

## OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Le présent document a pour objet la description d'une méthode de dosage du titane dans les fluorures d'uranium.

La méthode est applicable à des masses de titane comprises entre 0,7 et 100 microgrammes. La prise d'essai peut contenir jusqu'à 5 g d'uranium.

## PRINCIPE

Transformation du fluorure d'uranium en sulfate d'uranium. Séparation du titane par extraction par la N-benzoylphénylhydroxylamine, puis réextraction par un mélange d'acides chlorhydrique et fluorhydrique. Extraction du complexe N-benzoylphénylhydroxylamine-titane par le chloroforme. Spectrophotométrie à la longueur d'onde de 400 nm.

## APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire.

Béchers de 100 ml en quartz, ou à défaut, en téflon.

Ampoules à décantation de 125 ml en polypropylène.

Spectrophotomètre avec cuves de 4 cm.

## REACTIFS

1 - Eau bidistillée dans un appareil en quartz.

Employer cette eau aussi bien pour la fabrication des réactifs que pour l'exécution du mode opératoire.

2 - Acide chlorhydrique environ 10 M.

3 - Acide sulfurique,  $d \approx 1,83$ .

4 - Acide perchlorique,  $d \approx 1,67$ .

5 - Acide fluorhydrique,  $d \approx 1,13$ .

6 - Solution de chlorure stanneux :

Dissoudre 10 g de chlorure stanneux ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 100 ml d'acide chlorhydrique 10 M (2).

7 - Eau oxygénée à 110 volumes.

8 - Sulfate de sodium anhydre.

9 - N-benzoylphénylhydroxylamine (BPHA) Merck ou Prolabo :

Dissoudre 200 mg de BPHA dans 100 ml de benzène.

10 - N-benzoylphénylhydroxylamine (BPHA) Merck ou Prolabo :

Dissoudre 200 mg de BPHA dans 100 ml de chloroforme.

11 - Solution étalon de titane :

Peser exactement une masse de titane de pureté minimale 99,9 %, voisine de 1 g. Placer le titane dans un bécher contenant 5 ml d'eau bidistillée (1) et dissoudre en ajoutant de l'acide fluorhydrique (5) goutte à goutte. Après dissolution, ajouter 20 ml d'acide sulfurique (3) et 1 ml d'acide perchlorique (4). Chauffer jusqu'à l'apparition de fumées blanches et maintenir le chauffage pendant 10 mn. Laisser refroidir, puis compléter le volume à 1 litre avec de l'eau bidistillée (1).

Au moment de l'emploi, diluer dans le rapport 200 avec de l'eau bidistillée (1).

1 ml de solution diluée contient une masse de titane a, proche de 5 µg, à calculer exactement en fonction de la masse de titane pesée.

TRACE DE LA COURBE D'ETALONNAGE

L'étalonnage est effectué en présence de fluorure d'uranium. Pour des raisons pratiques, ce fluorure est en général du même type, tétrafluorure ou hexafluorure, que celui constituant les échantillons. Aussi le texte ci-après décrit-il les deux modes d'étalonnage bien que la courbe obtenue soit la même dans les deux cas.

Il est préférable que le fluorure employé ne contienne pas de titane.

En présence de tétrafluorure d'uranium :

Dans 6 béchers en quartz de 100 ml, verser respectivement :

0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 ml de solution étalon (11), soit

0 - a - 2a - 3a - 4a - 5a µg de titane.

Dans chaque bécher, ajouter :

- une même masse d'uranium, de l'ordre de 1 g, sous forme de tétrafluorure d'uranium,
- 50 ml d'eau bidistillée (1),
- 5 ml d'acide sulfurique (3),
- 1 ml d'eau oxygénée (7).

Recouvrir chaque bécher avec un verre de montre.

Chauffer modérément jusqu'à dissolution complète, puis évaporer jusqu'à siccité.

(\*) Reprendre le contenu de chaque bécher par 20 ml d'acide chlorhydrique 10 M (2), en chauffant doucement si c'est nécessaire.

Laisser refroidir puis transvaser chaque solution dans une ampoule à décantation en polypropylène de 125 ml contenant 15 ml de solution benzénique de BPHA (9). Laver le bécher avec quelques millilitres d'acide chlorhydrique (2), puis joindre la solution de lavage à la solution précédente.

Ajouter 1 ml de chlorure stanneux (6).

Agiter mécaniquement pendant 10 mn, puis laisser décanter. Eliminer la phase aqueuse.

Ajouter à la phase organique :

- 20 ml d'acide chlorhydrique (2),
- 1 ml d'acide fluorhydrique (5).

Agiter pendant 10 minutes, puis laisser décanter. Eliminer la phase organique.

Recueillir la phase aqueuse dans un bécher en téflon de 100 ml.

Cette solution ne contient que le titane, le zirconium et des traces de tantale.

Ajouter 0,5 ml d'acide sulfurique (3) et éliminer le fluor en chauffant modérément jusqu'à l'apparition de fumées blanches.

Laisser refroidir chaque bécher pendant 1 mn environ.

Ajouter 1 goutte d'eau oxygénée (7) pour minéraliser les traces de BPHA.

Eliminer l'excès d'eau oxygénée en chauffant jusqu'à l'apparition de fumées blanches.

Le liquide doit être parfaitement incolore. Dans le cas contraire, minéraliser une deuxième fois.

Ajouter 40 ml d'acide chlorhydrique (2) et transvaser dans une ampoule à décantation en verre de 125 ml contenant 15 ml de solution chloroformique de BPHA (10).

Laver le bécher avec 10 ml d'eau bidistillée (1) et joindre l'eau de lavage à la solution précédente.

Agiter mécaniquement pendant 5 mn. Laisser décanter puis éliminer la phase aqueuse. Sécher la phase organique sur du sulfate de sodium anhydre.

Mesurer la densité optique par rapport à la BPHA (10), à la longueur d'onde de 400 nm, en cuves de 4 cm.

Tracer la courbe d'étalonnage donnant la densité optique en fonction de la masse de titane, en déduisant pour chaque point la valeur obtenue pour le point zéro.

**En présence d'hexafluorure d'uranium :**

Dans 6 béchers en téflon de 100 ml, verser respectivement :

0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 ml de solution étalon (11) soit :

0 - a - 2a - 3a - 4a - 5a µg de titane.

Dans chaque bécher, ajouter :

- une même masse d'uranium de l'ordre de 1 g, sous forme d'hydrolysate d'hexafluorure d'uranium,
- 5 ml d'acide sulfurique (3).

Evaporer jusqu'à siccité.

Continuer de la manière décrite dans le cas du tétrafluorure d'uranium à partir de l'endroit marqué (\*).

#### MODE OPERATOIRE

##### PREPARATION DE L'ECHANTILLON

##### **Tétrafluorure d'uranium :**

Homogénéiser le lot de tétrafluorure d'uranium de la manière décrite dans la méthode CETAMA n° 203.

##### **Hexafluorure d'uranium :**

L'hexafluorure d'uranium est échantillonné puis hydrolysé de la manière décrite dans la méthode CETAMA DAHU n° 1.

##### PRISE D'ESSAI

La prise d'essai doit contenir une masse de titane comprise entre 0,7 et 100 microgrammes et une masse d'uranium au plus égale à 5 grammes.

### MISE EN SOLUTION

#### Tétrafluorure d'uranium :

Faire 2 prises d'essai identiques par échantillon et les placer dans 2 béchers en téflon de 100 ml ; ajouter 2 ml de solution étalon (11), soit 2a  $\mu\text{g}$  de titane, dans l'un des 2 béchers.

Dans chaque bécher, verser successivement :

- 50 ml d'eau bidistillée (1),
- 5 ml d'acide sulfurique (3),
- 1 ml d'eau oxygénée (7).

Recouvrir chaque bécher avec un verre de montre.

Chauffer modérément jusqu'à dissolution complète, puis évaporer jusqu'à siccité.

#### Hydrolysat d'hexafluorure d'uranium :

Faire 2 prises d'essai identiques par échantillon et les placer dans 2 béchers en téflon de 100 ml ; ajouter 2 ml de solution étalon (11), soit 2a  $\mu\text{g}$  de titane, dans l'un des 2 béchers.

Dans chaque bécher, ajouter 5 ml d'acide sulfurique (3), puis évaporer jusqu'à siccité.

### ESSAI A BLANC

Préparer un essai à blanc en réalisant toutes les opérations décrites pour la mise en solution, en l'absence d'échantillon.

### DOSAGE

Opérer de la manière décrite pour l'obtention de la courbe d'étalonnage dans le cas du tétrafluorure d'uranium à partir de l'endroit marqué (\*).

Mesurer les densités optiques, par rapport à la BPHA(10), à la longueur d'onde de 400 nm, en cuves de 4 cm.

Soit :

- $D_0$  la densité optique de l'essai à blanc,
- $D_1$  la densité optique de la solution d'attaque seule,
- $D_2$  la densité optique de la solution d'attaque avec ajout de 2a  $\mu\text{g}$  de titane,
- $D_1 - D_0$  représente la densité optique du titane présent dans la solution à doser seule et correspond à A  $\mu\text{g}$  de titane,
- $D_2 - D_0$  correspond à la densité optique du titane présent dans la solution à doser avec ajout et correspond à (A+2a)  $\mu\text{g}$  de titane.

### EXPRESSION DES RESULTATS

La teneur du fluorure en titane, exprimée en ppm par rapport à l'uranium, est donnée par la formule  $\frac{A}{M}$  dans laquelle M représente la masse d'uranium, en grammes, contenue dans la prise d'essai.

### CARACTERISTIQUES DE LA METHODE

#### Sensibilité :

Dans les conditions opératoires, 1 µg de titane correspond à une variation de densité optique de 0,036 environ ( $\epsilon \approx 6800$ ).

La densité optique de l'essai à blanc a une valeur voisine de 0.

#### Limite de détection :

Dans les conditions opératoires, la limite de détection est de 0,2 µg de titane dans la prise d'essai.

#### Limite de dosage :

La méthode permet de doser une masse de titane allant jusqu'à 100 µg dans la prise d'essai. Cependant, pour des masses de titane supérieures à 25 µg (densité optique  $\approx 0,90$ ), il est préférable d'employer des cuves de 1 cm afin d'obtenir une meilleure précision.

#### Reproductibilité des résultats :

Le coefficient de variation est voisin de 2 % pour une teneur en titane de l'ordre de 10 ppm.

#### Eléments gênants :

Les essais effectués ont montré que le dosage n'est pas perturbé par la présence dans la prise d'essai des éléments suivants :

200 µg de niobium ;

300 µg de zirconium ;

500 µg de chrome, hafnium, vanadium ;

1 mg de cobalt, fer, manganèse, molybdène, nickel, tantale, tungstène.

## OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Le présent document a pour objet la description d'une méthode de dosage du brome dans l'hexafluorure d'uranium ou le nitrate d'uranyle.

La méthode est applicable aux teneurs comprises entre 2 et 20 ppm par rapport à l'uranium.

## PRINCIPE

Oxydation des bromures en brome par le permanganate de potassium. Extraction du brome par le tétrachlorure de carbone. Réduction du brome en bromure par l'acide ascorbique. Ionométrie.

## APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire.

Electrode de référence au calomel saturé. Electrode spécifique des ions bromure.

Potentiomètre.

## REACTIFS

- 1 - Acide fluorhydrique,  $d \approx 1,13$ .
- 2 - Acide ascorbique, solution aqueuse à 0,25 % en masse.  
Cette solution doit être renouvelée tous les jours.
- 3 - Nitrite de sodium, solution aqueuse à 0,2 % en masse.
- 4 - Permanganate de potassium, solution aqueuse à 0,5 % en masse.
- 5 - Tétrachlorure de carbone.
- 6 - Solution étalon :  
Dissoudre 0,372 g de bromure de potassium dans de l'eau et ajuster le volume à 250 ml. Cette solution mère contient 1 mg de brome par millilitre.  
Au moment de l'emploi, diluer dans le rapport 200 avec de l'eau afin d'obtenir une solution contenant 5  $\mu$ g de brome par millilitre.

## COURBE D'ETALONNAGE

L'étalonnage est effectué en présence de 5 g d'uranium. Selon la nature du produit à analyser, cette masse d'uranium est apportée sous forme d'hexafluorure d'uranium hydrolysé ou de nitrate d'uranyle. Pour des raisons pratiques cet hydrolysé,

ou ce nitrate, est en général du même type que celui constituant les échantillons. Il est préférable qu'il ne contienne pas de brome.

Dans 5 ampoules à décantation en polypropylène, verser 5 g d'uranium, sous forme d'hexafluorure hydrolysé ou de nitrate d'uranyle.

Ajouter dans ces ampoules l'un des volumes de solution étalon à 5  $\mu\text{g/ml}$  (6) suivant :

0 - 1 - 2 - 5 - 10 ml, soit

0 - 5 - 10 - 25 - 50  $\mu\text{g}$  de brome.

S'il s'agit de nitrate d'uranyle, ajouter 1 ml d'acide fluorhydrique (1) dans chaque ampoule.

Opérer ensuite de la façon ci-après, dans tous les cas :

- . Ajouter 1 ml de nitrite de sodium (3),
- . Homogénéiser.
- . Ajouter 10 ml de tétrachlorure de carbone (5).
- . Ajouter 1 ml de permanganate de potassium (4).
- . Agiter pendant trente secondes, laisser décanter, puis transférer la phase organique dans une ampoule à décantation de 60 ml en verre.
- . Ajouter 10 ml de tétrachlorure de carbone (5) à la phase aqueuse. Agiter pendant trente secondes, laisser décanter, et joindre la phase organique à la précédente.
- . Ajouter 10 ml d'acide ascorbique (2) à cette phase organique (20 ml de tétrachlorure de carbone). Agiter pendant trente secondes. Laisser décanter, jeter la phase organique et recueillir la phase aqueuse dans un bécher de 50 ml. Absorber les gouttelettes de solvant qui subsistent sur un papier hydrophobe.
- . Régler le potentiomètre en fixant le signal à -50 mV lorsque les électrodes sont plongées dans la solution mère (6) à 1 mg/ml.
- . Rincer abondamment les électrodes.
- . Plonger les électrodes égouttées dans les solutions aqueuses en attendant à chaque fois la stabilisation, pendant 30 mn environ, avant de relever la valeur du signal.

Tracer la courbe donnant la différence de potentiel en fonction de l'ajout de brome, sur papier semi-logarithmique.



DOSAGE

Procéder de la même façon que pour le tracé de la courbe d'étalonnage sur une prise d'essai, hexafluorure hydrolysé ou nitrate d'uranyle, contenant 5 g d'uranium.

Reporter la différence de potentiel lue sur la courbe d'étalonnage appropriée pour obtenir la teneur en brome, exprimée en ppm par rapport à l'uranium.

REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

Le coefficient de variation est voisin de 10% pour une teneur en brome de l'ordre de 2 ppm.