

HUART M.A.

Rapport CEA n° 1230

Dosage de traces de chrome dans l'uranium.

Sommaire. - Le chrome est dosé dans l'uranium par photométrie à 540 m μ du composé coloré Cr(VI)diphénylcarbazide. Après mise en solution critique et reprise perchlorique à chaud, le chrome est oxydé en milieu acide et à l'ébullition par le permanganate. L'excès d'oxydant est ensuite détruit par l'acide chlorhydrique à l'ébullition.

L'étude des conditions expérimentales aboutit à un mode opératoire strict.

La précision obtenue pour des teneurs comprises entre 0,5 et 15 ppm dans le métal est de $\pm 0,5$ ppm.

1959

12 pages

HUART M.A.

Report CEA n° 1230

Determination of tracer quantities of chromium in uranium.

Summary. - A method is described for the photometric determination of chromium in uranium by absorbancy at 540 m μ of the Cr(VI) diphenylcarbazide combination.

After attack by nitric acid, the solution is made perchloric, and the chromium oxidised at the boiling point by permanganate. Excess oxydant is removed by hydrochloric acid.

Study of operating conditions resulted in a method with an accuracy of $\pm 0,5$ ppm for 0,5 to 15 ppm chromium in the metal.

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

DOSAGE DE TRACES DE CHROME DANS L'URANIUM

par

A. HUART

Rapport CEA No 1230

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

- Rapport C.E.A. n° 1230 -

**Département de Métallurgie
Section d'Analyse
et de Recherches Chimiques Appliquées**

DOSAGE DE TRACES DE CHROME DANS L'URANIUM

par

A. HUART

1230-1959

- 1959 -

DOSAGE DE TRACES DE CHROME DANS L'URANIUM

OBJET DE LA METHODE

Détermination de très faibles quantités de chrome dans l'uranium (U métal, U_3O_8) de pureté nucléaire. Les limites de la teneur en chrome du prélèvement, pour le mode opératoire adopté, sont de 0,5 à 15 μ g.

PRINCIPE DE LA METHODE

Les réactions colorées du chrome sont peu nombreuses et tous les dosages sont effectués après oxydation à la valence 6. Le plus simple, basé sur la coloration propre de l'ion Cr(VI), est inutilisable pour des teneurs aussi faibles et en présence d'une quantité d'uranium aussi forte.

La réaction du Cr(VI), en milieu acide, avec la diphénylcarbazine est suffisamment sensible pour déceler et doser avec précision des quantités de chrome voisines de quelques ppm. Elle ne demande aucune séparation préalable, et à la lon-

gueur d'onde de 540 m μ l'absorption de l'uranium est très faible.

L'étude du mode opératoire montre que cette méthode s'adapte difficilement au dosage en grande série. Il est nécessaire de prévoir des séries limitées permettant de traiter les différents échantillons de façon identique, du moins dans la première partie du dosage (oxydation et réduction de l'excès d'oxydant).

REACTIFS

- R Mélange d'acides :
 - 1 acide perchlorique pour analyses $d = 1,615 \dots 225 \text{ ml}$
 - acide orthophosphorique " $d = 1,70 \dots 40 \text{ ml}$
 - eau distillée pour faire 1 litre
- R Permanganate de potassium pour analyses. Solution aqueu-
 - 2 se à 1,5 pour mille
- R Acide chlorhydrique fumant pour analyses $d = 1,19$
 - 3
- R Diphenylcarbazine : solution alcoolique à 0,25 pour cent
 - 4
- R Solution de chrome étalon à 1 g/l : peser 2,828 g
 - 5 de bichromate de potassium pour analyse préalable-
ment séché à l'étuve à 105°C. Dissoudre dans 200 cm³
d'acide sulfurique à 5 pour cent en volume. Ajou-
ter 5 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes. Faire bouil-
lir jusqu'à réduction du volume à 100 ml. Compléter
à 200 ml avec de l'eau distillée. Faire évaporer
de nouveau jusqu'à 100 ml. Compléter à 200 ml avec

de l'eau distillée et ensuite à 1 litre avec de l'acide sulfurique dilué à 5 pour cent en volume.

Pour l'emploi, diluer la solution étalon dans le rapport 1 : 1000.

1 ml de solution diluée contient 1 μ g de chrome.

.. Eau distillée ou déminéralisée.

MODE OPERATOIRE

1° Prélever dans un erlenmeyer de 100 ml un volume de solution contenant au maximum 15 μ g de chrome.

2° Ajouter de l'eau distillée pour compléter à 25 ml puis :

25 ml du mélange d'acides réactif n° 1

5 ml de la solution de permanganate de potassium

réactif n° 2.

3° Chauffer sur bec Bunsen. L'ébullition doit être obtenue en deux minutes environ.

4° Ajouter rapidement, 5 minutes après le début du chauffage et sans arrêter l'ébullition, 1 ml d'acide chlorhydrique concentré - réactif n° 3. Maintenir l'ébullition 90 ± 5 secondes.

5° Refroidir rapidement dans un bac plein d'eau froide.

Après refroidissement, l'échantillon peut attendre quelques heures avant addition de la diphénylcarbazine.

6° Transvaser dans une fiole jaugée de 50 ml. Ajouter 1 ml de la solution de diphénylcarbazine - réactif n° 4. Agiter et ajuster à 50 ml.

7° Conserver à l'obscurité et mesurer la densité optique après 10 minutes et avant 1 heure (temps compté à partir de l'addition de la diphénylcarbazine).

Mesure faite dans une cuve de 40 mm d'épaisseur à la longueur d'onde de 540 m μ .

La densité optique est mesurée par rapport au blanc des réactifs (0 ml de solution étalon).

COURBE D'ETALONNAGE

Traiter suivant le mode opératoire précédent une série de prélèvements de chrome correspondant à 0 - 5 - 10 - 15 μ g - réactif n° 5. Les densités optiques sont mesurées par rapport au blanc de réactifs (courbe n° 1). La coloration suit la loi de BEER.

Remarque : il est indispensable de sélectionner les réactifs, certains contenant des quantités relativement élevées de chrome. Nous avons rencontré un blanc de réactifs contenant 5,7 μ g de chrome.

DOSAGE

Le prélèvement d'uranium, avec ou sans addition standard, est traité suivant le mode opératoire précédent. Le chrome contenu dans la totalité ne doit pas excéder 15 μ g.

La densité optique est mesurée par rapport au blanc de réactifs.

Remarque : toutes les déterminations, après addition de la diphenylcarbazide, doivent être faites rapidement (moins de 1 heure). Dans ces conditions, la décroissance du blanc de réactifs est pratiquement négligeable.

BLANC D'URANIUM

Faire le même prélèvement de solution que pour le dosage et traiter de façon identique à l'exception de la diphenylcarbazide.

Lire la densité optique par rapport à l'eau distillée. Cette valeur, toujours faible, a été trouvée équivalente au maximum à 0,25 μ g de chrome.

Elle varie avec la solution et la concentration en uranium.

Conditions expérimentales

1° Oxydation du chrome :

a) Quantité d'oxydant : l'emploi d'une quantité plus faible

de permanganate, même en excès, n'oxyde pas totalement le chrome. Les résultats obtenus sur des prélèvements identiques ne sont pas reproductibles.

b) Temps d'ébullition : un temps d'ébullition plus court, en présence de quantités identiques de permanganate, est insuffisant pour oxyder quantitativement le chrome. Les valeurs obtenues présentent des fluctuations importantes.

c) Stabilité de l'oxydant : la stabilité de la solution de permanganate est améliorée par la présence d'acide phosphorique. L'acidité du milieu (2 N) est suffisante pour empêcher l'uranium de précipiter sous forme de phosphate. De faibles quantités d'acide chlorhydrique risquent de détruire le permanganate. Si les attaques se font en présence de cet acide il faut l'éliminer à ébullition par de l'acide nitrique. Une évaporation sur plaque chauffante est insuffisante.

2° Réduction de l'excès d'oxydant :

Le permanganate en excès doit être réduit par un réducteur sans action sur le chrome. L'azoture de sodium étant instable et toxique, nous lui avons préféré l'acide chlorhydrique à l'ébullition.

La décoloration du permanganate se manifeste dès l'addition de l'acide chlorhydrique. Il subsiste encore pendant une minute environ une très faible coloration brune. Si l'ébullition est arrêtée et la colorimétrie effectuée avant dispari-

tion de cette teinte, la densité optique présente des fluctuations importantes et est inférieure à celle obtenue après 90 secondes d'ébullition.

Un chauffage prolongé au-delà de 2 minutes provoque une diminution de la densité optique et augmente ses fluctuations. La coloration devient pratiquement nulle après 5 minutes d'ébullition (courbe n° 2).

La réduction de l'excès de permanganate est plus lente avec 0,5 ml d'acide chlorhydrique ; le palier se situe entre 2 et 3 minutes.

3° Refroidissement :

Le refroidissement doit être très rapide. Des mesures effectuées après refroidissement dans l'air ont montré que la densité optique diminuait en fonction du temps. Elle ne se stabilise qu'après quelques heures (courbe n° 3).

Par contre, un refroidissement rapide dans un volume d'eau assez important assure la stabilité de la densité optique (courbe n° 4).

Remarque : la décroissance de la densité optique dans le cas d'un refroidissement lent ne doit pas être due aux différences de température des prélèvements (voir influence de la température), mais plutôt à une réduction partielle du chrome conservé assez longtemps en milieu acide à une température élevée.

Après destruction de l'excès de permanganate et avant

complet refroidissement il ne faudra pas ajouter à la solution des réactifs pouvant réduire le chrome.

4° Addition de diphénylcarbazine :

La coloration se développe aussitôt la diphénylcarbazine ajoutée. La densité optique atteint sa valeur maximum entre 2 et 5 minutes. Elle reste stable 1 heure environ et décroît ensuite lentement (courbe n° 5).

5° Vieillissement de la solution de diphénylcarbazine :

Le vieillissement de la solution amène une diminution sensible de la densité optique. La courbe n° 6 donne, en fonction du temps, les variations du coefficient d'efficacité en prenant pour unité l'efficacité de la solution fraîchement préparée. La diminution est sensible même avant que la solution ne prenne une coloration rose assez accentuée.

6° Température avant addition de la diphénylcarbazine :

La densité optique croît très lentement à partir de 10°C, passe par un maximum vers 30°C et diminue ensuite rapidement pour s'annuler vers 50°C (courbe n° 7). L'absence de palier impose le respect d'une même température pour les différents prélèvements.

Pour des températures supérieures à 30°C, il y a probablement réduction de plus en plus complète du chrome par la diphénylcarbazine en milieu acide, avant formation de la coloration.

7° Acidité du milieu :

L'acidité du milieu varie suivant l'importance du prélèvement de la solution d'uranium.

La courbe n° 8 montre que la densité optique diminue légèrement lorsque la quantité d'acide perchlorique croît. Il est donc nécessaire de l'évaporer au maximum sans cependant aller à sec.

8° Ions gênants :

Les principaux ions gênants pouvant être présents dans l'uranium sont V (V) et Ni (II). Des essais ont montré que des teneurs inférieures à 200 ppm dans le métal n'avaient aucune influence. Cette limite n'est jamais atteinte dans l'uranium de pureté nucléaire.

MISE EN SOLUTION

1° Uranium métal :

10,0 g d'uranium métal sont attaqués dans un bécher de 400 ml par 100 ml d'acide nitrique 1/4. Après dissolution complète, la solution est évaporée à sec sans chauffer trop fort. Le résidu doit être jaune et non pas orangé ou brun. Après refroidissement, ajouter 10 ml d'acide perchlorique concentré et 10 ml d'eau distillée, évaporer sur plaque chauffante jusqu'à fumée blanche. Ne pas aller à sec. Après refroidissement diluer et ajuster à 100 ml en fiole jaugée.

2° Oxyde d'uranium :

11,79 g d'oxyde U_3O_8 sont attaqués dans un bécher de 400 ml par 100 ml d'acide chlorhydrique 1/2 et 1 ml d'acide nitrique concentré. Après dissolution, la solution est évaporée à sec, reprise par 25 ml d'acide nitrique concentré à l'ébullition. Après évaporation presque totale, ajouter 10 ml d'acide perchlorique concentré et 10 ml d'eau distillée, évaporer sur plaque chauffante jusqu'à fumée blanche. Ne pas aller à sec. Après refroidissement, diluer et ajuster à 100 ml en fiole jaugée.

RESULTATS

Si \underline{n} est le nombre de ml de solution d'uranium prélevés pour le dosage, \underline{a} le nombre de μg de chrome lus sur la courbe d'étalonnage, \underline{b} la valeur du blanc d'uranium lue sur la courbe d'étalonnage :

$$\frac{10}{n} (a-b)$$

exprime en ppm le taux de chrome par rapport à l'uranium.

PRECISION DU DOSAGE

Pour le mode opératoire adopté, l'écart type, calculé sur une série de 6 mesures, est au maximum de $\pm 0,5 \mu\text{g}$.

SENSIBILITE

Pour le mode opératoire adopté, 1 μ g de chrome provoque une variation de densité optique d'environ 0,035.

La sensibilité de la réaction est suffisante, il est inutile d'extraire le composé coloré par un solvant organique.

Dosage en série

Pour des dosages de routine en série, il est indispensable de traiter plusieurs prélèvements à la fois en respectant le mode opératoire. Le facteur temps devient beaucoup moins important après réduction de l'excès de permanganate. Les échantillons peuvent être refroidis plus ou moins longtemps pourvu que les températures soient identiques. L'addition de diphénylcarbazine peut ensuite être faite en série.

Nous proposons le mode opératoire suivant adapté à une série de 6 prélèvements (nombre non limitatif). Le temps 0, exprimé en minutes, est compté au début du chauffage du premier prélèvement :

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Début de chauffage en présence de permanganate	0	2'	4'	6'	8'	10'
Addition de l'acide chlorhydrique	5'	7'	9'	11'	13'	15'
Fin de l'ébullition, début du refroidissement	6'30"	8'30"	10'30"	12'30"	14'30"	16'30"

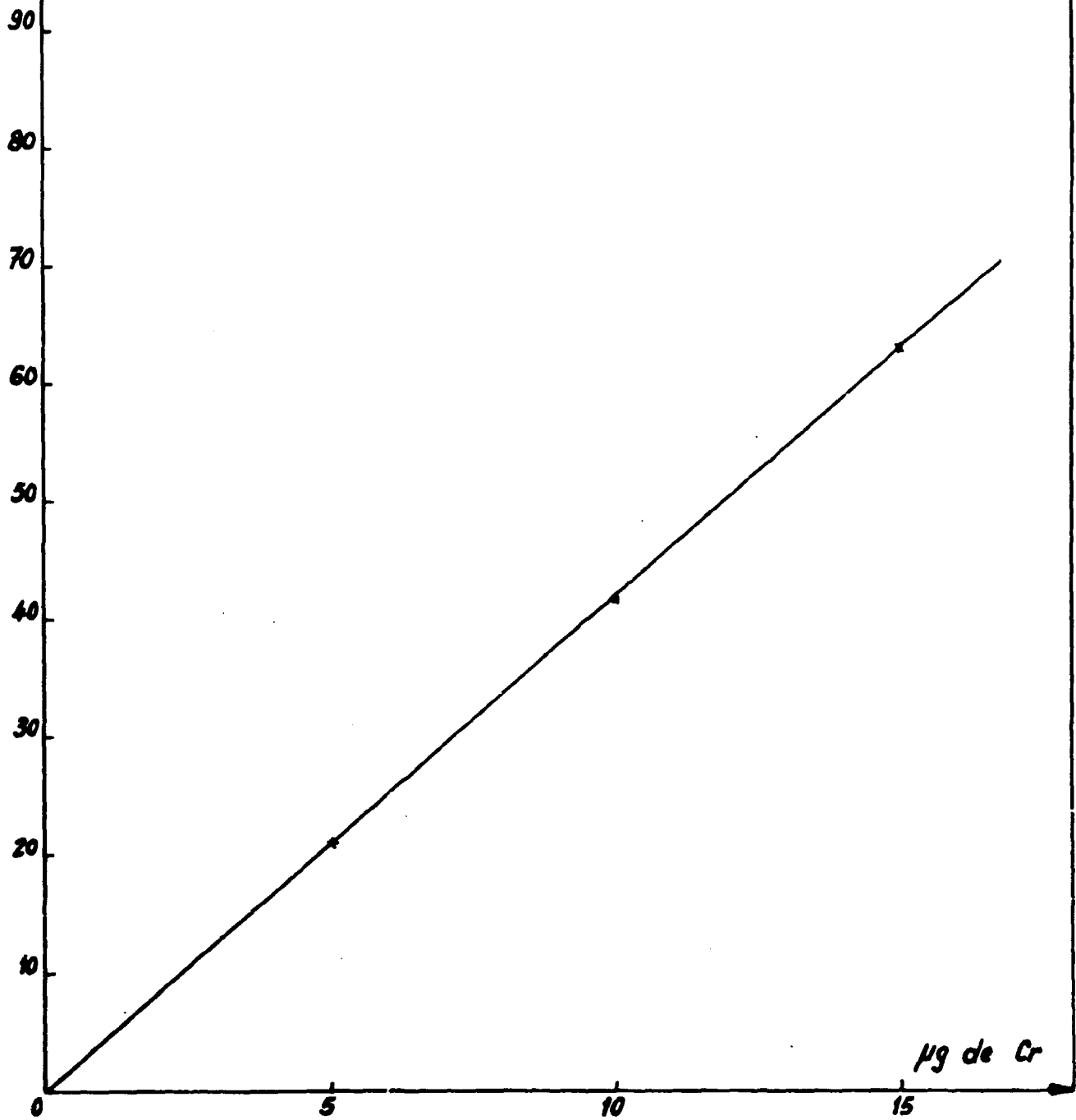
Deux ou trois séries de 6 prélèvements peuvent être faites à la suite l'une de l'autre. Dans ce cas, le temps moyen pour un dosage de chrome est de 30 minutes environ. S'il est inutile de faire plus d'une courbe d'étalonnage par jour, il est indispensable de faire un blanc de réactifs pour chaque série de 12 ou 18 prélèvements.

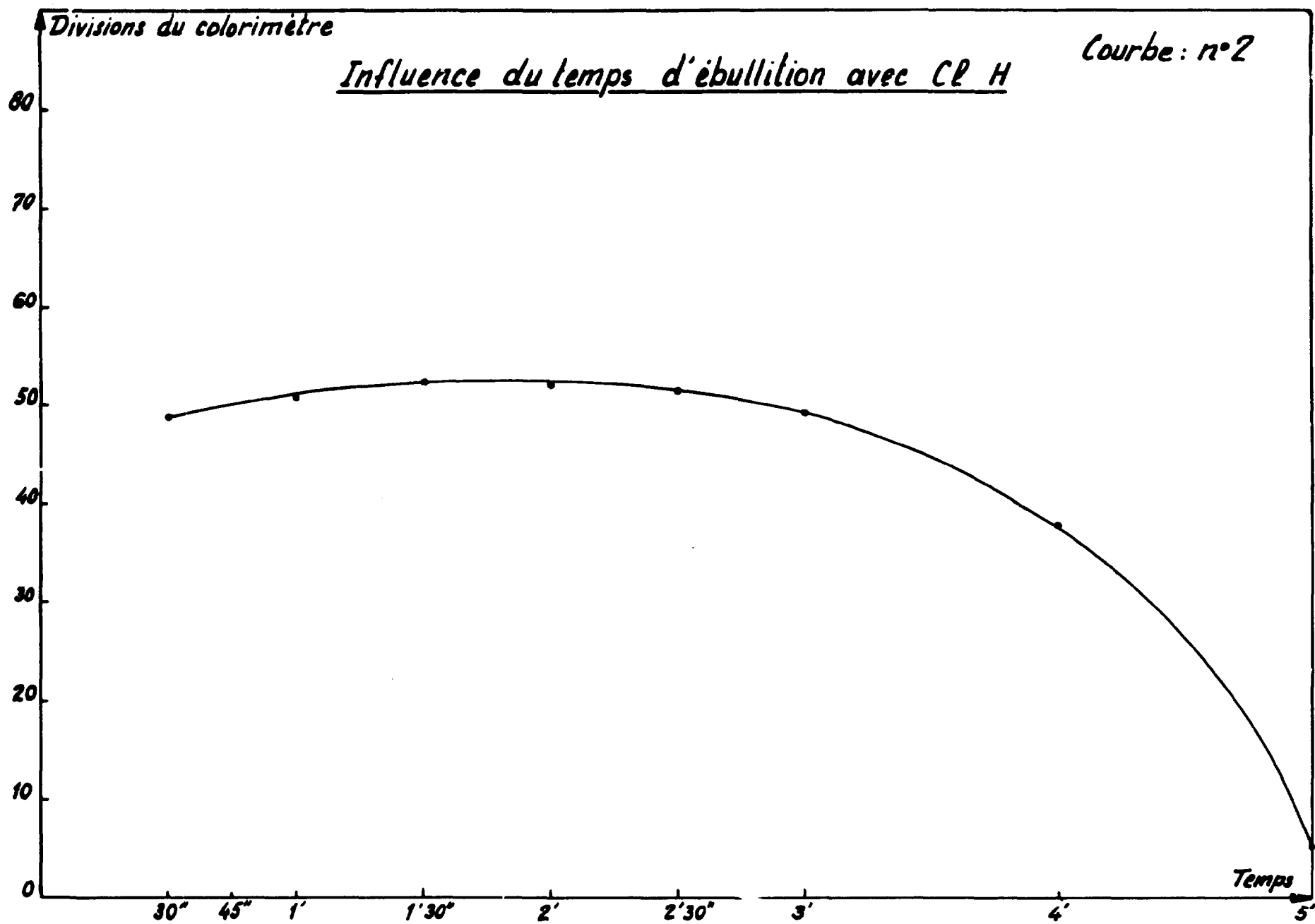
Manuscrit reçu le 26 mai 1959.

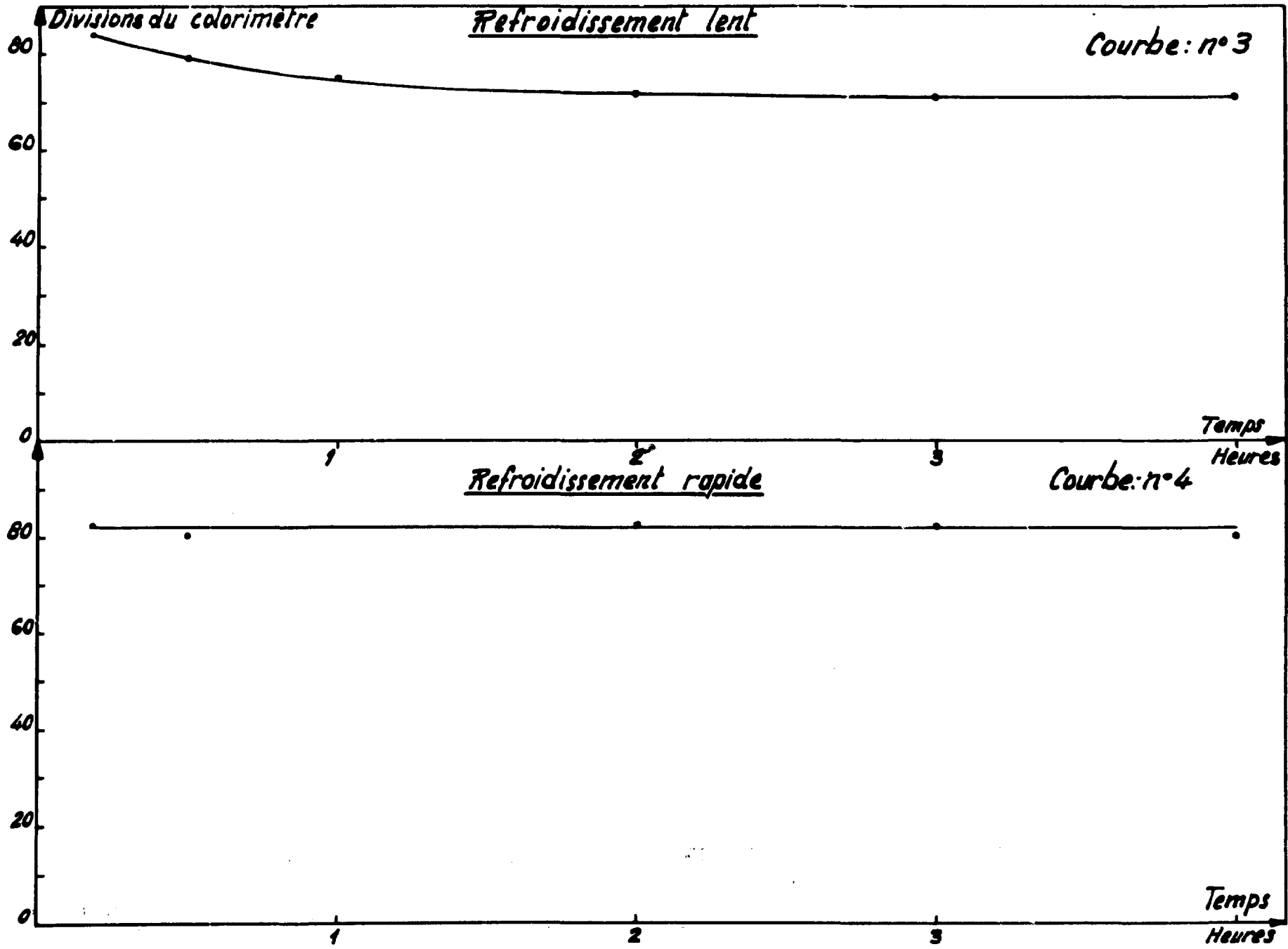
Divisions du colorimètre

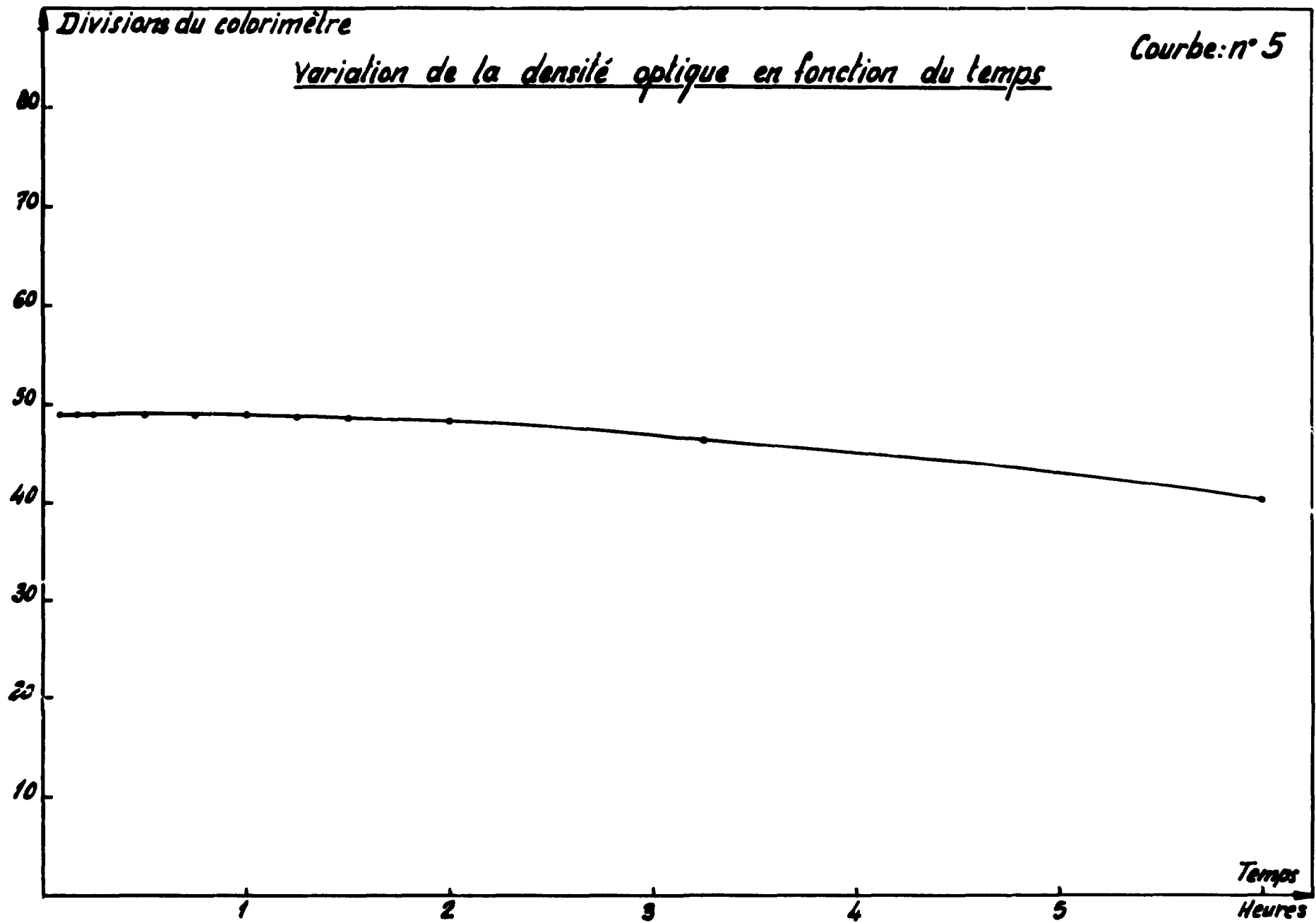
Courbe: n°1

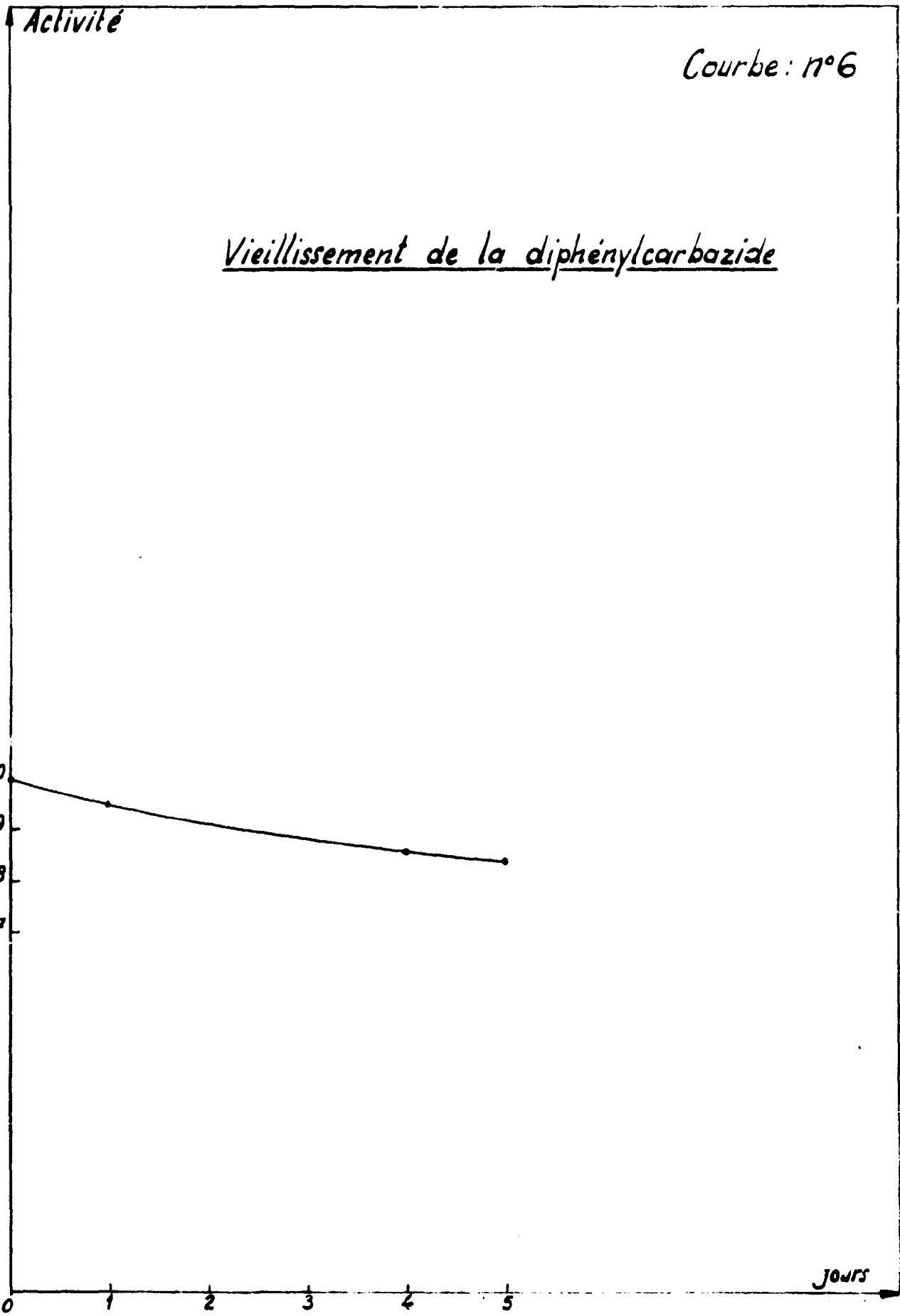
Courbe d'étalonnage







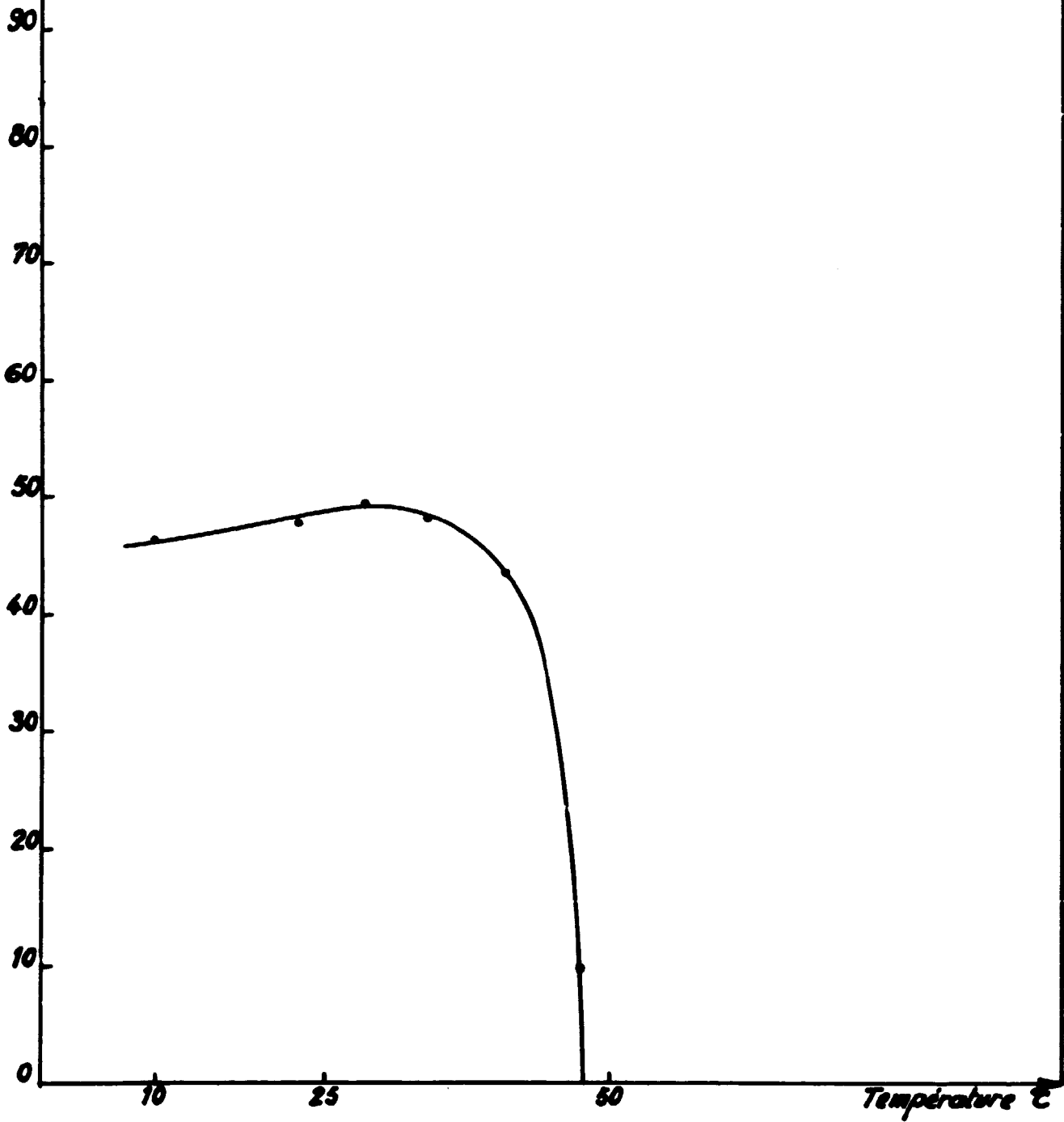


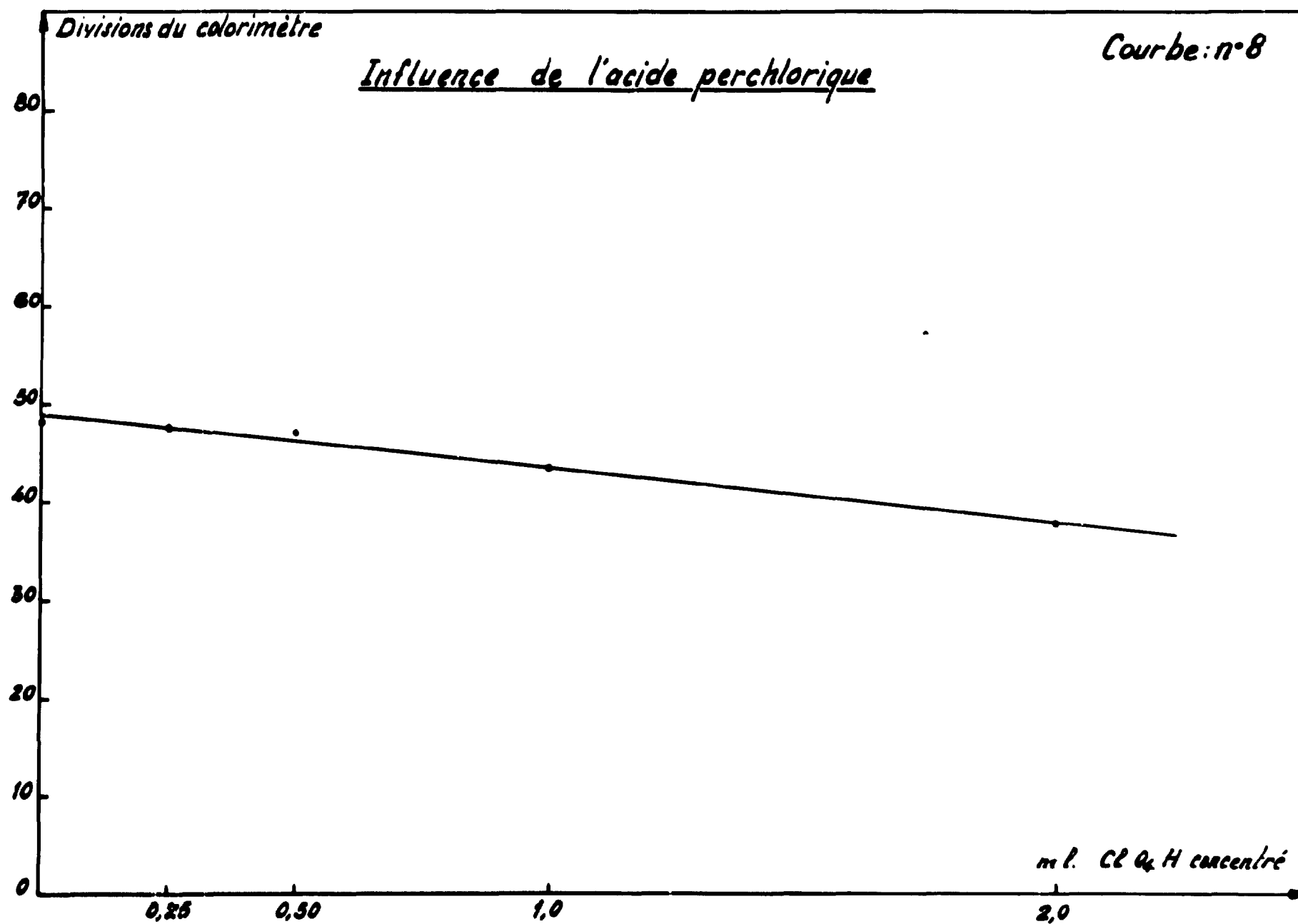


Divisions du colorimètre

Courbe: n° 7

Influence de la température





FIN