f$ .	Couleur.	
		Wismuthiol I + Sulfure d'ammonium.	
Ni-Co.....	0,1	Néant	Brun
Pb.....	0,2	»	»
Cu.....	0,25	Jaune clair	»
Fe.....	0,60	Néant	Brun vert
Sb <sup>III</sup> .....	0,80	»	Orangé
Bi.....	0,90	Jaune orangé	Brun noir
Mo.....	0,95	Néant	Brun rouge
Hg <sup>II</sup> .....	1	»	Noir
Sb <sup>V</sup> .....	1	»	Orangé

*N.B.* — Dans nos conditions d'expérience la coloration jaune orangé du bismuth obtenue avec le wismuthiol I est spécifique de cet élément. Le sulfure d'ammonium a pour but de renforcer la coloration et d'abaisser la limite de sensibilité de  $1 \cdot 10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-6}$ .

Les éléments sont sous forme de nitrate ou d'oxyde en milieu chlorhydrique 2N. Les gouttes sont séchées 10 mn dans un courant d'air avant la séparation.

Dans certains cas de grosses quantités de fer contenues dans un minéral (mispickel par exemple) peuvent perturber l'extraction du bismuth. Il suffira de se placer en milieu fluorhydrique dilué (2N) pour éliminer cette interférence. Dans ces conditions particulières le  $R_f$  du bismuth sera de 0,80 et celui du fer s'étalera de 0 à 0,30.

*Essais pratiques et résultats.* — L'application de cette méthode à la recherche du bismuth dans les minéraux nous a donné d'excellents résultats. Nos essais ont surtout été effectués sur des sulfures et des sulfosels, mais aussi parfois sur des minéraux secondaires, d'uranium. Nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques résultats ainsi que les résultats obtenus par analyse spectrographique sur les mêmes échantillons.

		Chromatographie. 150 à 200. 10 <sup>-6</sup>	Spectrographie. 200. 10 <sup>-6</sup>
Mispickel Fe, As, S.....	Menez-Goualiou (Finistère)		
	Bonnac (Cantal)	0,25 %	0,22 %
	Boberty (Puy-de-Dôme)	0,3 %	0,3 %
	Saint-Rémy-sur-Durolle (Puy-de-Dôme)	500. 10 <sup>-6</sup>	450. 10 <sup>-6</sup>
	Mont-Bartoux-en-Valloire- Ville (Puy-de-Dôme)	450 »	520 »
Tenantite (Cu, Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub> ....	Marococho (Pérou)	0,6 %	De 0,5 à 1 %
Smaltite (Co, Ni)As <sub>3</sub> .....	Saxe	300. 10 <sup>-6</sup>	320. 10 <sup>-6</sup>
Chalcolite	Forez, niveau 80 (Haute-Loire)	350 »	330 »
Cu(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -8-12 H <sub>2</sub> O..		Forez, niveau 120	200 »
Schwartzite (Cu, Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> ...	Schwatz (Tyrol)	500 »	480 »

Les analyses spectrographiques ont été effectuées par le groupe de spectrographie du Service de Minéralogie.

Basée sur ce procédé, une étude est actuellement en cours : dosage du bismuth dans des mispickels français provenant de gisements variés (gîtes stanno-wolframifères, gîtes à mispickel non aurifère, gîtes à mispickel aurifère). On s'assure au préalable en section polie que les matériaux étudiés sont exempts de bismuth natif, bismuthinite, etc.

Les examens en section polie sont effectués par le groupe de métallogénie du Service de Minéralogie.

Par ailleurs, nous poursuivons l'étude de cette méthode de séparation en vue de son application au dosage de l'antimoine et du mercure en traces dans les minéraux.

(\*) Séance du 29 mai 1961.

(<sup>1</sup>) CL. DUVAL, *Traité de Microanalyse minérale*, IV, Presses scientifiques internationales, 1957, p. 529.

(<sup>2</sup>) POLLARD et Mc OMIE, *Chromatographic Methods of Inorganic Analysis*, London, Butterwoths Scientific Publications, 1953, p. 43.

**FIN**