

DOSAGE DE L'URANIUM PAR HAUTE FRÉQUENCE

SILVA, M. T. e COELHO, A. F. M.

*Laboratório de Química dos Centros de Estudos
de Energia Nuclear — I. S. T.*

Lisboa - Portugal

On prétend doser U(VI) en utilisant un oscillateur de haute-fréquence pour détecter le point final de la réaction.

On a essayé comme solution titrante celle des complexon III, CO_3Na_2 , PO_4H_3 , PO_4HNa_2 et $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$.

Employant complexon III [1] et CO_3Na_2 les points d'inflexion pour la fréquence de 10,7MC ne sont pas nets. C'est possible que son emploi soit praticable avec un autre oscillateur de haute-fréquence.

En utilisant PO_4H_3 comme solution titrante et en employant les différentes fréquences et capacités possibles, nous avons localisé le point final de la réaction à une fréquence de 10,7MC. Deux points d'inflexion se présentent ici, un maximum et un minimum, que nous trouverons dans la suite de tous les titrages à haute-fréquence de l'ion UO_2^{+2} par PO_4H^{-2} . Avec PO_4H_3 , bien qu'on obtienne le point final de la réaction, les différences entre les valeurs des conductivités dans son voisinage sont si petites pour les concentrations essayées qu'il ne nous est pas possible de réaliser l'essai avec la précision et la sensibilité désirées. Son emploi serait uniquement praticable pour une limite inférieure de concentration qui est plus grande que celle qu'on désirait.

Quand on emploie PO_4HNa_2 comme solution titrante, à la fréquence de 10,7MC, on obtient des courbes avec deux points d'inflexion assez nets (fig. 1). Avec cette solution titrante il serait déjà possible de doser l'uranium en conditions acceptables avec une erreur de $\pm 1,5\%$. La courbe présente après le deuxième point d'inflexion plusieurs points anguleux qui se répètent pour des volumes approximativement constants. Il est possible que ces points soient en rapport avec la formation

des complexes ou avec la simple variation de la concentration en ions hydrogène du milieu, mais ceci pourrait être seulement confirmé par une vérification postérieure. Afin de nous éloigner du problème des uranates de sodium qui pourraient se former, nous avons décidé d'utiliser comme solution titrante $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ et nous avons obtenu des résultats excellents.

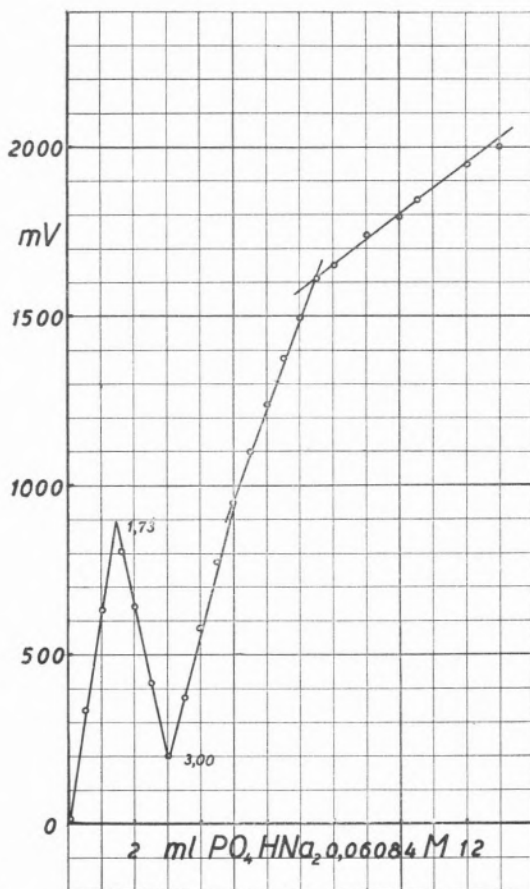


FIG. 1

Le dosage du précipité implique la réaction suivante:



et pour le second point d'inflexion on peut admettre que



Par suite nous avons toujours adopté comme solution titrante le $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$.

Ainsi, nous nous sommes appliqués à l'emploi du $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$, ce qui nous a permis d'obtenir des points finals nets, car la variation de la conductivité est plus régulière et les diagrammes obtenus permettent une lecture plus facile. Dans le titrage de l'U (VI) avec $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$, nous avons trouvé également deux points d'inflexion, le volume de la solution titrante du second point étant le double du volume du premier.

Le premier point d'inflexion correspond à la formation du précipité et le second correspond à une réaction secondaire qui se passe dans la phase liquide.

Méthode Experimentale

Le facteur dominant de la méthode de titrage à haute-fréquence c'est la variation de conductance de la solution provoquée par les changements de concentration.

L'appareil utilisé c'est du type «capacitatif» dans lequel le système vase-liquide à titrer fonctionne dans le circuit oscillateur de radio-fréquence comme un condensateur, la mesure de la variation de la conductance étant donné par la variation de potentiel de la grille de la valve oscillante.

Dans les mesures nous avons utilisé un millivoltmètre électronique, portant dans les diagrammes le potentiel en ordonnées et en abscisses le volume de solution titrante additionnée.

Par ce procédé il nous a été possible d'obtenir une plus grande précision dans les lectures et des courbes plus régulières et plus reproductives.

Les électrodes étant extérieurs à la solution, il n'y a pas le danger de contamination, ce qui est très avantageux.

Les solutions employées ont été indifféremment du nitrate, du chlorure et de l'acétate d'uranile.

Appareillage

Nous avons utilisé un oscillateur de radio-fréquence, construit dans le Laboratoire d'Électronique des Centres d'Études d'Énergie Nucléaire, selon un schéma indiqué par J. Hall et collaborateurs [2]. L'appareil nous permet de travailler dans une zone de fréquence de 2 à 10,7MC, obtenant ces valeurs par moyen du changement du pair bobine-cristal.

Intégré dans le circuit oscillant y existe un condensateur de capacité variable en parallèle avec le vase conductimétrique, qui est destiné à syntoniser le circuit.

Le vase qui contiendra la solution est formé par deux bechers en Pyrex, l'un dans l'autre. Le becher intérieur est entouré par deux anneaux de cuivre (1 mm d'épaisseur et 20 mm de hauteur) qui se trouvent parfaitement ajustés à la paroi du verre et qui fonctionnent comme électrodes.

Afin de régler la sensibilité de l'ensemble plusieurs condensateurs de 2, 5, 15 et 30 μF ont été disposés en série avec le vase.

Nous avons utilisé comme appareil de mesure un millivoltmètre électronique Philips, type GM-6010.

Les valeurs de pH ont été déterminées avec le potentiomètre de valve Cambridge et avec un appareil de mesure de pH Metrohm.

Reactifs

Les solutions d'uranium ont été obtenues en partant des reactifs p. a. d'acétate et nitrate d'uranile. Ces solutions ont été étalonnées au débout et pendant les travaux par les méthodes gravimétrique, volumétrique et colorimétrique.

En partant des solutions «mères» on a fait les solutions employées en effectuant les dilutions nécessaires. En certains cas nous avons employé Cl_2UO_2 , qui a été obtenu à partir des solutions «mères» par évaporation répétées avec acide chlorhydrique.

La solution étalon de phosphate diammoniaque a été faite par pesage. Selon la concentration d'uranium à doser, nous avons employé des solutions de $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ avec différents titres, les dilutions nécessaires ayant été faites en partant de la solution étalon.

L'alcool éthylique, exempt d'aldehyde, nous a été aimablement fourni par le Laboratoire Normal.

Technique

On a suivi la technique usuellement employée pour la conductimétrie avec légères modifications et certains soins auxquels nous ferons référence.

Dès que l'appareil est en pleines conditions de fonctionnement on commence l'essai, ayant soin, dans le cours du titrage, de ne pas altérer les positions relatives du système et d'éviter l'approximation d'objets étrangers du vase conductimétrique, au moment de la lecture, car les variations de capacité résultantes pourraient altérer les résultats.

Il est aussi de tout avantage de maintenir l'agitateur avec une vélocité constante, puisque toute variation de celle-ci provoquerai des anomalies dans les valeurs trouvées.

On a vérifié que l'intervale de temps nécessaire pour atteindre des valeurs stationnaires c'est de l'ordre de 5 minutes, cet espace de temps étant conditionné fondamentalement par la stabilisation électrique de l'appareil. Il faut un intervalle de temps plus grand quand les concentrations d'uranium sont très petites et il suffit un temps inférieur à 5 minutes quand les concentrations de U_3O_8 sont plus grandes. La meilleure réponse de l'oscillateur de radio-fréquence s'obtient quand les deux plaques de cuivre se trouvent couvertes de liquide. Nous avons donc travaillé toujours dans ces conditions, ce que correspond à l'emploi d'un volume initial de 70 ml.

Resultats

En employant $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ comme solution titrante et en suivant la technique décrite, il nous a été possible de doser facilement U(VI) pour des concentrations entre 1000 et $50\mu\text{g U}_3\text{O}_8/\text{ml}$.

TABLEAU I

| U_3O_8 existante mg | U_3O_8 trouvée mg | Erreur % | Relation entre 2 p. de inflexion | Temps entre lectures minutes |
|---|---|-------------|--|------------------------------------|
| 99,8 | 100,21 | + 0,41 | 1,83 | 1 |
| 89,1 | 89,68 | + 0,65 | 1,92 | 1 |
| 19,96 | 19,93 | - 0,15 | 2,02 | 3 |
| 9,7 | 9,68 | - 0,21 | 2,01 | 3 |
| 8,91 | 8,88 | - 0,34 | 2,05 | 4 |
| 7,92 | 7,86 | - 0,76 | 2,02 | 4 |
| 7,92 | 7,86 | - 0,76 | 2,36 | 4 |
| 7,92 | 7,86 | - 0,76 | 1,89 | 5 |
| 7,92 | 7,92 | 0,00 | 1,99 | 8 |
| 6,99 | 7,02 | + 0,43 | — | 5 |
| 5,34 | 5,30 | - 0,75 | 2,02 | 4 |
| 4,99 | 4,93 | - 0,20 | — | 5 |
| 4,99 | 4,98 | - 0,20 | — | 5 |
| 4,95 | 4,91 | - 0,80 | 1,98 | 8 |
| 4,85 | 4,84 | - 0,21 | 2,06 | 5 |
| 3,96 | 3,92 | - 1,01 | 1,98 | 5 |
| 3,96 | 3,99 | + 0,51 | 2,08 | 8 |
| 3,88 | 3,99 | + 2,83 | 2,04 | 4 |
| 2,91 | 2,92 | + 0,34 | 2,07 | 5 |
| 2,50 | 2,42 | - 3,20 | 2,11 | 10 |
| 2,48 | 2,56 | + 3,23 | 1,93 | 5 |

Pour des valeurs supérieures à $100\mu\text{g}/\text{ml}$ on dose l'uranium avec une erreur $\leq \pm 1\%$, pour des concentrations inférieures, la méthode est moins rigoureuse, mais on peut l'employer avec une tolérance de $\pm 3,5\%$ jusqu'à $30\mu\text{g}/\text{ml}$. Dans le tableau (I) on trouve quelques

valeurs des 300 essais réalisés. À mesure que la concentration de l'uranium devient moins forte, le problème se complique du point de vue pratique, car l'essai devient plus lent, puisqu'on a besoin d'un intervalle de temps plus long pour atteindre l'équilibre.

Les figures 2 et 3 correspondent à courbes obtenues pour 285 et 71 μg de U_3O_8 par ml, les erreurs étant respectivement de 0,15 et 0,84%.

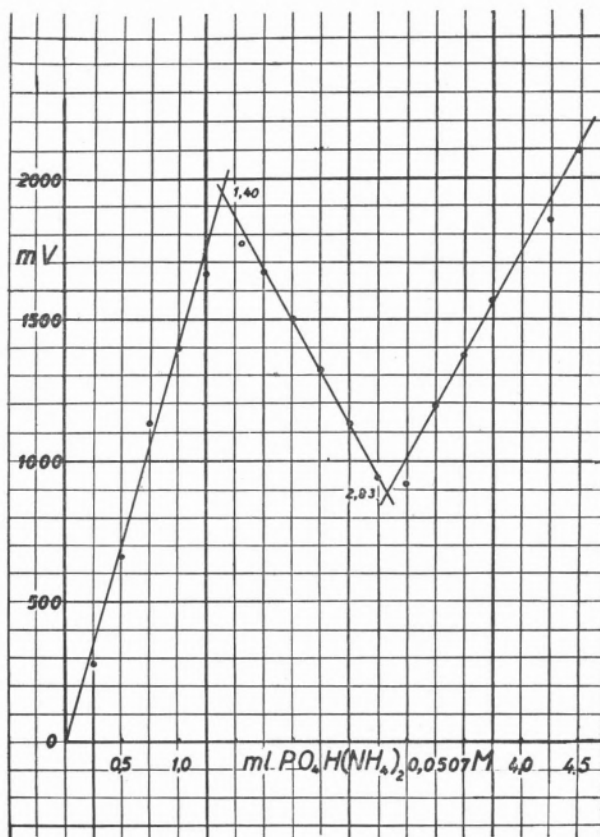


FIG. 2

Nous avons observé que si on arrête la continuité du titrage dans le premier point, en séparant la phase solide et en continuant le titrage du liquide, on obtient de nouveau le même second point d'inflexion.

Des Interférences

Puisque la méthode est franchement acceptable pour doser U(VI) nous avons vérifié les interférences que les ions étrangers peuvent avoir sur le titrage.

Cuivre — Nous n'avons pas trouvé d'interférence du Cu(II) dans la détermination du point final comme on note dans le dia-

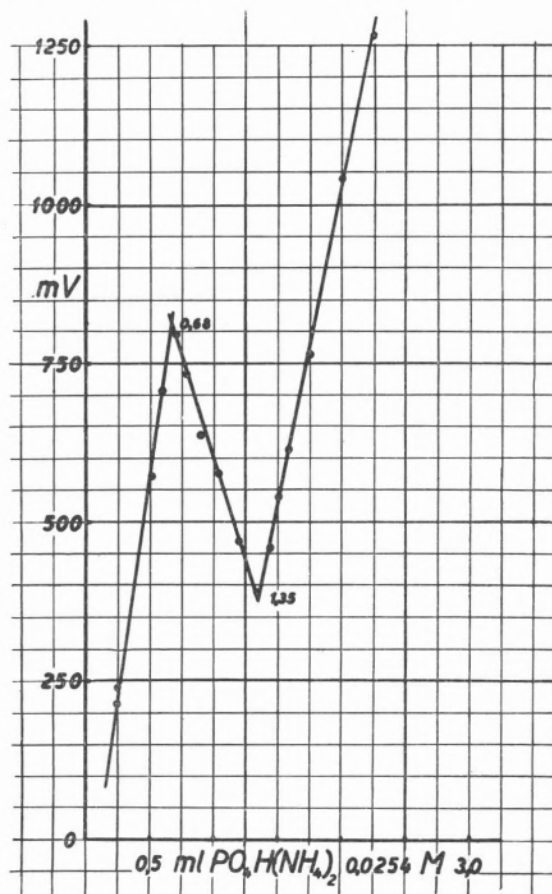


FIG. 3

gramme représenté dans la figure 4 où on fait le dosage de $100\mu\text{g}$ $\text{U}_3\text{O}_8/\text{ml}$ dans la présence de $28,6\mu\text{g}$ Cu/ml . L'erreur constaté dans ces cas est minime puisqu'elle est inférieure à 1%. Dans le tableau II on trouve les résultats de quelques essais et on vérifie que le rapport entre les deux points d'inflexion reste approximativement égal à 2 comme dans le cas où seulement l'uranium est présent.

Fer — L'ion Fe(III) interfère dans le titrage quand le rapport $[\text{Fe}^{\text{III}}]/[\text{U}_3\text{O}_8]$ est supérieur à 0,5. Nous avons essayé de résoudre cet inconvénient soit en employant d'autres anions soit en modifiant le pH de la solution. Nous avons vérifié qu'il est pratiquement indifférent pour le but cherché, qu'on utilise $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ et Cl_3Fe , et que la question du pH est d'importance fondamentale.

Ainsi, si au lieu de maintenir comme limites de pH les valeurs 3,5 et 4,5 que nous avons accepté initialement on prend l'intervalle

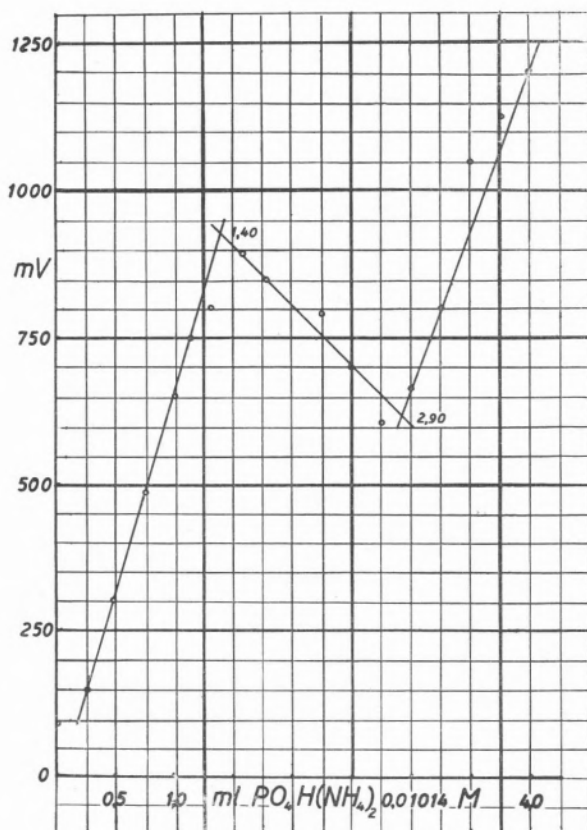


FIG. 4

de 3,8 et 4,2, les résultats trouvés sont meilleurs comme le montre le tableau (II).

On note dans ce cas que la position du deuxième point d'inflexion a varié et ne correspond plus au double du volume de solution titrante relatif au premier point d'inflexion. Cette variation peut s'observer en plus ou en moins.

La courbe représentée dans la figure 5 correspond au titrage de 111 μg de $\text{U}_3\text{O}_8/\text{ml}$ par $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ 0,0203M étant présente 0,8 μg Fe/ml, le rapport entre les volumes correspondants aux deux points d'inflexion étant approximativement égal à 2,6.

TABLEAU II

| U_3O_8 existante mg | U_3O_8 trouvée mg | Fe III existante mg | $\frac{[\text{Fe III}]}{[\text{U}_3\text{O}_8]}$ | Erreur % | Relation entre 2 p. inflexion | pH |
|---|---|---------------------------|--|-------------|-------------------------------------|------|
| 19,96 | 19,93 | 0,30 | 0,015 | — 0,15 | — | — |
| 19,96 | 19,98 | 0,12 | 0,006 | + 0,10 | — | — |
| 7,92 | 7,97 | 4,00 | 0,505 | + 0,63 | 1,43 | 4,00 |
| 7,92 | 7,92 | 3,00 | 0,380 | 0,00 | 1,76 | 3,94 |
| 7,92 | 7,92 | 3,00 | 0,380 | 0,00 | 1,62 | 4,12 |
| 7,92 | 7,86 | 0,24 | 0,031 | — 0,76 | — | 4,00 |
| 7,76 | 7,83 | 0,12 | 0,016 | + 0,90 | 2,93 | 4,40 |
| 7,76 | 7,77 | 0,12 | 0,016 | + 0,13 | 2,93 | 4,40 |
| 7,76 | 7,69 | 0,12 | 0,016 | — 0,90 | 2,98 | 4,20 |
| 7,76 | 7,77 | 0,06 | 0,008 | + 0,13 | 2,49 | 4,10 |
| 7,76 | 7,86 | 0,06 | 0,008 | + 1,29 | 2,55 | 4,00 |
| 6,99 | 6,98 | 0,06 | 0,007 | — 0,14 | — | — |
| U_3O_8 existante mg | U_3O_8 trouvée mg | Cu II existante mg | $\frac{[\text{Cu II}]}{[\text{U}_3\text{O}_8]}$ | Erreur % | Relation entre 2 p. inflexion | pH |
| 7,92 | 7,86 | 5,00 | 0,63 | — 0,74 | 2,04 | 3,84 |
| 6,99 | 6,98 | 20,00 | 2,96 | — 0,14 | 1,97 | 4,10 |
| 6,99 | 6,98 | 10,00 | 1,43 | — 0,14 | 2,03 | 4,10 |
| 6,99 | 6,98 | 2,00 | 0,29 | — 0,14 | — | 4,20 |

On a observé aussi que les cations Mn(II), Mg(II), Ba(II) et Ca(II), n'interfèrent pas dans le titrage d'uranium, mais que si ces cations sont tous présents le second point d'inflexion n'apparaît plus.

Aluminium — Les résultats obtenues en présence d'aluminium ne sont pas du tout encourageants, car même pour des concentrations

très faibles de ce cation relativement à U_3O_8 nous n'avons pas pu obtenir le point final de la réaction, ou il s'écarte beaucoup de la valeur théorique.

De même pour le Fe (III) nous avons essayé de limiter davantage la zone du pH, mais, sans résultats satisfaisants. Ce résultat ne nous a pas surpris étant donné l'insolubilité du phosphate d'aluminium.

Afin de résoudre ces difficultés, nous avons essayé de doser U (IV) au lieu de U (VI), attendu que le produit de solubilité du

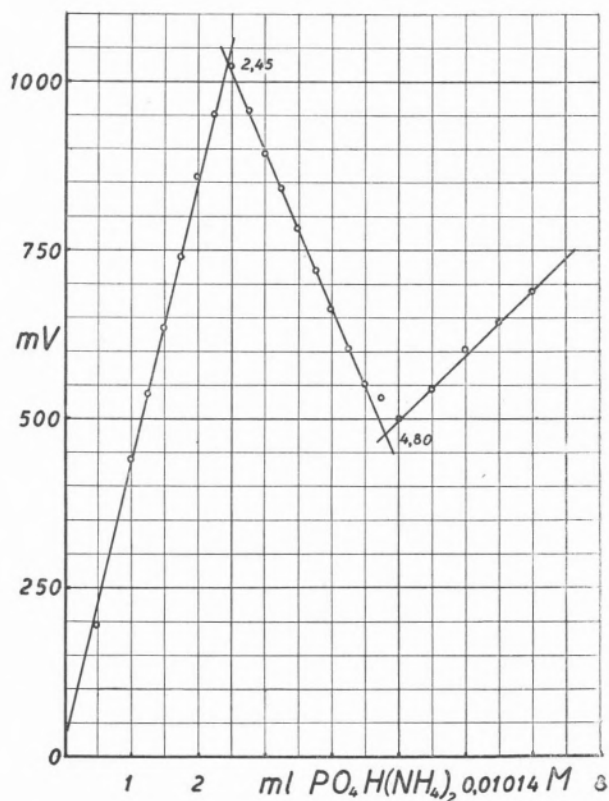


FIG. 4

phosphate de U (IV) devait être plus éloigné des phosphates des autres cations que de celui du phosphate de l'U (VI).

Nous avons essayé différents procédés pour obtenir U (IV) et avons choisi celui de la réduction photochimique au moyen de l'alcool éthylique indiqué par G. Gopala Rao et collaborateurs (3).

Nous avons employé comme agent réducteur une solution aqueuse d'alcool éthylique (1M) exempte d'aldéhyde en présence de SO_4H_2 5M,

et nous avons utilisé la lampe Philips «Repro» dans les conditions mentionnées par les auteurs précités (3).

Par ce procédé nous avons obtenu facilement la réduction intégrale à U(IV), mais les résultats obtenus dans le titrage avec $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ par haute fréquence ont été nettement imparfaites.

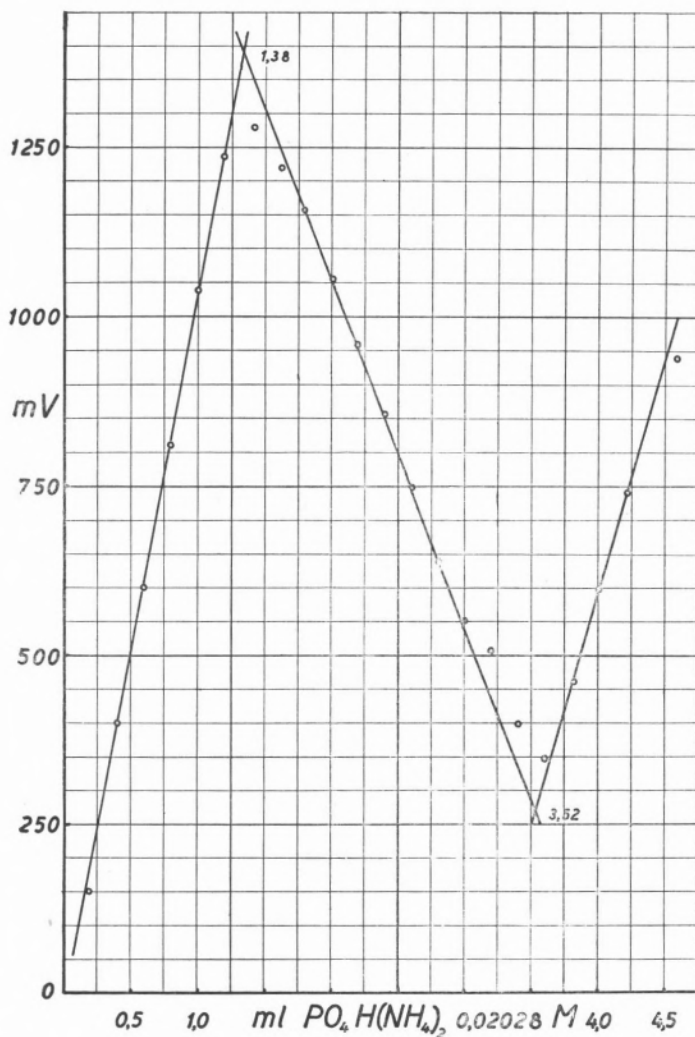


FIG. 5

Cette question continue à être étudiée, en essayant d'éliminer l'interférence due à quelques cations pendant le titrage de l'U (VI) par $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$.

Conclusions

Il est possible de doser U (VI) par $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ en haute-fréquence (10,7MC) par des solutions avec pH compris entre 3,5 et 4,5.

On détermine ainsi des concentrations de U_3O_8 entre 1000 et 100 $\mu\text{g/ml}$ et avec une erreur inférieure à 1 %. Pour des concentrations inférieure à 100 $\mu\text{g/ml}$ et jusqu'à 30 μg , limite inférieure, l'erreur augmente, mais ne dépasse pas 3,5 %.

Les ions Cu(II), Mn(II), Mg(II), Ca(II), et Ba(II), n'interfèrent pas dans le tritage.

Le Fe(III) n'interfère que si sa concentration reste inférieure à celle de U_3O_8 . Pour des concentrations supérieures de Fe(III) la méthode n'est pas employable dans les conditions indiquées. L'élimination de l'interférence Al(III) dans ce procédé continue à être étudiée.

*

Nous sommes très reconnaissants au Professeur A. H. de Carvalho de ses conseils et orientations qui ont rendu possible la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] West, P. W. — *Anal. Chim. Acta*, 12, 285 (1955).
- [2] Hall, J. L., Gibson Jr., J. A., Phillips, H. O. et Critchfield, F. E. — *J. Chem. Educ.*, 31, 54 (1954).
- [3] Rao, G. G., Rao, V. P. et Venkatamma, N. C. — *Z. Anal. Chem.*, 150, 178 (1956).