

**LA DETERMINATION POLAROGRAPHIQUE
DE LA STOECHIOMETRIE DU DIOXYDE D'URANIUM**

par

Jean-Claude VIGUIE , Gisèle UNY

Rapport C E A - R 3029

CEA-R 3029 - VIGUIE Jean-Claude, UNY Gisèle

LA DETERMINATION POLAROGRAPHIQUE DE LA STOECHIMETRIE
DU DIOXYDE D'URANIUM

Sommaire. - La méthode décrite permet de déterminer les faibles écarts à la stoechiométrie du dioxyde d'uranium. Elle a été appliquée à l'étude de l'oxydation superficielle des échantillons. La mise en solution s'effectue dans l'acide phosphorique concentré sous atmosphère d'argon ; U^{VI} est dosé par polarographie dans le milieu PO_4H_3 4,5 N et H_2SO_4 4 N ; U^{IV} est dosé par potentiométrie. La limite de détection est $UO_{2,0002}$. La précision obtenue pour une détermination au taux de certitude 0,95 est de l'ordre de 20 pour cent pour des échantillons dont la teneur est comprise entre $UO_{2,001}$ et $UO_{2,01}$.

1966

23 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 3029 - VIGUIE Jean-Claude, UNY Gisèle

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF URANIUM DIOXIDE
STOICHIOMETRY

Summary. - The method described allows the determination of small deviations from stoichiometry for uranium dioxide. It was applied to the study of surface oxidation of bulk samples. The sample is dissolved in phosphoric acid under an argon atmosphere, U^{VI} is determined by polarography in PO_4H_3 4,5 N - H_2SO_4 4 N.

U^{IV} is determined by potentiometry. The detection limit is $UO_{2,0002}$. The accuracy for a single determination at the 95 per cent confidence level is + 20 per cent for samples with composition included between $UO_{2,001}$ and $UO_{2,01}$.

1966

23 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
Section de Métallurgie

LA DETERMINATION POLAROGRAPHIQUE
DE LA STOECHIOMETRIE DU DIOXYDE D'URANIUM

par

Jean-Claude VIGUIE, Gisèle UNY

(Rapport MET - 5/66)

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

PLAN

I - INTRODUCTION

II - DESCRIPTION DE LA METHODE

II.1 - Principe de la méthode

II.2 - Etude de la mise en solution

II.3 - Détermination polarographique de UO_2^{2+}

II.4 - Dosage potentiométrique de U^{4+}

III - MODE OPERATOIRE

III.1 - Mise en solution

III.2 - Dosage polarographique

III.3 - Dosage potentiométrique

IV - RESULTATS

V - CONCLUSION

LA DETERMINATION POLAROGRAPHIQUE DE LA STOECHIMETRIE DU DIOXYDE D'URANIUM

I - INTRODUCTION

La détermination de la surstoechiométrie du dioxyde d'uranium, c'est-à-dire la détermination du rapport U/O a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études concernant :

- les méthodes gravimétriques (réduction en UO_2 ou oxydation en U_3O_8) [1] ,
- l'examen micrographique [2] ,
- l'analyse par les rayons X [3] [4] ,
- la détermination chimique ou électrochimique du rapport $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}}$ après dissolution de l'échantillon [5] [6] .

Cette dernière méthode a retenu notre attention car elle permet de déterminer de faibles écarts à la stoechiométrie tout en réduisant de façon notable les effets de l'hétérogénéité éventuelle de l'échantillon. Il convient cependant de remarquer qu'elle n'est valable que dans la me-

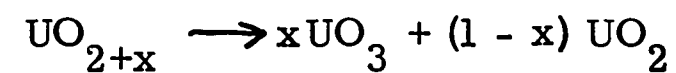
sure où aucune oxydation parasite n'accompagne la mise en solution.

Cette condition entraîne un certain nombre de difficultés expérimentales lorsque les écarts à la stoechiométrie sont inférieurs à $5 \cdot 10^{-3}$; c'est la raison pour laquelle nous nous sommes proposé de rechercher les conditions opératoires permettant d'élargir le domaine de la méthode polarographique à la détermination du rapport O/U des dioxydes d'uranium proches de la stoechiométrie.

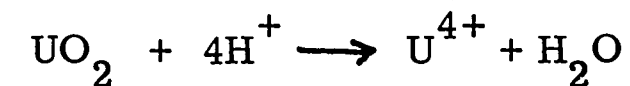
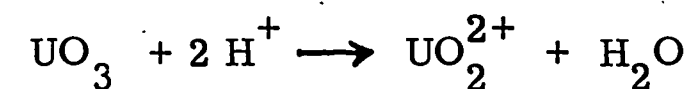
II - DESCRIPTION DE LA METHODE

II. 1 - Principe de la méthode

Pour établir les équations du dosage, on peut admettre que le dioxyde d'uranium surstoechiométrique UO_{2+x} est constitué par une solution solide de UO_3 et UO_2 dont les proportions sont définies par la relation suivante :



et qui lors de la mise en solution de l'échantillon conduit aux ions UO_2^{2+} et U^{4+} suivant les réactions :



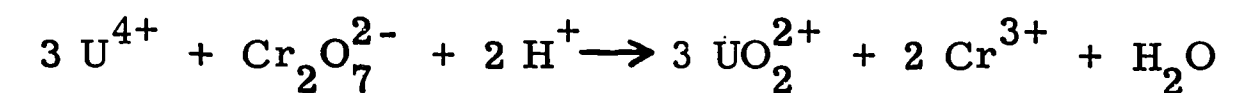
Si l'attaque porte sur m grammes d'échantillon, nous aurons dans le volume final V de la solution :

$$x \frac{m}{M(x)} \text{ moles de } UO_2^{2+}$$

et $(1-x) \frac{m}{M(x)} \text{ moles de } U^{4+}$

$M(x)$ désignant la masse moléculaire de l'oxyde UO_{2+x} étudié.

On détermine successivement la concentration C des ions UO_2^{2+} par polarographie et celle des ions U^{4+} par dosage potentiométrique d'une partie aliquote v du volume V de la solution, par un volume n de dichromate de potassium de normalité N , suivant la réaction :



On obtient les relations suivantes :

$$x \frac{m}{M(x)} = CV \tag{1}$$

$$(1-x) \frac{m}{M(x)} = \frac{1}{2} n N \frac{V}{V} \tag{2}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{x}{1-x} = 2C \frac{v}{Nn} \tag{3}$$

Cette dernière relation permet de déterminer x sans connaître la masse d'oxyde passée en solution.

II.2 - Etude de la mise en solution

La détermination précise de la surstoechiométrie du dioxyde d'uranium exige l'absence de toute oxydation parasite en cours d'analyse. Nous avons donc été amenés à utiliser des morceaux massifs, un broyage trop poussé risquant de provoquer une oxydation non négligeable.

L'acide phosphorique a été choisi comme milieu d'attaque, la dissolution de l'oxyde d'uranium s'y effectuant sans modification de l'état de valence. La vitesse de dissolution est fonction de la température ; mais celle-ci ne doit en aucun cas dépasser 200 °C, température au-delà de laquelle la déshydratation de H_3PO_4 conduit à la formation d'un précipité gélatineux de phosphates insolubles. On opère donc à 180 °C.

Nous avons enfin dû éviter l'oxydation des ions U^{4+} en solution par l'oxygène de l'air en effectuant l'attaque de l'échantillon sous atmosphère d'argon. En utilisant les conditions opératoires indiquées plus loin, nous avons pu maintenir une solution de U^{4+} à 180 °C pendant 12 heures sans observer d'oxydation notable.

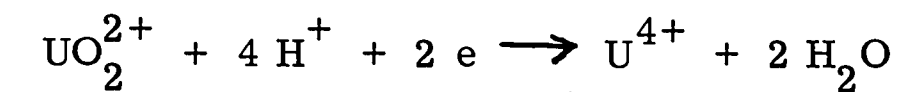
La mise en solution de l'oxyde d'uranium massif ou en morceaux est lente. On peut limiter la durée de l'opération en prélevant et en analysant la solution obtenue par la dissolution partielle de l'échantillon. Les teneurs en U^{VI} et U^{IV} pouvant être déterminées sur une fraction quelconque de la solution, nous avons attaqué plusieurs fois de suite le même échantillon et déterminé le rapport O/U moyen correspondant à chacune des fractions dissoutes, dont il n'est pas nécessaire de connaître la masse.

Entre chaque dissolution, l'échantillon reste sous atmosphère

d'argon et se trouve donc à l'abri de toute réoxydation. Cette technique apporte un perfectionnement à la méthode préconisée par BRAUN, HOLDER et VAN CAMPEN [7] qui ont étudié l'oxydation superficielle de pastilles de dioxyde d'uranium.

II.3 - La détermination polarographique de UO_2^{2+}

On sait que l'ion UO_2^{2+} est réduit sur l'électrode à mercure suivant la réaction :



Certains auteurs préconisent le milieu acide phosphorique - acide perchlorique comme électrolyte support, d'autres le milieu acide phosphorique - acide sulfurique 4 N. Dans ce dernier milieu, la vitesse d'oxydation des ions U^{4+} , nulle à 0 °C, est très lente à température ambiante.

La présence d'acide phosphorique diminue la hauteur des piliers de diffusion, mais sa concentration doit être malgré tout suffisante pour éviter la précipitation d'un phosphate uraneux. En définitive, sa concentration doit être de l'ordre de 4,5 N dans la solution polarographique et le support électrolytique utilisé sera constitué par 1 volume d'acide phosphorique 45 N pour 9 volumes d'acide sulfurique 4 N. Ce qui permet une concentration maximale de 0,013 atome de U^{4+} par litre.

La tension de demi-vague de la réduction de UO_2^{2+} en U^{4+} dans ce milieu est comprise entre - 0,05 et - 0,08 volt, par rapport à l'électrode argent - chlorure d'argent saturé ($E_{AgCl} = 0,180$ volt à 25 °C) ainsi que le montrent les figures 1 et 2.

Le tableau I permet d'évaluer la reproductibilité des mesures polarographiques obtenues à différentes concentrations.

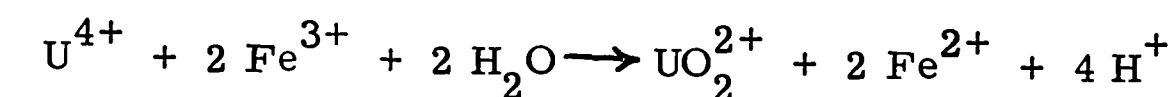
TABLEAU I

Intervalle de concentration en mole UO_2^{2+} / litre.	x correspondant pour m = 150 mg	Sensibilité du polarographe A/mm	Dispersion $\frac{\sigma_c}{C}$	Précision Intervalle de certitude au taux de 0,95	
				Pour 1 détermination	Pour 4 déterminations
2 à $8 \cdot 10^{-6}$	0,0002 à 0,0008	$2 \cdot 10^{-10}$ $5 \cdot 10^{-10}$	35 %	± 86 %	± 43 %
0,8 à $2 \cdot 10^{-5}$	0,0008 à 0,002	$5 \cdot 10^{-10}$ $1 \cdot 10^{-9}$	10 %	± 26 %	± 13 %
$2 \cdot 10^{-5}$ à $1 \cdot 10^{-4}$	0,002 à 0,01	$2 \cdot 10^{-9}$ $5 \cdot 10^{-9}$	9 %	± 22 %	± 11 %
$1 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-4}$	0,01 à 0,05	$2 \cdot 10^{-8}$	6 %	± 15 %	± 7 %

II.4 - Le dosage potentiométrique de U^{4+}

Le dosage potentiométrique de U^{4+} s'effectue à intensité nulle et avec une électrode indicatrice de platine. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé.

Le couple rapide Fe^{II} / Fe^{III} permet de bien définir le point équivalent ainsi que le montre la figure 3. On ajoute donc un excès de sel ferrique à la solution pour oxyder U^{4+} en UO_2^{2+} suivant la réaction :



et on effectue ensuite le dosage du fer ferreux par le dichromate de potassium.

On peut de cette façon doser 20 à 100 mg d'uranium avec une précision de l'ordre de 1 %.

III - MODE OPERATOIRE

L'ensemble des essais effectués et des résultats obtenus nous permet de définir le mode opératoire suivant :

III.1 - Mise en solution

L'échantillon à analyser peut se présenter sous la forme d'une pastille entière (quelques grammes) ou de fragments (environ 150-200 mg). On l'introduit dans le matras d'attaque et on ajoute 5 ml de H_3PO_4 à 85 %. Ce volume peut éventuellement être augmenté, mais la solution polarogra-

phique devra être ensuite ramenée à la concentration indiquée en H_3PO_4 . On fait barboter à froid un courant d'argon purifié dans la solution pendant 20 mn (Position A du robinet n° 3). On chauffe à $170^\circ - 180^\circ$.

Quand la dissolution commence, on tourne le robinet n° 3 dans la position B pour éviter que le courant de gaz provoque une déshydratation trop rapide de l'acide phosphorique.

A la fin de l'attaque, le matras est refroidi dans un bain de glace, la solution est aspirée et recueillie dans une éprouvette graduée (Position A du robinet n° 11).

On recueille 5 ml de solution environ. Le matras est rincé par de l'acide phosphorique, la solution de rinçage est aspirée et rejetée (Position B du robinet n° 11).

Les 5 ml de la solution recueillie sont dilués par H_2SO_4 4N jusqu'au volume $V = 50$ ml.

Pendant la dilution, le ballon jaugé est maintenu dans la glace fondante. L'ajustage au trait se fait à la température ambiante.

Les déterminations polarographiques et potentiométriques s'effectueront sur cette solution (I).

III.2 - Dosage polarographique. Tracé des courbes d'étalonnage

On utilise ici un polarographe Métrohm équipé pour la polarographie rapide.

- Réactifs :

- Support électrolytique (solution II)

H_3PO_4 45M $\frac{1}{10}$ - H_2SO_4 4N $\frac{9}{10}$ en volume

- rouge de méthyle 0,02 % (solution III)

- solutions étalons d'uranium hexavalent (solution IV) :

On pèse 280,70 mg de U_3O_8 . On dissout dans 10 ml de NO_3H 1/1, on va jusqu'à sec, on reprend par 5 ml de H_2SO_4 1/1 et on laisse évaporer jusqu'à cessation de fumées blanches. On reprend par la solution II. On amène à 100 ml dans un ballon jaugé. Cette solution contient 10^{-2} mole de U^{VI} par litre (solution IV).

- Tracé des courbes d'étalonnage :

- Dans des ballons jaugés de 50 ml, on introduit des quantités connues de la solution étalon IV et on amène au volume avec la solution II.

- On ajoute 2 gouttes de rouge de méthyle et on transvase cette solution dans une cuve thermo-régulée à $30^\circ C$.

- On dégaze pendant 10 mn avec un courant d'azote.

- On effectue la mesure polarographique en maintenant le courant d'azote au-dessus de la solution.

III.3 - Dosage potentiométrique

On utilise ici un potentiomètre Métrohm.

- Réactifs :

- FeCl₃ en solution à environ 28 % (solution V)

- solution de dichromate de potassium 0,1 N (solution VI).

Dans un bécher de 250 ml, on verse un volume $v = 20$ ml de la solution I. On ajoute 2 ml de FeCl₃, puis 20 ml de la solution II. On amène à 100 ml avec de l'eau. On dose U⁴⁺ par la solution de dichromate de potassium (solution VI).

IV - RESULTATS

1) Attaques successives sur un échantillon massif :

Echan- tillons	Attaques	Poids initial en mg	m dissous en mg	x	Polarogram- mes et cour- bes d'étalon- nages corres- pondants
n° 1	1ère	1617	74	0,0128 (pas déce- lable)	
	2ème		72		
	3ème		-		
n° 2	1ère	5903	371	0,0002 (pas déce- lable)	fig. 1
	2ème		77		
	3ème		111		
n° 3	1ère	1167	112	0,0073 0,0083 0,0091 0,0083 0,0081	fig. 2
	2ème		89		
	3ème		89		
	4ème		144		
	5ème		264		

2) Echantillons concassés

Echantillons	n° 4	n° 5	n° 6
	0,014 ₃	0,04 ₁	0,170 ₇
	0,014 ₈	0,04 ₃	0,171 ₀
		0,04 ₅	

V - CONCLUSION

En définitive, l'ensemble des résultats obtenus montre que la méthode proposée permet de déterminer les écarts à la stoechiométrie du dioxyde d'uranium, en opérant sur des échantillons massifs avec une précision convenable.

Sa mise en oeuvre ne présente pas de difficulté particulière, elle a l'avantage d'éviter tout risque d'oxydation parasite en cours d'analyse et permet de ce fait d'étendre le domaine du dosage à des échantillons dont le rapport O/U est inférieur à 2,001, tout en conservant une précision acceptable.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ROBERTS L.E.J. et HARPER E.A.,
Rapport AERE - CR 885, 1952
- [2] SCHANER B.E.,
J. Nucl. Mat., 1960, 2, p. 110
- [3] PERIO P.,
Thèse Paris, Rapport CEA n° 363, 1955
- [4] BELBEOCH B., LABEDO E. et PERIO P.,
J. Mat. Nucl., 1964, 13, p. 100
- [5] BURD R.M. et GOWARD G.W.
Rapport WAPD n° 205, 1959
- [6] HISASHI KUBOTA,
Anal. Chem., 1960, 32, p. 610
- [7] BRAUN C., HOLDER J. et VAN CAMPEN B.
Communication privée.

