

**DOSAGE POTENTIOMETRIQUE DE L'ACIDITE NITRIQUE LIBRE
DANS LES SOLUTIONS ORGANIQUES DE TRILAURYLAMINE**

par

Jean-Jacques PEREZ, Jean-Claude SAEY

Rapport CEA - R 2766

CEA-R 2766 - PEREZ Jean-Jacques, SAEY Jean-Claude

DOSAGE POTENTIOMETRIQUE DE L'ACIDITE NITRIQUE LIBRE DANS LES SOLUTIONS ORGANIQUES DE TRILAURYLAMINE

Sommaire. - Une méthode potentiométrique de dosage de l'acidité nitrique libre dans les solutions de trilaurylamine contenant un complexe de plutonium ou de thorium est décrite.

La potentiométrie est effectuée en prenant comme base titrante la trilaurylamine et comme milieu de dilution un mélange de benzène et de 1,2 dichloroéthane.

Dans le cas du thorium, le complexe organométallique n'est pas déplacé et la courbe de titrage présente un seul point d'inflexion.

Dans le cas du plutonium le complexe est partiellement dissocié ce qui correspond à un second saut de potentiel.

La moyenne des erreurs expérimentales sur 50 échantillons dosés a été d'environ ± 1 pour cent sur l'acide libre. Les solutions expérimentées contenaient de 0,03 à 0,1 N en acide et de 1 à 5 g/l en plutonium.

1965

44 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2766 - PEREZ Jean-Jacques, SAEY Jean-Claude

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF FREE NITRIC-ACID IN TRILAURYLAMINE SOLUTIONS CONTAINING PLUTONIUM NITRATE

Summary. - A potentiometric method of determination of the free nitric acid in trilaurylamine solutions containing plutonium or thorium nitrates is described.

The potentiometric titration is carried out in a mixture of benzene and 1,2-dichloro ethane with a standard solution of trilaurylamine as the titrant.

When thorium nitrate is present the metal complex is not dissociated then the titration has a single end-point.

In the case of plutonium nitrate the partial dissociation of the plutonium complex corresponds to a second point.

The experimental error in duplicate analyses of 50 samples is about 1 per cent for free acid concentrations in the range of 0,03 to 0,1 N and plutonium concentrations between 1 to 5 g/l.

1965

44 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

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.

- Rapport CEA-R 2766 -

DEPARTEMENT DE CHIMIE
Services de Chimie des Combustibles Irradiés
Section d'Etudes Chimiques et Radioactives

DOSAGE POTENTIOMETRIQUE DE L'ACIDITE NITRIQUE LIBRE
DANS LES SOLUTIONS ORGANIQUES DE TRILAURYLAMINE

par

Jean-Jacques PEREZ, Jean-Claude SAEY

- Mars 1965 -

DOSAGE POTENTIOMETRIQUE DE L'ACIDITE NITRIQUE LIBRE DANS LES SOLUTIONS ORGANIQUES DE TRILAURYLAMINE

I - RESUME ET CONCLUSIONS

Ce dosage est destiné à la détermination de l'acidité libre nitrique des solutions de TLA-dodécane contenant un complexe de nitrate métallique, thorium ou plutonium.

Les caractéristiques de la méthode se résument à :

- 1° utiliser comme base titrante la trilaurylamine diluée dans un solvant paraffinique tel que le N-heptane.
- 2° opérer le dosage dans un milieu tel que, la dissociation du complexe métallique sous l'effet du titrant, n'intervienne que postérieurement à la neutralisation de l'acide libre.

Dans le cas particulier du complexe nitrate de thorium, on n'observe aucune dissociation.

Au cours de cette étude, divers milieux réactionnels ont été expérimentés : parmi ceux-ci, les alcools ne permettent pas une détermination quantitative à cause de la dissociation partielle du

complexe métallique.

Par contre, les solvants suivants : benzène, chlorobenzène, nitrobenzène, méthylisobutylcétone, dichloro 1,2-éthane, acétonitrile, nitrométhane, conviennent en général.

Nous avons choisi comme milieu réactionnel un mélange de benzène et de dichloro-1,2-éthane.

Le dosage proprement dit s'opère par potentiométrie enregistrée au moyen d'un potentiographe Métrohm E 336. On utilise une électrode de verre indicatrice et une électrode de référence Ag/Ag Cl/ éthanol saturé en LiCl/jonction fritté ou capillaire.

La limite de sensibilité et la précision sont celles de la potentiométrie classique. La simplicité de la mise en oeuvre de ce dosage le rend particulièrement utilisable en laboratoire de contrôle.

Les aspects plus théoriques de la stabilité des complexes métalliques en milieux peu dissociants sont évoqués. La poursuite des recherches dans ce domaine doit permettre de compléter l'étude par la détermination de l'acidité complexe des solvants aminés.

II - INTRODUCTION

Nous présentons ici une solution au problème du dosage de l'acidité libre nitrique, extraite par le solvant trilaurylamine en présence d'un complexe métallique de thorium ou de plutonium.

Cette étude a été entreprise dans le souci d'obtenir une méthode simple et rapide de détermination de l'acide libre du solvant utilisé dans le cycle de la purification finale du plutonium.

Dans ce cycle, la trilaurylamine (TLA) 0,3 M dans le dodécane extrait le nitrate de plutonium ainsi que de l'acide en excès.

Une solution aqueuse sulfurique est utilisée pour réextraire le nitrate de plutonium.

Il convient alors de connaître la quantité d'ions nitrates qui sera réextraite par cette solution. Le rapport nitrate/sulfate

conditionne, en effet, étroitement l'efficacité de la réextraction [1].

Les ions nitrates réextraits proviennent du complexe métallique et de l'acidité libre avec des ordres de grandeur similaires soit : 0,03 N environ de part et d'autre.

III - REVUE DES METHODES ANALYTIQUES

Le problème du dosage de l'acidité libre dans les solutions aqueuses, en présence de métaux hydrolysables a reçu diverses solutions dans lesquelles l'interférence du métal dans la titration acide base était éliminée préalablement par :

- échange cationique métal H^+ [2] [3]
- précipitation du métal [2] [4] [5]
- extraction du métal par le T.B.P. [6]
- complexation du métal par :
 - . citrate de sodium, oxalate ou tartrate de potassium dans le cas du plutonium [7]
 - . fluorure de sodium, sulfate d'ammonium dans le cas de l'ion uranyle. [2] [8]

Certains auteurs considèrent les divers moyens d'éviter l'hydrolyse du cation et marquent leur préférence pour l'un ou l'autre d'entre eux [2] [11].

D'autres auteurs s'attachent à préconiser une méthode expérimentale particulière :

- mesures de pH [2] [3]
- potentiométrie [2] [10]
- conductimétrie basse fréquence [8]
- conductimétrie haute fréquence [12]
- thermométrie [13]

Une solution plus originale pour éviter l'hydrolyse est de changer de milieu réactionnel et d'utiliser l'acide acétique pur en éliminant l'eau par addition d'anhydride [14].

Dans le domaine particulier du dosage de l'acide libre dans les solvants non aqueux, les références sont moins abondantes. Nous citerons :

- dosage de l'acide nitrique libre en présence de nitrate d'uranyle dans le TBP [15]. Cette méthode consiste à précipiter en solution chloroformique à moins de 5 % en TBP un nitrate d'acridine (2,3 dibenzopyridine) insoluble. Après isolement et lavage du précipité, le dosage est achevé par gravimétrie ou par spectrophotométrie pour les basses teneurs en acide nitrique libre.

Des précautions particulières doivent être prises en ce qui concerne la solubilité du précipité et l'entraînement du nitrate.

d'uranyle à la précipitation.

- dosage de l'acidité libre nitrique en présence de nitrate d'uranyle dans la trilaurylamine [16].

Le milieu réactionnel est l'acétone, le titrant est la soude aqueuse.

Une potentiométrie différentielle permet d'obtenir trois pics : le 1er correspond à la neutralisation de l'acide libre ; le titrant consommé entre les 1er et 2è pics sert à l'hydrolyse de l'ion UO_2^{++} . Après le 2è pic l'ion trilaurylammonium $(C_{12}H_{25})NH^+$ est titré comme un acide qui est neutralisé au 3è pic. Un 4è pic apparaît parfois, il est attribué au CO_2 atmosphérique dissout dans l'acétone, les auteurs donnent les rapports suivants :

- au 1er pic $H^+ / NaOH = 1$

- au 2è pic $NaOH / UO_2^{++} = 2,28$ facteur empirique

La précision observée sur la détermination d'acidité libre est de ± 2 à 3 %.

- dosage de l'acide nitrique libre d'une solution de TLA contenant un complexe de plutonium [17].

La méthode est originale ; elle consiste à réextraire sélectivement l'acide libre, au moyen d'une solution aqueuse de nitrate

basique d'aluminium.

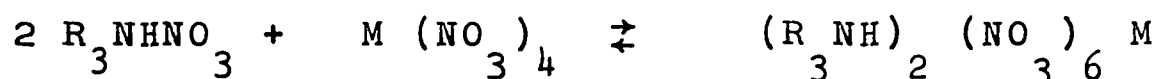
Dans ces conditions le cation reste en phase organique et l'acide libre non réextrait est inférieur à la limite de sensibilité du dosage soit : 10^{-3} M.

Nous avons utilisé cette méthode comme référence dans tous nos essais.

IV - PRINCIPES GENERAUX

Dans le but d'obtenir une neutralisation de l'acidité libre d'un solvant sans interférence de la dissociation du complexe métallique, il nous a fallu considérer le problème général de la stabilité des complexes dans les solvants [18].

Dans le cas de la trilaurylamine contenant un complexe métallique (M IV) nous avons les équilibres suivants :



Une première simplification au problème a été d'utiliser comme base titrante une solution de trilaurylamine, ce qui évite le déplacement du sel d'amine : R_3NHNO_3 .

Il n'en aurait évidemment pas été de même si nous avions

utilisé comme titrant une base forte comme le méthylate de potassium qui déplace tous les "acides" de la solution. On n'observe pas dans ce cas une quantitativité rigoureuse dans les réactions successives avec : acide libre, acide complexe, acide total.

Si nous étudions maintenant l'influence du milieu réactionnel (diluant) sur le 2^e équilibre c'est-à-dire sur la stabilité du complexe, nous voyons que [19] : selon sa polarité et sa structure un solvant peut changer la nature des liaisons dans un complexe. Le milieu peut solvater les cations (solvants basiques) ou fixer les anions (solvants acides).

Ainsi, l'acétone ($\Sigma = 20,7$) fixe les cations beaucoup plus fortement que le nitrobenzène ($\Sigma = 35$), les alcools et les amines sont des accepteurs plus énergiques encore.

- Influence de la nature du solvant

Nous avons pu vérifier cette influence en titrant, par de la TLA libre, une solution de trilaurylamine contenant du nitrate de thorium et de l'acide nitrique libre (TLA-Th-HNO₃) et en faisant varier la polarité du milieu réactionnel.

Solution TLA Th HNO₃ : Th = 4 mg/ml.
HNO₃ libre = 0,038 N

Titrant : TLA 0,1 N dans le n-heptane
Milieu réactionnel : mélange méthanol (M) $\Sigma = 32,6$
benzène (B) $\Sigma = 2,3$

On obtient 2 points d'inflexion dont aucun ne correspond au dosage des acidités libre et complexe.

Milieu réactionnel (ml)	Différence entre les 2 points équivalents N	HNO ₃ libre N
M (40) - B (10)	0,0412	0,052
M (30) - B (20)	0,0421	0,048
M (20) - B (30)	0,0539	0,045
M (10) - B (40)	0,0565	0,042
B - (50)	1 seul point	0,0380

Remarque : dans le méthanol pur, la TLA est assez peu soluble

La variation observée est attribuable à la dissociation du complexe métallique. Celle-ci donne des valeurs apparentes, d'acidité libre dosée, croissantes avec la teneur en alcool du milieu.

A la limite, dans le benzène pur, le complexe n'est plus dissocié : on a un seul point équivalent correspondant à la neutralisation de l'acide libre.

- Influence de la polarité du solvant

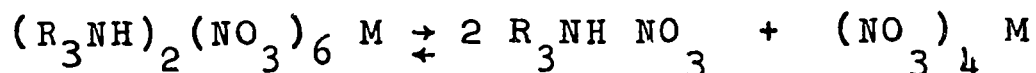
Nous avons étudié l'influence de divers solvants peu "actifs de constante diélectrique variable.

En expérimentant avec la même solution que précédemment, nous avons trouvé :

Milieu réactionnel	Σ	HNO ₃ libre N	Point d'inflexion
benzène	2,3	0,038	mauvais
chlorobenzène	5,6	0,040	bon
dichloro 1,2 éthane	10,4	0,038	bon
méthylisobutylcétone	13,1	0,039	médiocre
nitrobenzène	34,8	0,038	bon
acétonitrile	36,2	-	très mauvais

Dans tous ces milieux on observe un seul point d'inflexion en ce qui concerne les solutions TLA Th HNO₃ et deux points dans les solutions TLA Pu HNO₃.

Dans de tels solvants peu dissociants, le phénomène le plus probable met en jeu des molécules neutres :



avec des constantes différentes selon les métaux extraits.

Dans les solvants de constante diélectrique élevée, tels que l'eau, les alcools, une dissociation supplémentaire se produit :

$$(\text{NO}_3)_4 \text{M} \rightleftharpoons 4 \text{NO}_3^- + \text{M}^{4+}$$

Nous pouvons citer à l'appui de cette hypothèse le cas de la dissociation du nitrate d'uranyle /20/ :



- Quantitativité de la réaction acide libre - base titrante

Un milieu réactionnel constitué d'un mélange de benzène (60 % en volume) et de 1-2 dichloréthane a été choisi afin d'avoir une bonne solubilisation de la prise d'essai et une neutralisation quantitative de l'acide libre.

Dans ce milieu, nous avons déterminé une échelle expérimentale d'acidité $p(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{N}$ relative à :

- acide chlorhydrique
- acide nitrique
- acide nitrique libre en présence de nitrate complexe de thorium et d'amine nitrate.

On voit figure 1 que si on prend comme potentiel de référence le potentiel de demi-neutralisation de l'acide nitrique par la trilaurylamine on obtient :

	$E_{D.N.}$ mV.
- acide chlorhydrique	+ 75
- acide nitrique	0
- HNO_3 libre	- 25

Ce solvant se comporte comme un milieu réactionnel satisfaisant.

- Problème particulier de l'acidité du complexe organo-métallique

Nous ne traiterons pas ici de ce problème qui fera l'objet d'une étude séparée. Nous préciserons seulement ses éléments.

Nous avons observé que dans le milieu benzène-dichloréthane un second point d'inflexion apparaissait avec les solutions TLA HNO_3 Pu.

Ce point peut s'interpréter comme correspondant à une neutralisation de l'acidité du complexe. Malheureusement la dissociation est partielle et on obtient un titre apparent en métal inférieur au titre réel.

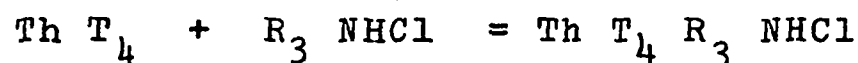
Nous avons pensé à déplacer totalement l'équilibre au moyen des artifices suivants :

- addition préalable au dosage d'un complexant des métaux lourds : la 2 - thénoyl-trifluoroacétone [22] [23] ou la 8 - hydroxyquinoléïne

Dans ces conditions on observe un seul point d'inflexion, somme des acidités libre et complexe (fig. 2 = exemple de courbe potentiométrique de titrage).

Newman et Klotz [23] ont étudié récemment l'effet synergétique dans l'extraction du thorium par la tri-N-octylamine et la 2 - thénoyl-trifluoroacétone, à partir de phases aqueuses chlorures.

Expérimentalement ils ont pu déterminer dans la réaction :



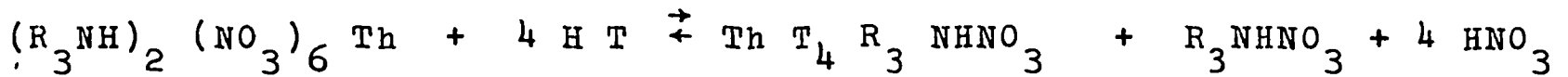
(T : ion énolate de la TTA)

une constante d'équilibre :

$$K_{\text{Th,Cl}} = \frac{(\text{Th T}_4 \text{R}_3 \text{NHCl})}{(\text{ThT}_4)(\text{R}_3 \text{NHCl})}$$

égale à : $(2,6 \pm 0,4) 10^2$.

Sans préjuger des diverses hypothèses que ces auteurs ont avancées en ce qui concerne le type de liaison qui existe entre le sel d'amine et la molécule Th T_4 , nous pouvons dire que, expérimentalement nous dosons environ 90 % de la quantité théorique de l'acide nitrique correspondant à la réaction :



Une première détermination quantitative a été obtenue en ajoutant à une solution TLA-HNO₃ Th un excès de TTA ainsi qu'un excès connu de TLA libre.

Après agitation de 45 minutes au moins, l'excès de TLA est dosé par HCl 0,1 N en solution méthanolique.

Cet acide, rappelons le, ne déplace pas le nitrate d'amine puisque les pK_A sont respectivement : pK_A HCl = 1,2 et pK_A HNO₃ = 3,2 [21].

V - MODE OPERATOIRE

- Appareillage

- potentiographe Métrohm E 336
- électrode de verre indicatrice EA 109
- électrode de référence EA 425

Ag/Ag Cl jonction solution saturée de LiCl dans E t OH

- Réactifs

- 1/ trilaurylamine Rhone Poulenc 0,1 N dans le n-heptane
- 2/ benzène Prolabo R.P.
- 3/ 1,2 dichloroéthane Prolabo pur

- Mode opératoire

- prise d'essai (P.E.) de 2 à 5 ml selon la teneur en acide libre (une pipette à rinçage convient mieux car la viscosité du solvant est assez élevée).

- diluer dans 25 ml du mélange benzène, 1,2 dichloroéthane à 60 % en volume de benzène.

- titrer par la solution de TLA 0,1 N jusqu'au 1er point équivalent potentiométrique qui rend compte de la neutralisation de l'acidité libre.

- Contrôle du titrant

La solution de TLA est usuellement contrôlée au moyen d'acide perchlorique titré 0,1 N dans l'acide acétique pur. Le milieu réactionnel est l'acide acétique.

VI - EXPERIMENTATION

A/ SOLUTIONS TLA HNO_3 Th

La viscosité des solutions rend difficile les prises d'essai rigoureuses par pipetage.

Nous avons été amenés à peser les prises d'essai après avoir mesuré la masse volumique des solutions au moyen du picnomètre norme ASTM-D 941-47 T.

Solution S : TLA = 0,260 M

Th = 3,76 g/l (0,0648 N) gravimétrie

m.v. = 0,7905 g/ml à 25°C

- Dosage référence de l'acide libre : méthode de réextraction de H^+ par une solution de nitrate basique d'aluminium.

a/

4 à 7 ml de solvant	}		{	+ 5 ml HNO ₃ 0,15N
	}	P.E. de la solution	{	
sont équilibrés avec	}		{	
	}	aqueuse de réextrac-	{	+25 ml K ₂ C ₂ O ₄ en
5 ml de solution ni-	}	tion : 2 ml	{	solution saturée
trate d'Al	}		{	neutralisée
	}		{	

b/ blanc : 2 ml solution nitrate d'Al

- Dosage par NaOH 0,100 N

On a fait 5 extractions et sur chacune 3 dosages. On a obtenu :

HNO₃ libre : 0,113 ± 0,005 N

- Dosage de l'acidité libre par la TLA libre titrante

a/ Etude en fonction de la dilution

Prises d'essai de 0,5 à 2 ml pesées

Milieu réactionnel 25 ml de mélange benzène-dichloro-
éthane (DCE) à 60 % de benzène.

Résultats : fig. 3 et 4

ml (25°C)	HNO ₃ libre N
0,5011	0,1171
0,6975	0,1169
0,9007	0,1122
0,9727	0,1140
1,1687	0,1128
1,4631	0,1099
1,6440	0,1120
1,8518	0,1094
1,9140	0,1105

moyenne : 0,113

dispersion = \pm 0,004

b/ Etude à prises d'essai constantes

ml (25°C)	HNO ₃ libre N
1,9624	0,1111
1,9628	0,1111
1,9635	0,1113
1,9640	0,1113
1,9585	0,1108

moyenne : 0,1111

dispersion = \pm 0,0003

Ces deux séries de déterminations aboutissent à deux moyennes qui sont légèrement différentes ; dans la discussion nous établirons qu'elles sont statistiquement compatibles.

Autres solutions TLA-HNO₃-Th dosées

Solution A

TLA = 0,345 M

Th = 5,23 g/l (0,09 N)

gravimétrie

m.v.* = 0,7990 m/gl à 25°C

HNO₃ libre dosage référence

= 0,053 N

Solution D

TLA = 0,245 M

Th = 1,16 g/l (0,02 N)

gravimétrie

m.v. = 0,7868 g/ml à 25°C

HNO₃ libre dosage référence

= 0,029 N

ml (25°C) HNO₃ libre

1,7411 0,0563

1,8660 0,0553

1,7606 0,0557

1,7770 0,0554

moyenne : 0,0557

dispersion ± 0,0005

ml (25°C) HNO₃ libre

1,9811 0,0296

1,9985 0,0311

1,9975 0,0309

1,9966 0,0311

moyenne : 0,0308

dispersion ± 0,0007

* m.v. masse volumique

B/ SOLUTIONS TLA-HNO₃- Pu

Le complexe de nitrate de plutonium est plus dissocié que celui de thorium dans le milieu benzène-dichloréthane.

Le 1er point équivalent attribuable à la neutralisation de l'acide libre est seul pris en compte.

Solutions	Q	P	O
TLA m/l	0,275	0,318	0,317
Pu g/l	1,19	2,89	3,82
HNO ₃ libre N	0,074	0,056	0,044

dosage référence

a/ Etude en fonction de la dilution

Prise d'essai : 2 ml dans 18 à 50 ml de milieu réactionnel
potentiométrique - Fig. 5 : exemple de courbe

Résultats : Solution P

Volume diluant	HNO ₃ libre N
18	0,0560
25	0,0565
25	0,0565
50	0,0565
moyenne : 0,0564	
dispersion ± 0,0003	

Solution O

Moyenne des essais $\text{HNO}_3 = 0,0450 \text{ N}$

dispersion $\pm 0,0005 \text{ N}$

Solution Q

Moyenne des essais $\text{HNO}_3 = 0,0710 \text{ N}$

dispersion $\pm 0,0005 \text{ N}$

VII - DISCUSSION

Dans les principes généraux nous avons traité de la validité de la réaction acide libre-base TLA titrante.

Maintenant nous allons faire appel au calcul statistique [24] [25] afin de montrer que :

1° , dans la méthode 2 (TLA libre titrante) la variation d'un paramètre tel que la dilution conduit à des résultats moyens compatibles.

2° , les méthodes 1 (nitrate d'Al agent de réextraction) et 2 sont cohérentes entre elles.

La méthode statistique va nous permettre, en ce qui concerne les erreurs accidentelles, d'affecter aux moyennes obtenues expérimentalement, une valeur réelle de l'erreur avec une certaine probabilité.

Cette méthode est préférable au calcul d'erreur classique

où toutes les erreurs se cumulant, on arrive à une erreur maximum trop pessimiste.

En ce qui concerne l'erreur systématique de la méthode 2 considérée par rapport à la méthode 1 référence, les moyennes que nous avons obtenues expérimentalement étant identiques, il est bien évident que cette erreur est nulle.

a/ Conditions de validité de la méthode statistique

Pour être valables les calculs qui suivent supposent une distribution "normale" des résultats selon une courbe de Laplace-Gauss.

Nous postulons une telle distribution en nous appuyant sur la validité des réactions chimiques, le nombre d'échantillons disponibles ne nous permet pas d'en apporter la preuve.

b/ définition des paramètres statistiques

Les paramètres suivants seront utilisés =

- Probabilité = P

P = 0,05 l'erreur est de 5 % ; la loi est probable

P = 0,01 l'erreur est de 1 % ; la loi est très probable

- n résultats x donnent une moyenne arithmétique

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

- variance $v = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}$

- écart type $\sigma = \sqrt{v}$

- écart moyen $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

- intervalle de confiance à probabilité P

$$\bar{x} \pm \sigma_{mt}$$

- t = coefficient donné par la table de Fischer [25]

pour $N = n - 1$ degrés de liberté du système et

P probabilité donnée (le plus souvent)

$$P = 0,05$$

- erreur relative sur la valeur moyenne

$$100 \times \frac{\sigma_{mt}}{\bar{x}}$$

c/ Calculs statistiques

1° , influence d'un facteur : la dilution de deux séries de mesures méthode 2 (TLA libre titrante)

Série de résultats à dilution variable

1 N° du dosage	2 Normalité acide α_a	3 $10^4 \times \alpha_a$	4 $(\alpha_a - \bar{\alpha}_a)$		5 $(\alpha_a - \bar{\alpha}_a)^2$
			+	-	
1	0,1171	1171	43		1849
2	0,1169	1169	41		1681
3	0,1122	1122		6	36
4	0,1140	1140	12		144
5	0,1128	1128		0	0
6	0,1099	1099		29	841
7	0,1120	1120		8	64
8	0,1094	1094		34	1156
9	0,1105	1105		23	529
Σ	1,0148				6300
$\bar{\alpha}_a$	0,1128	1128			

$$V_a = \frac{(\alpha_a - \bar{\alpha}_a)^2}{n_a - 1} = \frac{6300}{8} = 786$$

$$\sigma_a = \pm \sqrt{786} = \pm 28$$

en ramenant aux unités initiales :

$$V_a = 7,9 \cdot 10^{-6}$$

$$\sigma_a = \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma_{am} = \frac{\sigma_a}{\sqrt{n_a}} = \pm 1 \cdot 10^{-3}$$

La table de Fischer donne pour $P = 0,05$ et $N_a = n_a - 1 = 8$

$$t = 2,306$$

La valeur moyenne vraie à 95 % de chances de se trouver dans les limites :

$$\bar{x}_a \pm \sigma_{am} t = 0,1128 \pm 2,3 \cdot 10^{-3}$$

$$0,111 < x < 0,115$$

Ce qui conduit à une erreur relative de

$$100 \cdot \frac{\sigma_{mvt}}{\bar{x}_a} = \pm 2 \%$$

(à comparer avec l'erreur relative calculée ordinairement $\pm 3,5 \%$)

Série de résultats à dilution constante

1	2	3	4	5
N° du dosage	Normalité acide α_b	$10^4 \times \alpha_b$	$(\alpha_b - \bar{\alpha}_b)$	$(\alpha_b - \bar{\alpha}_b)^2$
			+ -	
1	0,1111	1111	0	
2	0,1111	1111	0	
3	0,1108	1108		3
4	0,1119	1113	2	4
5	0,1113	1113	2	4
Σ	0,5556			17
$\bar{\alpha}_b$	0,1111	1111		

$$V_b = 4,3 \cdot 10^{-8}$$

$$\sigma_b = \pm 2,1 \cdot 10^{-4}$$

La table de Fischer donne pour $P = 0,05$ et $N = 4$: $t = 2,776$

$$\sigma_{bm} = \pm 1 \cdot 10^{-4}$$

La valeur moyenne vraie (à 95 %) est :

$$\alpha_b \pm \sigma_{bm} \cdot t = 0,1111 \pm 3 \cdot 10^{-4}$$

et l'erreur relative

$$100 \cdot \frac{\sigma_{bmt}}{\bar{x}_b} = \pm 0,2 \%$$

- Comparaison des deux séries de résultats : test t

$$\text{Variance du système } V_t = \frac{\sum [(x_a - \bar{x}_a)^2 + (x_b - \bar{x}_b)^2]}{(n_a - 1) + (n_b - 1)}$$

$$V_t = 5,3 \cdot 10^{-6}$$

Différence entre les résultats moyens :

$$d = (\bar{x}_a - \bar{x}_b) = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

Ecart type de la différence

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{V_t}{n_a} + \frac{V_t}{n_b}} = 1,28 \cdot 10^{-3}$$

$$t_{\text{exp.}} = \frac{d}{\sigma_d} = 1,33$$

La Table de Fischer donne pour $P = 0,05$ et $N = (n_a - 1) + (n_b - 1) = 12$

$$t = 2,179$$

du fait que $t_{\text{exp}} < t$

On doit considérer que les deux séries de résultats se recoupent avec une probabilité supérieure à 5 % ce qui est suffisant pour admettre leur compatibilité.

- Comparaison des méthodes 1 et 2

a/ méthode utilisant le nitrate d'Al comme agent de réextraction de l'acidité libre

b/ méthode directe de dosage à la TLA base libre titrante.

Série des résultats méthode 1

1	2	3	4	5	
N° du dosage	Normalité acide x_1	$10^4 \times x_1$	$(x_1 - \bar{x}_1)$		$(x_1 - \bar{x}_1)^2$
			+	-	
1	0,1125	1125		1	1
2	0,1071	1071		55	3025
3	0,1233	1233	107		11449
4	0,1157	1157	31		961
5	0,1206	1206	80		6400
6	0,1122	1122		4	16
7	0,1137	1137	11		121
8	0,1097	1097		29	841
9	0,1085	1085		41	1681
10	0,1106	1106		20	400
11	0,1169	1169	43		1849

1 N° du dosage	2 Normalité acide x_1	3 $10^4 \times x_1$	4 $(x_1 - \bar{x}_1)$	5 $(x_1 - \bar{x}_1)^2$
12	0,1153	1153	27	729
13	0,1074	1074	52	2704
14	0,1084	1084	42	1764
15	0,1077	1077	49	2401
Σ	1,6896			34342
\bar{x}_1	0,1126	1126		

$$V_1 = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\sigma_1 = \pm 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma_m = \pm 1,3 \cdot 10^{-3}$$

On peut prendre $\bar{x}_1 = 0,113$. La différence avec 0,1126 étant inférieure au dixième de l'écart type.

La table de Fischer donne pour $P = 0,05$ et $N = 14$

$$t = 2,145$$

Toute mesure a 95 % de chances de se trouver dans les limites :

$$\bar{x}_1 \pm \sigma_1 t = 0,113 \pm 1 \cdot 10^{-2}$$

$$0,103 < x < 0,123$$

Ceci nous conduit à éliminer le résultat n° 3 (0,1233)
comme aberrant.

On calcule à nouveau les paramètres statistiques l'élimi-
nation étant faite.

$$\bar{x}_1 = 0,1119$$

$$(x_1 - \bar{x}_1) = 21565$$

$$V_1 = 1,66 \cdot 10^{-5}$$

$$\sigma_1 = \pm 4,1 \cdot 10^{-3}$$

Série des résultats méthode 2

1 n° du dosage	2 Normalité acide α_2	3 $10^4 \times \alpha_2$	4 ($\alpha_2 - \bar{\alpha}_2$)		5 ($\alpha_2 - \bar{\alpha}_2$) ²
			+	-	
1	0,1171	1171	49		2401
2	0,1169	1169	47		2209
3	0,1122	1122		0	0
4	0,1140	1140	18		324
5	0,1128	1128	6		36
6	0,1099	1099		23	529
7	0,1120	1120		2	4
8	0,1094	1094		28	784
9	0,1105	1105		17	289
10	0,1111	1111		11	121
11	0,1111	1111		11	121
12	0,1108	1108		14	196
13	0,1113	1113		9	81
14	0,1113	1113		9	81
Σ	1,5704				7176
$\bar{\alpha}_2$	0,1122	1122			

$$v_2 = 5,52 \cdot 10^{-6}$$

$$\sigma_2 = \pm 2,4 \cdot 10^{-3}$$

Test t :

$$v_t = \frac{\sum [(x_1 - \bar{x}_1)^2 + (x_2 - \bar{x}_2)^2]}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)} = 1105 \cdot 10^{-8}$$

$$d = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) = 3 \cdot 10^{-4}$$

$$\sigma_d = \sqrt{v_t \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} = 12,6 \cdot 10^{-4}$$

$$t_{\text{exp}} = \frac{d}{\sigma_d} = 0,238$$

La table de Fischer donne pour $P = 0,05$ et $N = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) = 26$

$$t = 2,056$$

Comme $t_{\text{exp}} < t$

Les 2 méthodes se recoupent avec une probabilité supérieure à 5 %. En poussant plus loin l'examen on a pour $t = 0,238$ une probabilité $P = 0,81$ c'est-à-dire 81 % de chances pour que les deux méthodes soient compatibles..

- Test F

On calcule $F_{\text{exp}} = \frac{v_1}{v_2}$ (par convention on fait $F > 1$)

$$\text{Soit } F_{\text{exp}} = \frac{16,6 \cdot 10^{-6}}{5,52 \cdot 10^{-6}} = 3$$

On se reporte à la table de SNEDECOR [25] on obtient pour $P = 0,05$

$n_1 = 13$ $n_2 = 13$ une valeur de $F = 2,57$

comme $F_{\text{exp}} > F$ la différence est significative et V_2 étant inférieur à V_1 on en conclut que la méthode 2 à la TLA base libre titrante peut être considérée comme la plus précise.

VIII - CONCLUSIONS

La méthode présentée a atteint son but pratique initial : procurer aux analystes un dosage simple sur et précis de l'acidité nitrique libre du solvant TLA.

L'étude de la stabilité des complexes organo-métalliques en milieu peu dissociant peut permettre d'évaluer la force des liaisons chimiques base amine-acide complexe dans des milieux proches de ceux qui sont utilisés dans les extractions des métaux lourds.

Manuscrit reçu le 5 février 1965

IX - BIBLIOGRAPHIE

- [1] - BATHELLIER et Coll.
Rapport CEA R/2594
- [2] - AHRLAND S.
Acta Chem. Scand.
1960, 14 (9) 2035-2045
- [3] - DIJDARZ I. - OBRENOVIC I.D.
Anal. Chim. Acta
1959, 21 (6) 560-567
- [4] - RODDEN C.
Analytical Chemistry of the Manhattan Project
Mc Graw Hill
N.Y. 1950 - p 214
- [5] - SMITH M.
H 14 603 (1957)
- [6] - MARSHALL J. - BAR-NUM A.
Anal. Chim. Acta.
1963, 29 (1) 22-26
- [7] - PFLUG J.L. - NUMER F.J.
Anal. Chim. Acta
1960, 23 (4) 362-367
- [8] - GOLDSTEIN G.
CF 59.12.32
- [9] - PROPST R.C.
D.P. 76 (1956)
- [10] - MENIS O. - MANNING D.L. - GOLDSTEIN G.
ORNL 2178 (1956)
- [11] - SEMIAVINE M.N. - TRUDY KOMICS
Anal. Khim.
1956, 7 (10) 246-271

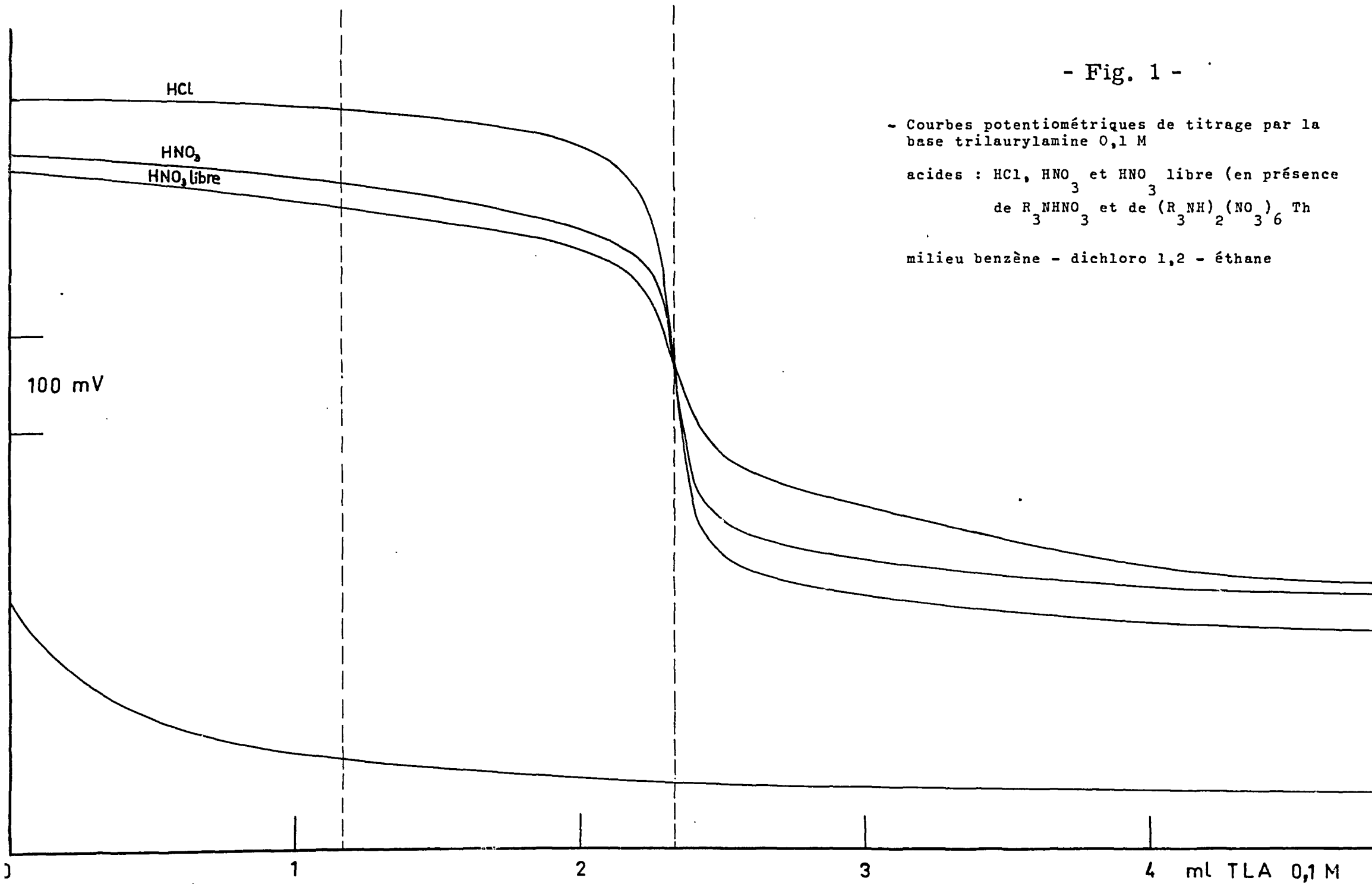
- [12] - MENIS O.
CF 59 - 5.72
- [13] - MILLER F.J. - THOMASON P.F.
Anal. Chem. (USA)
1959 - 31 - 1498-1500
- [14] - GOLDSTEIN F.
Anal. Chemistry (USA)
1961, 23 (2) 266
- [15] - MIKHAILOV V.M.
Zh. Anal. Khim. SSSR
1961, 16,4, 458-461
- [16] - ERBEN T. et Coll.
Np 13271 (ETR 136) 1962
- [17] - CHESNE A. - KOEHLI G.
TID 7655 - p 451-64
- [18] - CHARLOT F. - TREMILLON B.
"Les réactions chimiques dans les solvants et les
sels fondus"
Gauthier-Villars 1963
p. 93
- [19] - p. 96
- [20] - p. 99
- [21] - P. 308
- [22] - NEWMAN L.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1963, 25, 304
- [23] - NEWMAN L. - KLOTZ P.
J. Phys. Chem.
1963, 67 (2) 205-209
- [24] - CHARLOT G.
"Les méthodes de la chimie analytique"
Masson 1961 - p. 201
- [25] - LACROIX Y.
Analyse chimique interprétation des résultats par
le calcul statistique
Masson 1962

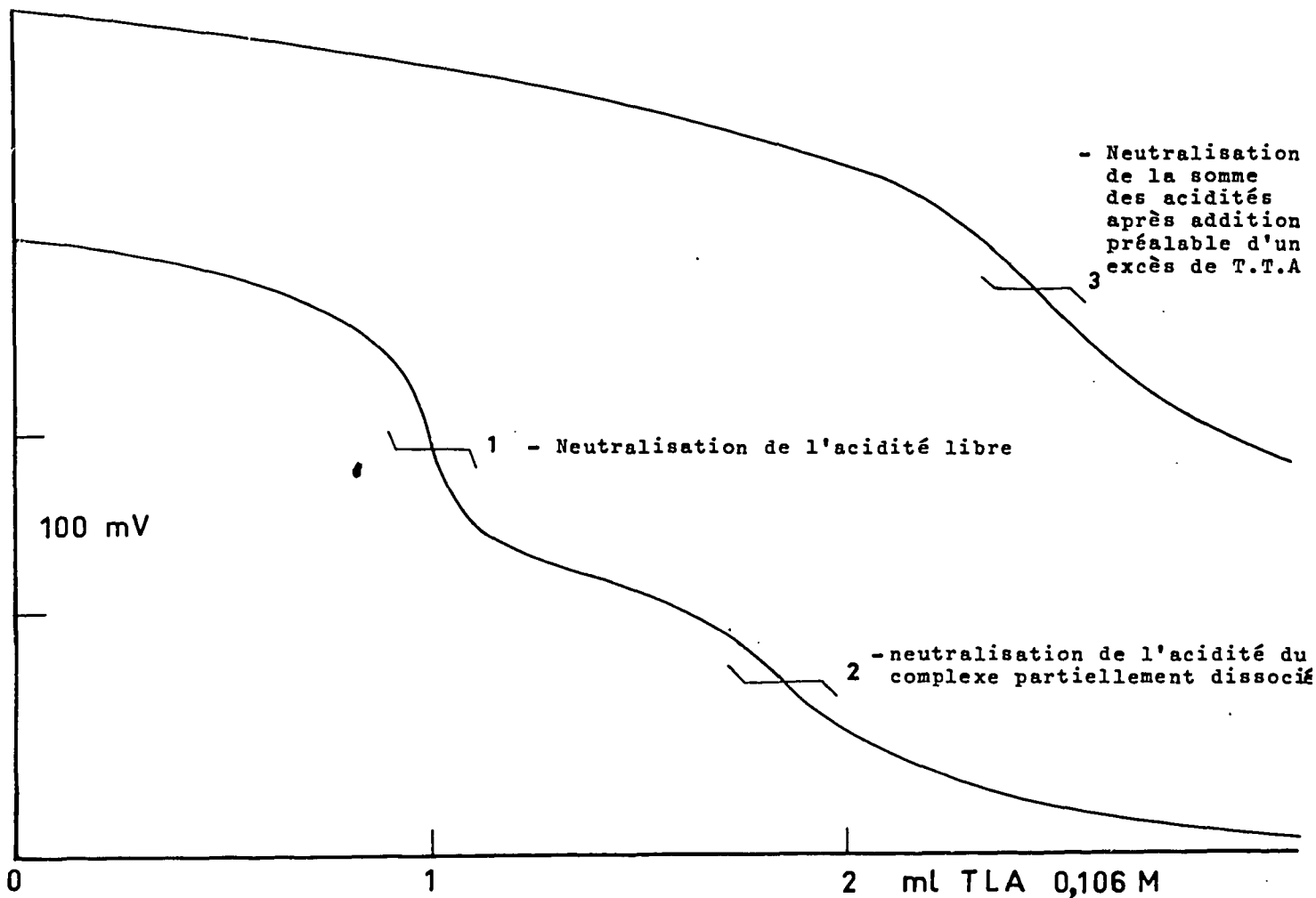
- Fig. 1 -

- Courbes potentiométriques de titrage par la base trilaurylamine 0,1 M

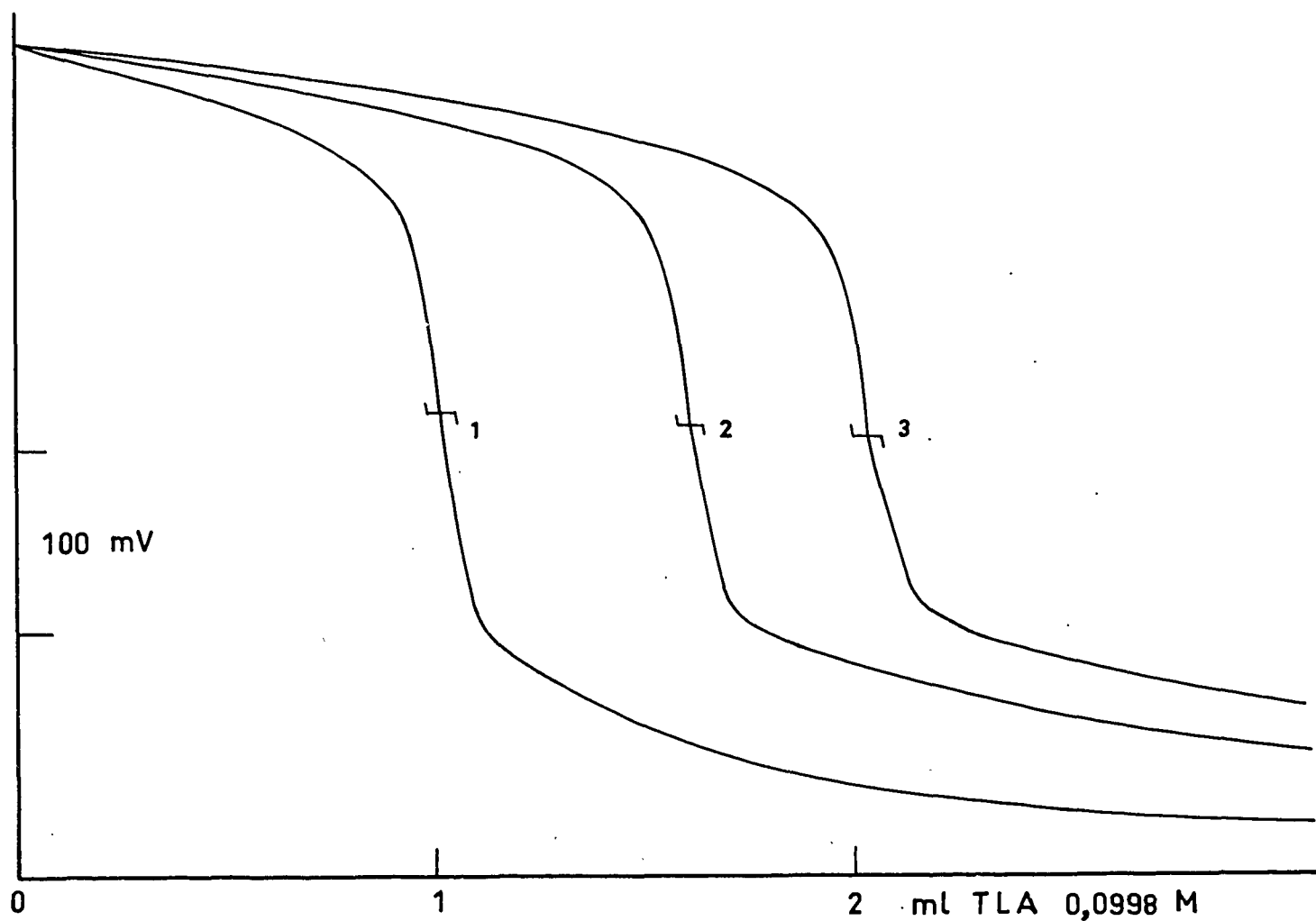
acides : HCl, HNO₃ et HNO₃ libre (en présence de R₃NHNO₃ et de (R₃NH)₂(NO₃)₆ Th

milieu benzène - dichloro 1,2 - éthane



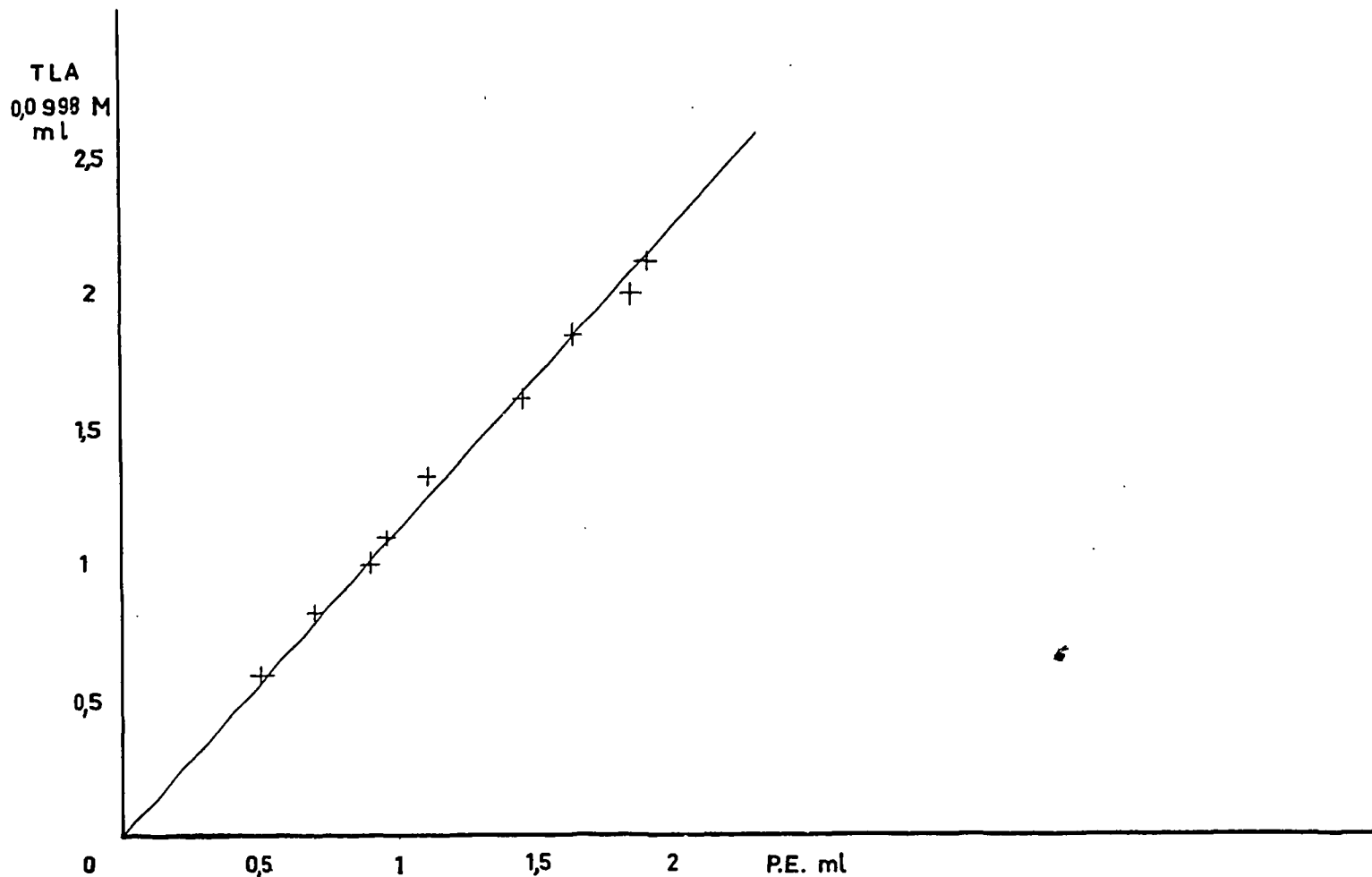


- Fig. 2 - Détermination de l'acidité libre dans les solutions organiques contenant $\text{TLA} \text{HNO}_3$, $\text{Pu} (\text{NO}_3)_4$, HNO_3

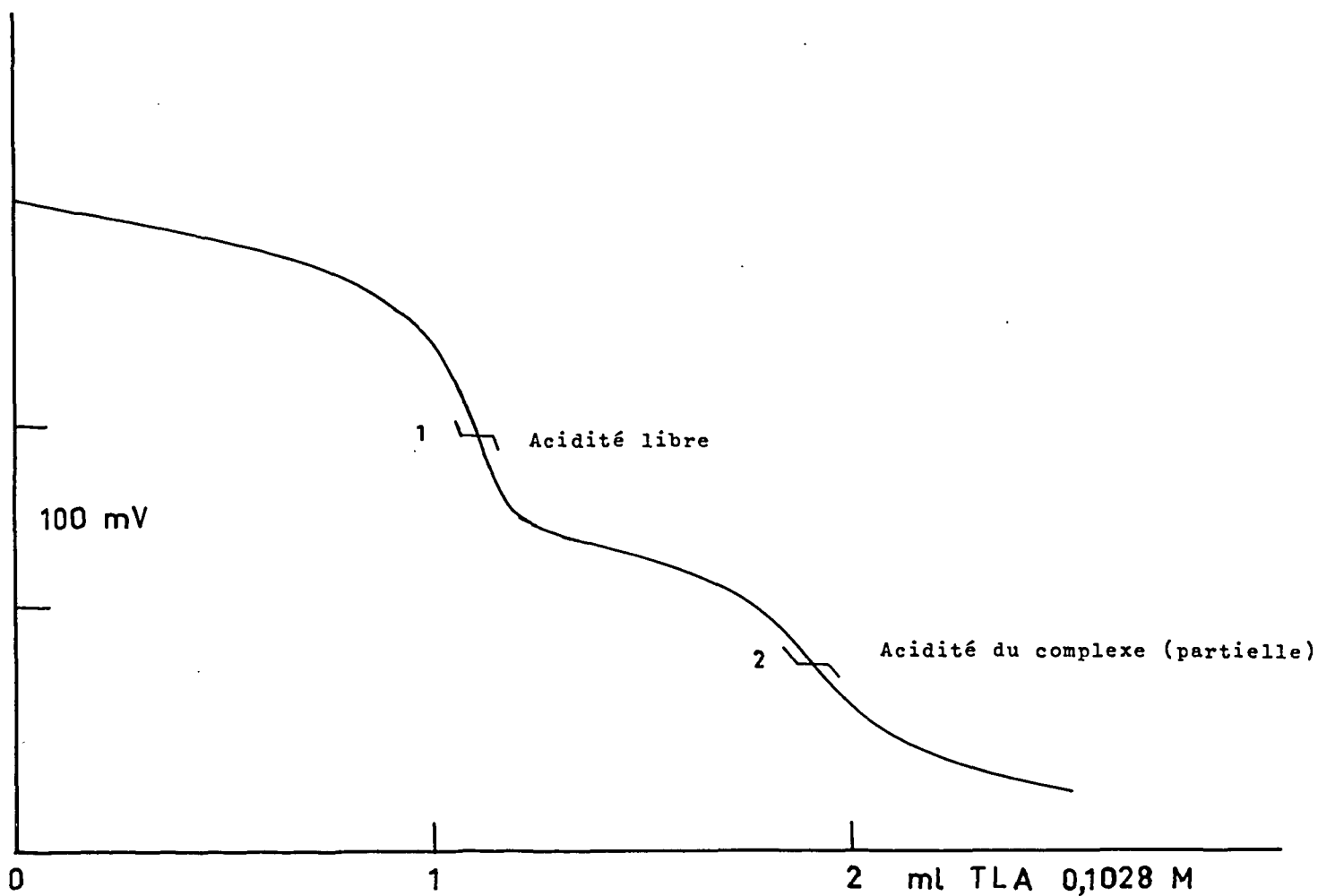


- Fig. 3 - Détermination de l'acidité libre dans les solutions organiques contenant : $\text{TLA} \text{HNO}_3$, $\text{Th} (\text{NO}_3)_4$, HNO_3 .

Prises d'essai croissantes : 1 : 0,9007 ml - 2 : 1,4631 ml - : 1,8518ml



- Fig. 4 - Détermination de l'acidité libre dans les solutions organiques contenant : TLAHNO_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, HNO_3
Volumes de titrant consommés en fonction de la prise d'essai.



- Fig. 5 - Courbe potentiométrique de neutralisation d'une solution organique contenant TLAHNO_3 , $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, HNO_3

FIN