

PRÉSIDENCE DU CONSEIL

H

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

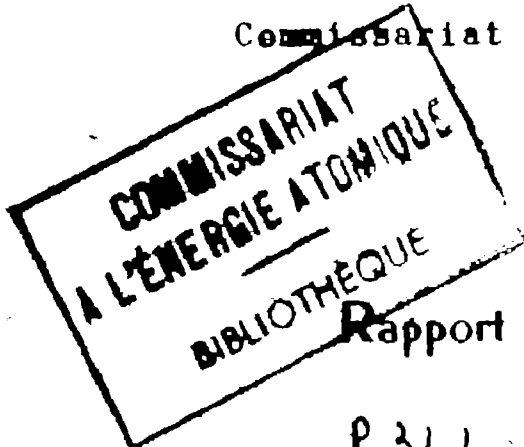
**DOSAGE DE TRACES DE BORE
DANS LE GRAPHITE,
L'URANIUM ET L'OXYDE DE BERYLLIUM**

J. COURSIER,

Ecole Nationale Supérieure de Physique
et Chimie Industrielles,

J. HURE et R. PLATZER

Commissariat à l'Énergie Atomique



Rapport C.E.A. n° 404

P. 346 (séance 16 8)

1955

Rapport C.E.A. n° 404

DOSAGE DE TRACES DE BORE DANS LE GRAPHITE, L'URANIUM
ET L'OXYDE DE BERYLLIUM

par

J. COURSIER

Ecole Nationale Supérieure de Physique
et Chimie Industrielles.

J. HURE et R. PLATZER

Département de Métallurgie et Chimie Appliquée.

Communication du C.E.A. à la Conférence de Genève.

- Août 1955 -

DOSAGE DE TRACES DE BORE DANS LE GRAPHITE, L'URANIUM
ET L'OXYDE DE BERYLLIUM.

par MM. J. Coursier^(*), J. Huré^(**) et R. Platzner^(***).

Le problème du dosage du bore dans les matériaux servant à la construction de réacteurs nucléaires se pose de la façon suivante : déterminer à environ 0,1 ppm près des quantités de bore de l'ordre de quelques dixièmes de ppm.

Parmi les méthodes de dosage ayant la sensibilité désirée, nous avons choisi, à cause de l'absence d'interférence des ions fluorhydriques et pour des facilités de manipulation, la colorimétrie à la curcumine proposée par T. Philipson (1).

Pour atteindre les teneurs indiquées, il est nécessaire, pour les cas envisagés, d'effectuer une séparation préalable du bore et des matériaux de base.

Nous avons cherché à remplacer la méthode classique de séparation par distillation de l'ester méthylborique, qui est d'une part longue et délicate et, d'autre part, incertaine pour la séparation de faibles traces de bore.

Nous proposons, dans le cas du dosage de bore dans l'uranium et l'oxyde de béryllium, une séparation par extraction du fluoroborate de tétraphénylarsonium (2) et dans le cas du graphite, une séparation par utilisation d'une résine échangeuse de cations. La séparation par résine échangeuse d'ions a déjà été mentionnée (3)-(4) pour d'autres applications et pour des quantités de bore de plusieurs milligrammes.

(*) Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale Supérieure de Physique et Chimie Industrielles.

(**) Chef de Section au Département de Métallurgie et Chimie Appliquée du C.E.A.

(***) Département de Métallurgie et Chimie Appliquée du C.E.A.

I - DOSAGE DU BORE DANS L'OXYDE DE BERYLLIUM ET DANS L'URANIUM -

On sait que la plupart des anions de formule générale AB_4^- donnent avec les cations tétraphénylphosphonium, -arsonium et -stibonium des composés peu solubles dans l'eau, mais solubles dans le chloroforme. Nous avons pensé qu'il serait possible, en extrayant le fluoborate de tétraphénylarsonium, de séparer les traces de bore contenues dans l'oxyde de béryllium et dans l'uranium métallique.

Nous avons d'abord cherché quelles sont les meilleures conditions de formation de l'ion BF_4^- en solution aqueuse (influences du pH, de la concentration totale en fluorure, et cinétique) et d'extraction du fluoborate de tétraphénylarsonium (temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, influence de la concentration du chlorure de tétraphénylarsonium et du nombre d'extractions successives). Cette étude a fait l'objet d'un mémoire à paraître dans "Analytica Chimica Acta".

I - 1) Dosage du bore dans l'oxyde de béryllium.

Nous avons effectué un certain nombre d'essais pour mettre au point le dosage de 0,1 ppm de bore dans un échantillon d'oxyde de béryllium, dont nous résumons l'essentiel :

Quelle que soit la quantité de bore, après extraction, l'écart maximal observé lors des déterminations spectrophotométriques est de 0,01 unité de densité optique, ce qui correspond à 0,02 μ g de bore. Pour que 0,02 μ g corresponde à 0,1 ppm, il faut effectuer le dosage sur un échantillon de 200 mg d'oxyde de béryllium.

Les oxydes de béryllium calcinés et frittés sont attaqués par une solution de bifluorure d'ammonium 7,5 M. On peut dissoudre au maximum 55 à 60 mg d'oxyde de béryllium par ml du mélange tampon. Pour 200 mg, il faut donc utiliser 4 ml de solution.

Le rendement global de la formation de l'ion BF_4^- en solution aqueuse et de l'extraction du fluoborate de tétraphénylarsonium augmente avec la concentration totale du fluorure en solution aqueuse jusqu'à une concentration égale à 2,5 M. Au-delà, la quantité de bore retrouvée dans le chloroforme diminue. Il faut donc diluer les 4 ml de bifluorure d'ammonium 7,5 M à 15 ml, de façon à avoir une solution finale 2 M.

De plus, pour des concentrations supérieures de fluorure, le rendement global n'est pas le même en l'absence ou en présence d'oxyde de béryllium, ce qui empêche tout étalonnage vis-à-vis des essais à blanc.

Après extraction, la phase organique est amenée à sec. Le résidu est repris par de l'acide trichloracétique et une solution alcoolique de curcumine, puis séché à l'étuve. Après séchage, on ob-

tient de fines aiguilles cristallines de trichloracétate de sodium, mais lorsque la quantité de chlorure de tétraphénylarsonium est trop importante, il se forme, au lieu de cristaux, une laque difficile à sécher et souvent carbonisée. Afin de diminuer la quantité finale de réactif, nous avons effectué des extractions à l'aide de 5, 10 et 15 ml de solvant contenant des quantités variables de chlorure de tétraphénylarsonium. L'extrait est ensuite lavé avec différents volumes d'eau distillée. Seules, les extractions effectuées avec 15 ml ont donné des résultats satisfaisants (80 à 85 % de rendement) pour une concentration initiale du réactif égale à 10^{-2} M, l'extrait étant lavé deux fois avec 15 ml d'eau distillée.

Afin de vérifier que les impuretés susceptibles d'être contenues dans les échantillons d'oxyde de béryllium ne sont pas extraites ou ne perturbent pas le dosage ultérieur, nous avons effectué des essais avec et sans oxyde de béryllium en ajoutant à la solution initiale les éléments suivants aux teneurs indiquées (ppm) :

Li ...	100	Mn(II) ...	20	Si	1000
Na ...	100	Ni(II) ...	20	Al	1000
K ...	100	Cd(II) ...	20	Fe(III)....	500
Ca ...	100	Cu(II) ...	100	P(PO_4^3)....	100
Mg ...	1000				

Aucune différence, à la précision des mesures près, n'a été constatée entre les essais effectués avec et sans les ions précédemment mentionnés.

Nous proposons le mode opératoire suivant :

Mise en solution de l'oxyde de béryllium -

Peser 200 mg d'oxyde de béryllium dans un flacon de 60 ml en polyéthylène. Ajouter 5,7 g de bifluorure d'ammonium 7,5 M. Mettre au bain-marie à 70°C jusqu'à dissolution totale. Ajouter 10 ml d'eau distillée, puis 1 ml d'eau distillée ou d'une solution contenant une quantité connue de borax. Abandonner la solution pendant au moins 18 heures.

Extraction du fluoborate de tétraphénylarsonium -

A la solution précédente, ajouter 15 ml de la solution chloroformique de chlorure de tétraphénylarsonium et agiter mécaniquement pendant 30 minutes. Centrifuger. Retirer totalement la solution aqueuse avec une pipette en polythène.

Lavage de la solution chloroformique -

Ajouter 15 ml d'eau distillée et les retirer. Ajouter à nouveau 15 ml d'eau distillée, agiter énergiquement 10 à 20 secondes (ne pas dépasser 20 secondes). Centrifuger et retirer la

solution aqueuse. Ce dernier lavage est répété une deuxième fois. Transvaser la solution chloroformique dans une capsule de platine.

Dosage du bore -

Ajouter 15 gouttes de soude 0,1 N et une goutte de phtaléine à la phase organique. Amener à sec en plaçant la capsule sous une rampe chauffante constituée par un tube de silice de 40 cm de long à l'intérieur duquel est placée une résistance chauffante (puissance consommée environ 900 W).

Le résidu solide est repris par 1 ml d'acide trichloracétique N. Attendre 10 minutes. Ajouter 1 ml d'alcool à 95 %. Mélanger et dissoudre, puis ajouter 1 ml de solution de curcumine. Mettre à l'étuve à $105 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant 60 ± 3 minutes. Reprendre le résidu par l'alcool, amener à 25 ml et effectuer la colorimétrie dans une cuve de 1 cm à 5400 Å.

Réactifs -

- Bifluorure d'ammonium 7,5 M (427,5 g/l). Il est recommandé d'utiliser du bifluorure d'ammonium provenant de flacons parfaitement paraffinés, afin de ne pas obtenir des essais à blanc trop élevés.
- Borax à 200 mg de bore par litre (1,76 g/l). La solution est préparée par pesée exacte et diluée 200 fois.
- Acide trichloracétique N (163 g/l).
- Soude 0,1 N (4 g/l). Il est recommandé de prendre des pastilles de soude situées au milieu d'un flacon neuf.
- Chlorure de tétraphénylarsonium 0,01 N (4,18 g/l) dans le chloroforme RP.
- Curcumine à 0,125 % dans l'alcool.

Caractéristiques -

Indépendamment de la quantité initiale de bore, les valeurs des densités optiques lues sont dispersées de 0,01 unité de densité optique autour de la valeur moyenne, ce qui correspond à 0,1 ppm de bore pour 200 mg d'oxyde de béryllium.

Dans 20 % des essais, le mélange séché à l'étuve ne se redissout pas dans l'alcool ou donne des indications erronées.

Le rendement global de la manipulation est de 85 %, c'est à dire que l'on ne retrouve que 85 % du bore initialement introduit. Ce résultat est valable quelle que soit la quantité de bore en présence ou en l'absence d'oxyde de béryllium.

Pour effectuer un dosage, il est préférable d'ajouter à certains échantillons des quantités connues de borax (cf. "mise en solution de l'oxyde de béryllium") et de tracer la droite représentant la variation de la densité optique en fonction de la quantité de bore ajoutée. Cette droite doit être parallèle à celle obtenue, dans les mêmes conditions, en l'absence d'oxyde de béryllium.

Un chimiste peut effectuer au maximum douze essais par jour. Nous recommandons, pour un dosage, de faire deux essais avec l'oxyde de béryllium seul, deux essais en ajoutant 0,25 µg de bore et deux essais avec 0,5 µg.

Dans ces conditions, il est possible de déceler 0,05 ppm de bore.

I - 2) Dosage du bore dans l'uranium.

L'attaque de l'uranium par le bifluorure d'ammonium ou l'acide fluorhydrique, même en présence d'oxydants, conduit au fluorure UF_4 . Par contre l'uranium est oxydé jusqu'aux degrés d'oxydation⁴ III et IV par l'acide chlorhydrique, puis en U(VI) par l'eau oxygénée. Nous proposons le mode opératoire suivant pour la mise en solution de l'uranium et la préparation de la solution à extraire :

Peser 200 mg d'uranium dans un flacon de 60 ml en polythène. Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique 4 N. Ne pas boucher le flacon hermétiquement. Une fois l'attaque terminée (environ 30 minutes), ajouter 1 ml d'eau oxygénée à 15 volumes. Ajouter alors 10 ml d'eau distillée, puis 1 ml d'eau distillée ou d'une solution contenant une quantité connue de bore. Enfin, ajouter 2,8 g d'une solution de bifluorure d'ammonium 7,5 M. Abandonner la solution pendant au moins 18 heures.

Pour l'extraction et le dosage du bore, le mode opératoire est le même que dans le cas de l'oxyde de béryllium.

Les essais à blanc (sans uranium) sont effectués en présence d'acide chlorhydrique et d'eau oxygénée.

Les caractéristiques sont les mêmes que dans le cas des oxydes de béryllium.

II - DOSAGE DU BORE DANS LES GRAPHITES -

Les graphites sont grillés en présence d'oxyde de calcium pour retenir le bore sous forme de borate de calcium. La teneur en cendres de ces graphites étant très faible, le problème de la séparation du bore se ramène à celui de la séparation bore-calcium.

Le contact de la solution provenant de la reprise du résidu de grillage avec une résine échangeuse de cations peut réaliser cette séparation en donnant essentiellement le sel de calcium de la résine d'une part, et une solution contenant l'acide borique et, éventuellement, l'acide ayant servi à la solubilisation du résidu du grillage d'autre part.

Pour réaliser ce contact, deux méthodes ont été étudiées : le passage de la solution sur une colonne de résine fixe et le mélange en pot de la résine et de la solution.

Grillage des graphites : le grillage de la prise d'essai (1,00 g) se fait en présence de 60 mg d'oxyde de calcium introduits sous forme d'une solution de chaux-saccharose (5 ml). La durée du grillage est de une à deux heures au four électrique à $825^{\circ} \pm 25^{\circ}\text{C}$. Un léger courant d'oxygène permet la combustion totale du graphite.

Résine échangeuse d'ions : On utilise une résine synthétique nucléo-sulfonique, l'amberlite IR 120, de pureté analytique, sous sa forme acide, soigneusement débarrassée des fines. Elle a une capacité totale d'échange d'environ 5 milliéquivalents-grammes de cation par gramme de résine sèche.

La capacité pratique dépend entre autres facteurs : de la granulométrie, du temps de contact de la résine et de la solution, du contact entre la résine et la solution. Pour tenir compte de ces facteurs, nous avons pris une marge de sécurité en divisant la valeur de la capacité théorique par un facteur compris entre 3 et 5.

L'utilisation de la résine comprend trois opérations principales :

- Echange des cations de la solution contre des ions H^+ .
- Rinçage de la résine pour recueillir la totalité des acides libérés.
- Régénération de la résine.

II - 1) Utilisation de la résine en colonne.

pas Les colonnes utilisées sont en silice (ou en verre ne contenant/de bore - ou en matière plastique). Elles mesurent environ 20 cm de haut, 1 cm de diamètre et contiennent 10 g de résine. La vitesse d'écoulement est de 1,5 à 2 ml par minute.

Elles permettent le passage successif d'au moins quatre échantillons à analyser sans nécessiter la régénération de la résine.

Passage de la solution sur la résine -

Le résidu du grillage est repris par 2 ml de solution d'acide chlorhydrique 1,1 N, ce qui correspond à un léger excès (environ 3 %).

La solution de chlorure de calcium est transvasée sur la colonne de résine. Après passage, on rince cette dernière avec 50 à 60 ml d'eau distillée, avec la même vitesse d'écoulement (1,5 à 2 ml par minute). On recueille la solution en capsule de platine.

Neutralisation de la solution -

On effectue pendant 15 minutes un barbotage d'azote bulle à bulle pour éliminer le gaz carbonique dissous qui rend difficile la neutralisation exacte de la solution. Celle-ci se fait en présence de phtaléine du phénol par 2 ml de soude 1,0 N et quelques gouttes de soude 0,1 N. On ajoute très exactement 15 gouttes de soude 0,1 N.

Evaporation -

Elle se fait sous épiradiateur en silice (900 à 1000 W). En fin d'évaporation, la solution devient saturée en chlorure de sodium qui se dépose.

Il est essentiel d'étaler le sel sur les bords de la capsule pour rendre la colorimétrie possible : on réalise cette opération en faisant tourner la capsule sur elle-même en dehors de l'épiradiateur au moment où la solution commence à être saturée. La solution, en se refroidissant, laisse un dépôt régulier et peu épais sur la surface de la capsule.

Le résidu sec est alors prêt pour la colorimétrie à la curcumine suivant la technique décrite au chapitre précédent : I - 1), page 4.

La présence de chlorure de sodium (2 g) ne gêne pas, mais nécessite la filtration de la solution alcoolique avant la colorimétrie.

Régénération -

Elle se fait lorsque la résine est saturée de calcium. On fait passer 100 ml d'acide chlorhydrique 3 N et on rince à l'eau distillée (environ 100 ml) jusqu'à élimination complète des ions chlore (vérification au nitrate d'argent). La vitesse d'écoulement est de 2 ml par minute.

Durée des opérations -

La durée totale de la séparation est d'environ deux heures et demie. Un opérateur peut surveiller sans difficulté six colonnes simultanément.

Réactifs -

- Acide chlorhydrique : (solution titrée à 1,1 N
 (solution environ 3 N
- Soude : (solution titrée à 1,0 N
 (solution titrée à 0,1 N
- Eau distillée.
- Phtaléïne du phénol.
- Amberlite IR 120, qualité analytique, forme acide, sans fines.
- Azote.

Résultats expérimentaux -

(Remarque : la deuxième décimale n'est pas significative)

a) Blancs de colonne : on a fait passer une solution de chlorure de calcium sur quatre colonnes de résine. On a trouvé, en microgramme de bore :

Colonne 1 :	0,10	0,14	0,14	0,12	0,06
Colonne 2 :	0,08	0,13	0,08	0,14	0,08
Colonne 3 :	0,13	0,10	0,06	0,10	0,07
Colonne 4 :	0,13	0,10	0,14	0,13	0,07

b) Solutions contenant des quantités connues de bore : on a fait passer une solution de chlorure de calcium contenant des quantités connues de bore (en microgramme) :

(Bore mis :	0,26	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
(Bore trouvé :	0,33	0,37	0,55	0,63	0,54	0,52	0,50	1,04
(Bore mis :	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0
(Bore trouvé :	0,62	0,58	0,50	0,54	0,70	0,50	1,14	1,09
(Bore mis :	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
(Bore trouvé :	1,38	0,97	0,98	1,13	0,91	1,0	1,12	0,97

c) Dosage d'un graphite (Quantité de bore trouvée en microgramme) :

0,72	0,39	0,48	0,76	0,62	0,76	0,47	0,48
0,70	0,52	0,45	0,45	0,44	0,47	0,47	0,56

soit une valeur moyenne de $0,54 \pm 0,08$ ug.

II - 2) Utilisation de la résine en pot.

Le résidu de grillage est repris par quelques ml d'eau distillée. Environ 2 g de résine, sous forme acide, sont mis dans la capsule : l'expérience montre que la solubilité de l'hydroxyde et du carbonate de calcium dans l'eau est suffisante pour que tout le calcium soit fixé en moins d'une demi-heure. La solution ne contient pratiquement plus que de l'acide borique et de l'acide carbonique (qui est éliminé par barbotage d'azote).

Cette méthode présente sur la précédente les avantages suivants :

- Elle ne nécessite aucun matériel pour la séparation autre que le matériel courant du laboratoire : le nombre d'analyses effectuées ne dépend plus que du nombre d'opérateurs.
- Elle est moins longue, car on évite la préparation des colonnes, les transvasements et les rinçages.
- Elle est moins délicate, car l'absence de chlorure de sodium élimine la surveillance de l'évaporation et la filtration de la solution alcoolique avant la colorimétrie.
- Enfin, la régénération peut porter sur des quantités importantes de résine à la fois.

Pot de résine -

Le résidu du grillage est soigneusement dispersé dans quelques ml d'eau distillée, à l'aide d'un agitateur. On ajoute alors environ 2 g de résine essorée et on agite de temps en temps jusqu'à complète disparition des dernières traces de chaux.

Rinçage -

La séparation résine-solution se fait, soit par filtration (papier-filtre sans bore - ou fritté en silice), soit plus simplement par décantation (la résine doit alors être très soigneusement débarrassée des fines). On rince la résine par environ 50 ml d'eau distillée, par petites portions.

Neutralisation et évaporation -

On élimine le gaz carbonique par barbotage d'azote (bulle à bulle - 15 minutes) et on neutralise la solution en présence de phthaléine par 1 à 3 gouttes de soude 0,1 N (un nombre supérieur de gouttes indique une élimination incomplète du gaz carbonique). On ajoute l'excès de 15 gouttes de soude 0,1 N et on évapore la solution sous épiradiateur. Le résidu sec est alors prêt pour la colorimétrie à la curcumine suivant la technique décrite au chapitre précédent : I - 1), page 4.

Régénération -

Elle se fait par de l'acide chlorhydrique 3 N et rinçage à l'eau distillée jusqu'à complète élimination des ions chlore (vérification au nitrate d'argent).

Durée -

La durée totale de la séparation est d'environ 2 heures. Un opérateur peut mener de six à dix dosages simultanément.

Réactifs -

- Acide chlorhydrique : solution environ 3 N
- Soude : solution titrée à 0,1 N
- Eau distillée.
- Phtaléïne du phénol.
- Amberlite IR 120, qualité analytique, forme acide, sans fines.
- Azote.

Résultats expérimentaux -

(Remarque : la deuxième décimale n'est pas significative)

a) Blancs de résine : les 2 grammes de résine sont laissés en contact avec de l'eau distillée dans laquelle on dose le bore. On a trouvé (en microgramme) :

0,09 0,08 0,05 0,03 0,07 0,1 0,8 1,1

b) Solution contenant des quantités de bore connues : on a grillé au four, à 825°C, 60 mg d'oxyde de calcium (introduits sous forme d'une solution de chaux-saccharose) avec des quantités connues de bore. On a trouvé, en microgramme, les blancs d'oxyde de calcium (0,10 µg) et de résine étant déduits :

{ Bore mis	:	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0
{ Bore trouvé	:	0,47	0,45	0,50	0,97	0,81	0,91

{ Bore mis	:	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
{ Bore trouvé	:	0,93	0,98	1,0	1,04	0,96	1,03	1,06

c) Dosage de trois graphites (Quantité de bore trouvée en microgramme) :

Graphite n° 1 :	0,35	0,32	0,35	0,5	0,5		
Graphite n° 2 :	1,1	0,70	0,78	0,82	0,96	0,82	0,94
Graphite n° 3 :	1,1	1,5	1,2	0,73	1,05	1,12	1,15

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Philipson, T. - On the microdetermination of boron. Landstbruk-hogs Kolans Analer 12 : 251, (1945).
 - (2) Huré, J., Platzer, R., Coursier J. - Séparation des traces de bore par extraction de fluoborate de tétraphénylarsonium. Publication en cours dans Analytica Chimica Acta.
 - (3) Kramer, H. - Determination of boron in silicates after ion exchange separation. Analytical Chemistry 27 : 144-5, (1955).
 - (4) Martin, J.R., Hayes, J.R. - Application of ion exchange to determination of boron. Analytical Chemistry 24 : 182, (1952).
-

FIN