

EUR 29.f

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE
EURATOM

DOSAGE DE FER, CHROME ET NICKEL
DANS LES TERPHENYLES

par J. L. COLLIN

AOÛT 1962



CENTRE COMMUN DE RECHERCHE NUCLÉAIRE
ÉTABLISSEMENT D'ISPRA - ITALIE

Service Chimie

EUR 29.f

DOSAGE DE FER, CHROME ET NICKEL DANS LES TERPHENYLES — par
J. L. Collin.

Centre Commun de Recherche Nucléaire.
Etablissement d'Ispra (Italie) — Service Chimie.
Bruxelles, août 1962 — 13 pages 4 figures.

La substance organique est minéralisée au four à moufle. Les impuretés métalliques dans le résidu sont dosées par spectrophotométrie, le fer à l'o-phénanthroline, le chrome à la s-diphénylcarbazine et le nickel à la diméthylglyoxime.

EUR 29.f

ANALYTICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF IRON, CHROMIUM AND NICKEL IN THE TERPHENYLS — by J.L. Collin.

Joint Nuclear Research Center.
Ispra Establishment (Italy) — Chemistry Department.
Brussels, August 1962 — pages 13 figures 4.

After dry ashing of the terphenyls, the impurities in the residue are determined absorptiometrically, the iron by o-phenanthroline, chromium by s-diphenylcarbazine and nickel by dimethylglyoxime.

EUR 29.f

ANALYTICAL METHOD FOR THE DETERMINATION OF IRON, CHROMIUM AND NICKEL IN THE TERPHENYLS — by J.L. Collin.

Joint Nuclear Research Center.
Ispra Establishment (Italy) — Chemistry Department.
Brussels, August 1962 — pages 13 figures 4.

After dry ashing of the terphenyls, the impurities in the residue are determined absorptiometrically, the iron by o-phenanthroline, chromium by s-diphenylcarbazine and nickel by dimethylglyoxime.



EUR 29.f

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE
EURATOM

DOSAGE DE FER, CHROME ET NICKEL
DANS LES TERPHENYLES

par J. L. COLLIN

AOÛT 1962



CENTRE COMMUN DE RECHERCHE NUCLÉAIRE
ÉTABLISSEMENT D'ISPRA - ITALIE

Service Chimie



TABLE DES MATIERES

1 —	PRINCIPE	5
2 —	MINERALISATION.	
2.1.	Réactifs	5
2.2.	Terphényles purs	6
2.3.	Terphényles irradiés en pile	6
3 —	DOSAGE DU FER.	
3.1.	Principe	6
3.2.	Réactifs	6
3.3.	Courbe d'étalonnage	6
3.4.	Mode Opérateur	7
3.5.	Limite de sensibilité	7
4 —	DOSAGE DU CHROME.	
4.1.	Principe	7
4.2.	Réactifs	7
4.3.	Courbe d'étalonnage	8
4.4.	Mode Opérateur	8
4.5.	Limite de sensibilité	8
5 —	DOSAGE DU NICKEL.	
5.1.	Principe	8
5.2.	Réactifs	8
5.3.	Courbe d'étalonnage	9
5.4.	Mode Opérateur	9
5.5.	Limite de sensibilité	9
6 —	DISCUSSION	9
7 —	RESULTATS OBTENUS	9
8 —	CONCLUSION	10
	REFERENCES	11

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I — Dosage du fer dans un échantillon de terphényle Progil OM2	12
Tableau II — Dosage du fer dans un échantillon de terphényle irradié OMRE/ER	12
Tableau III — Fe dans terphényles — Tableau comparatif	13
Tableau IV — Terphényles Progil après essais de corrosion	13

LISTE DES FIGURES

Fig. 1 — Photomètre Jouan. Fe à l'O-phenanthroline	14
Fig. 2 — Photomètre Jouan. Chrome au diphénylcarbazine	15
Fig. 3 — Photomètre Jouan. Chrome au diphénylcarbazine	16
Fig. 4 — Photomètre Jouan. Ni avec la diméthylglyoxime	17

DOSAGE DE FER, CHROME ET NICKEL DANS LES TERPHÉNYLES

RESUME

La substance organique est minéralisée au four à moufle. Les impuretés métalliques dans le résidu sont dosées par spectrophotométrie, le fer à l'o-phénanthroline, le chrome à la s-diphénylcarbazide et le nickel à la diméthylglyoxime.

SUMMARY

After dry ashing of the terphenyls, the impurities in the residue are determined absorptiometrically, the iron by o-phenanthroline, chromium by s-diphenylcarbazide and nickel by dimethylglyoxime.

1. PRINCIPE

La substance est minéralisée au four à moufle à température contrôlée. Les impuretés métalliques dans le résidu sont ensuite dosées par spectrophotométrie à l'aide de réactifs organiques.

2. MINERALISATION

2.1 — Réactifs

2.1.1. HNO_3 : concentré 65 % — Ds : 1,40

2.1.2. H_2SO_4 : concentré 95—97 %—Ds : 1,84

2.1.3. HClO_4 : concentré 70 % — Ds : 1,67

2.2 — Terphényles purs

10 g d'échantillon, pesés dans un creuset en quartz sont minéralisés lentement à 350°C et ensuite portés une heure à 450°C. Le résidu est repris par 2 cc HNO₃, 1 cc H₂SO₄, 1 cc HClO₄. La solution est chauffée lentement à fumées blanches pour détruire les dernières traces de carbone on va alors juste à sec, le résidu obtenu servant aux dosages colorimétriques.

2.3 — Terphényles irradiés en pile

10 g de terphényles pesés dans un creuset en quartz sont chauffés à 350°C, jusqu'à disparition des fumées. On élève alors la température de 50°C par heure jusqu'à atteindre 650°C. Cette température est maintenue jusqu'à disparition presque totale du carbone. Le résidu est alors traité comme précédemment (voir 2.2). Dans les deux cas, il est nécessaire de faire un blanc.

3. DOSAGE DU FER (1)

3.1 — Principe

Photométrie du complexe orangé $-(C_{12}H_8N_2)_3 Fe^{++}$ formé par Fe^{++} et l'o-phénanthroline.

3.2 — Réactifs

3.2.1. HCl : concentré Ds : 1,19

3.2.2. Hydroquinone : 1 g dissous dans 100 cc d'eau. Il est préférable de conserver la solution dans un réfrigérateur. Il est toutefois nécessaire de la renouveler lorsqu'elle devient brunâtre.

3.2.3. Phénanthroline : Dissoudre 0,25 g de réactif dans 100 cc d'eau, en facilitant la dissolution par addition de quelques gouttes d'HCl.

On peut également utiliser le chlorhydrate d'o-phénanthroline qui est très soluble dans l'eau.

3.2.4. Citrate sodique : Solution aqueuse à 25 %.

3.2.5. Solution stock Fe : Dissoudre 0,7023 g $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$ dans l'eau. Ajouter 3 cc H₂SO₄ concentré et diluer à 1000 cc. 1 cc = 100 γ Fe

3.2.6. Solutions standards : Les solutions plus diluées sont préparées avant l'emploi à partir de la solution précédente.

3.3 — Courbe d'étalonnage

On prélève 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160, 200 γ de fer dans un bécher de 100 cc. On ajoute successivement 2 gouttes HCl (3.2.1), 2 cc d'hydroquinone (3.2.2) et 2 cc d'o-phénanthroline (3.2.3). Le pH (contrôlé au pHmètre) est amené à $3,5 \pm 0,2$ par la solution de citrate

sodique (3.2.4). La solution est transvasée dans un ballon jaugé de 50 cc, diluée au trait et homogénéisée. Après un développement de 60 minutes, la coloration est photométrée à 510 m μ contre blanc des réactifs. La réaction suit la loi de Beer—Lambert (fig. 1) et la coloration est stable.

3.4 — Mode opératoire

Le résidu de la minéralisation est repris par 10 gouttes HCl (3.2.1), en chauffant légèrement pour faciliter la dissolution. La solution est transvasée dans un bécher de 100 cc et l'on continue comme pour le tracé de la courbe d'étalonnage (3.3). Appliquer à la valeur trouvée sur la courbe, la correction due au fer présent dans le blanc. (2.3).

3.5 — Limite de sensibilité

0,5 ppm.

4. DOSAGE DU CHROME (2)

4.1 — Principe

Photométrie de la coloration violette que donne en milieu acide, les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ avec la s-diphénylcarbazine (1,5-diphénylcarbohydrazide).

4.2 — Réactifs

4.2.1. H_2SO_4 5N : Verser 10 cc d'acide sulfurique concentré dans 60 cc d'eau.

4.2.2. KMnO_4 : 3 g dans un litre d'eau.

4.2.3. Azoture de sodium : 5 g par 100 cc d'eau. La solution doit être préparée juste avant l'emploi.

4.2.4. Diphénylcarbazine : dissoudre 0,5 g de réactif dans 100 cc d'acétone contenant 0,5 cc H_2SO_4 5N (4.2.1.) La solution se conserve plus longtemps dans un réfrigérateur.

4.2.5. Solution stock de chrome : Dissoudre 0,2263 g de bichromate de potassium dans un litre d'eau

$$1 \text{ cc} = 80 \gamma \text{ Cr}$$

4.2.6. Solution standard : Prélever 5 cc de la solution précédente dans un ballon de 200 cc. Ajouter 25 cc d'eau, 1 à 2 cc H_2SO_4 5N (4.2.1.) et quelques mg de sulfite de sodium. Bouillir doucement pour chasser l'excès de SO_2 . Laisser refroidir, mettre au trait et agiter

$$1 \text{ cc} = 2 \gamma \text{ Cr.}$$

4.3 — Courbe d'étalonnage

Prélever de 0 à 40 γ de chrome dans un ballon jaugé de 25 cc. Diluer à environ 20 cc. Ajouter 1 cc H_2SO_4 5N (4.2.1.) et 0,5 cc $KMnO_4$ (4.2.2.). Chauffer 20 minutes au bain-marie. Détruire l'excès de $KMnO_4$ par addition de l'azoture (4.2.3.) goutte à goutte dans la solution chaude, en attendant 5 à 10 secondes après chaque goutte pour éviter un excès. Refroidir et ajouter ensuite 1 cc de diphénylcarbazine (4.2.4.). Porter au trait et homogénéiser. Photométrer contre blanc à 550 m μ après 1 à 2 minutes ou 10 minutes en présence de vanadium. La coloration est stable et suit la loi de Beer-Lambert (fig. 2 pour la cuvette de 2 cm et fig. 3 pour celle de 1 cm).

4.4 — Mode opératoire

Le résidu de la minéralisation est repris par 1 cc H_2SO_4 5N (4.2.1.), en chauffant légèrement pour faciliter la dissolution. La solution obtenue est transvasée dans un ballon jaugé de 25 cc pour obtenir un volume d'environ 20 cc. On y ajoute 0,5 cc $KMnO_4$ (4.2.2) et l'on continue comme au paragraphe 4.3. Si nécessaire, faire une correction pour le chrome trouvé dans le blanc (2.3).

4.5 — Limite de sensibilité

0,1 ppm.

5. DOSAGE DU NICKEL (1) (2) (3)

5.1 — Principe

Photométrie du composé rouge vineux formé par la diméthylglyoxime et le nickel à un degré d'oxydation supérieur.

5.2 — Réactifs

5.2.1. HCl : 1 : 1

5.2.2. Eau de brome : saturée.

5.2.3. Citrate ammonique — mélanger 400 cc d'une solution contenant 100 g de citrate ammonique et 500 cc NH_4OH 1 : 1

5.2.4. Diméthylglyoxime : solution 1 % dans l'alcool ou solution aqueuse 1 % du sel sodique.

5.2.5. Solution stock : Dissoudre 2,2385 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ dans l'eau. Diluer à 500 cc dans un ballon jaugé. Contrôler cette solution par gravimétrie à la diméthylglyoxime. Dans notre cas
1 cc = 0,99 mg.

5.2.6. Solution standard : Avant l'emploi diluer 5 cc de la solution (5.2.5.) à 1000 cc
1 cc = 4,95 γ .

5.3 — Courbe d'étalonnage

Prélever 1,25, 2,5, 5,0, 7,5, 10, 12,5 et 15 cc de la solution standard (5.2.6) dans un ballon jaugé de 25 cc. Diluer à environ 15 cc. Ajouter alors 0,5 cc. HCl 1 : 1 (5.2.1.) 2,5 cc de la solution de citrate ammonique (5.2.3.) et 5 cc d'eau de brome (5.2.2.) et laisser reposer 30 minutes. Ajouter ensuite 2 cc de diméthylglyoxime (5.2.4.).

Après 10 minutes, mettre au trait, agiter et photométrer contre blanc à 445 m μ . La coloration est stable et suit la loi de Beer-Lambert (fig. 4).

5.4 — Mode opératoire

Le résidu de la minéralisation est dissout, en chauffant très légèrement, par 0,5 cc HCl 1 : 1 (5.2.). La solution est transvasée dans un ballon jaugé de 25 cc en maintenant le volume inférieur à 15 cc. On ajoute alors 2,5 cc de la solution de citrate ammonique (5.2.3) 5 cc d'eau de brome (5.2.2) et on continue comme au paragraphe 5.3. En présence de suffisamment de fer pour colorer la solution en jaune avant l'addition de diméthylglyoxime, on photomètre contre un essai contenant tous les réactifs sauf la diméthylglyoxime. Si nécessaire, faire une correction pour le nickel trouvé dans le blanc. (2.3).

5.5 — Limite de sensibilité

0,2 ppm.

6. DISCUSSION

La méthode par « Dry Ashing » est rapide et a l'avantage par rapport à la technique par « Wet Ashing » d'avoir des blancs négligeables. Les *tableaux 1 et 2* démontrent qu'il n'y a aucun risque de pertes par volatilisation. Pour les terphényles irradiés, la température de 650°C est la plus adéquate pour la minéralisation (*tableau 2*), car elle donne des résidus sans carbone et faciles à dissoudre.

7. RESULTATS OBTENUS

Les *tableaux 3 et 4* donnent les résultats obtenus sur une série d'échantillons analysés par la méthode proposée et la spectrographie RX.

A l'échelle du ppm, ils peuvent être considérés comme très concordants.

8. CONCLUSION

La méthode proposée est donc simple, sensible et relativement rapide, durée de l'analyse : un jour. Elle pourrait être étendue à d'autres éléments pour autant qu'ils ne soient pas volatilisés aux températures de minéralisation.

REMARQUES

Les résultats comparatifs RX ont été obtenus à la section analyse-spectrographie RX (ingénieur responsable G. VOS).

Les courbes d'étalonnage pour Fe et Ni ont été tracées par W. Leyendecker, agent technique.

REFERENCES

- (1) SANDELL — Colorimetric Determination of traces of Metals — Interscience Publishers Inc. — New York 1959.
- (2) G. CHARLOT — Dosages colorimétriques des éléments minéraux — Masson et Cie 1961.
- (3) LANGE — Kolorimetrische Analyse — Verlag Chemie GmbH — Weiheim/Bergstr. 1956.

TABLEAU I

Dosage du fer dans un échantillon de terphényle Progil OM2.

	Dry Ashing à 450°C	Wet Ashing	Spectrographie RX
Fe en ppm	2,1 2,2	2,0 2,8	3 —

TABLEAU II

Dosage du fer dans un échantillon de terphényle irradié OMRE/ER.

Température de minéralisation °C	Remarques	Fe en ppm
600°	Il reste des traces de carbone difficiles à détruire par « West Ashing ».	159
600°		170
600°		175
650°	Résidu sans carbone facile à dissoudre.	180
700°	Résidu sans carbone plus difficile à reprendre.	170
Moyenne		171
Déviation		± 10
Erreur relative		± 5,8 %
Wet Ashing		189

TABLEAU III

Fe dans terphényles — Tableau comparatif.

Echantillons		Spectrographie RX en ppm	Méthode proposée en ppm
Progil	5	3	3
»	10	12	11
»	20	20	20
»	30	37	49
»	60	63	64
»	100	99	108
»	300	312	279
Stand	0	4	5
»	10	16	15
»	100	119	117
»	1000	≈ 1050	1123
OMRE/ER		190	171

TABLEAU IV

Terphényles Progil après essais de corrosion.

Echantillons	L 1		L 2	
	Spectrographie RX	Colorimétrie	Spectrographie RX	Colorimétrie
Fe ppm	non dosé	751	18	25
Ni ppm	319	216	4	6
Cr ppm	non dosé	87	non dosé	1

FIGURE 1

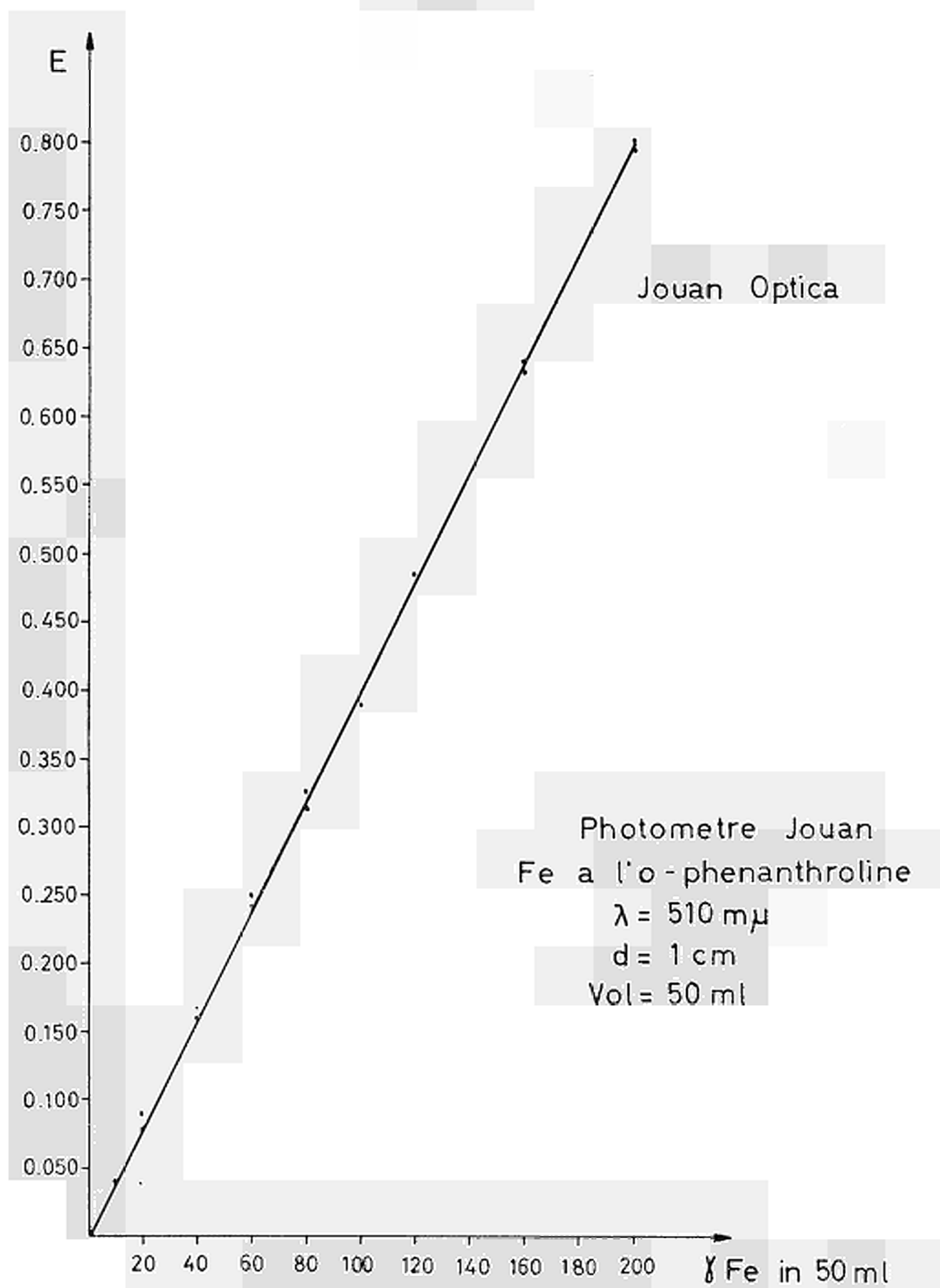


FIGURE 2

Photometre Jouan
Chrome au diphenylcarbazine
550 m μ
2cms (optica).
ballon de 25ml.

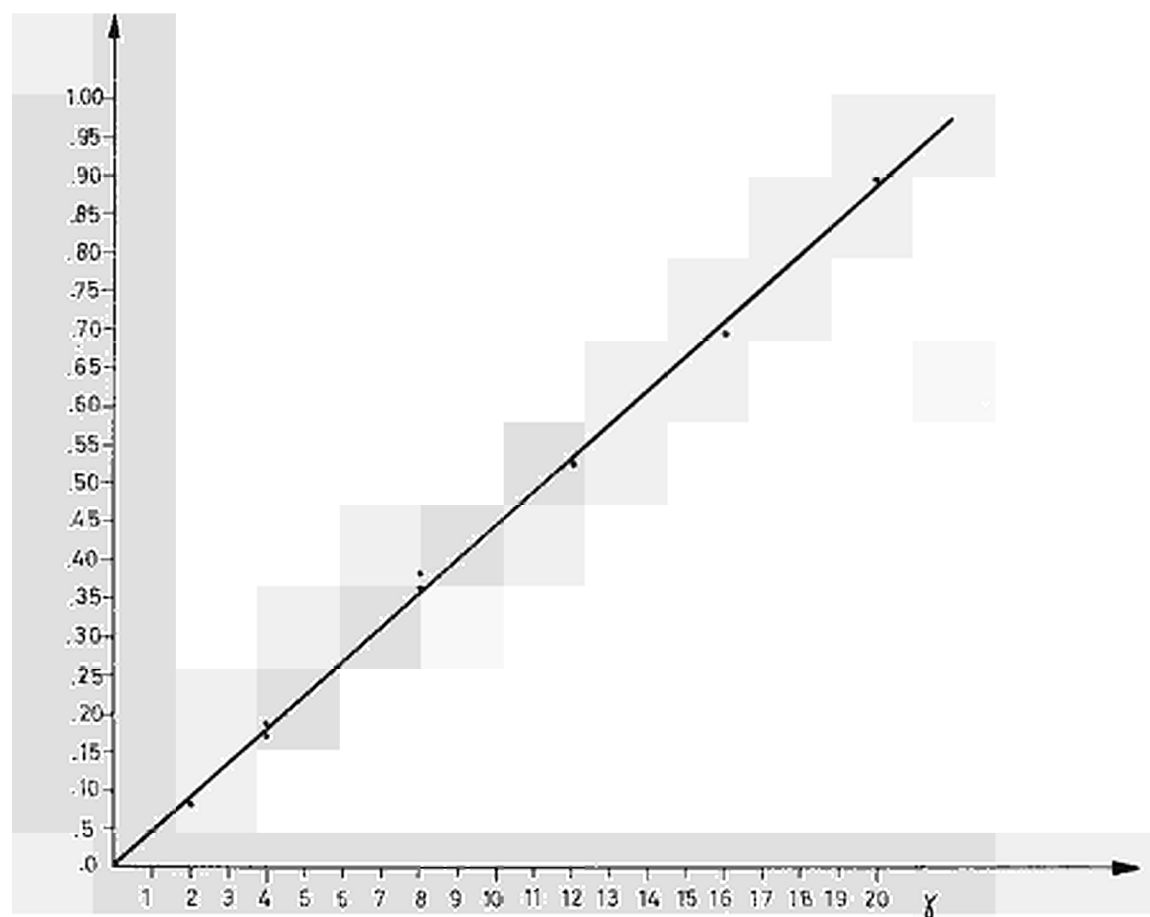


FIGURE 3

Photometre Jouan
Chrome au diphenylcarbazine
550 m μ
1 cm (optica)
en ballon de 25 ml

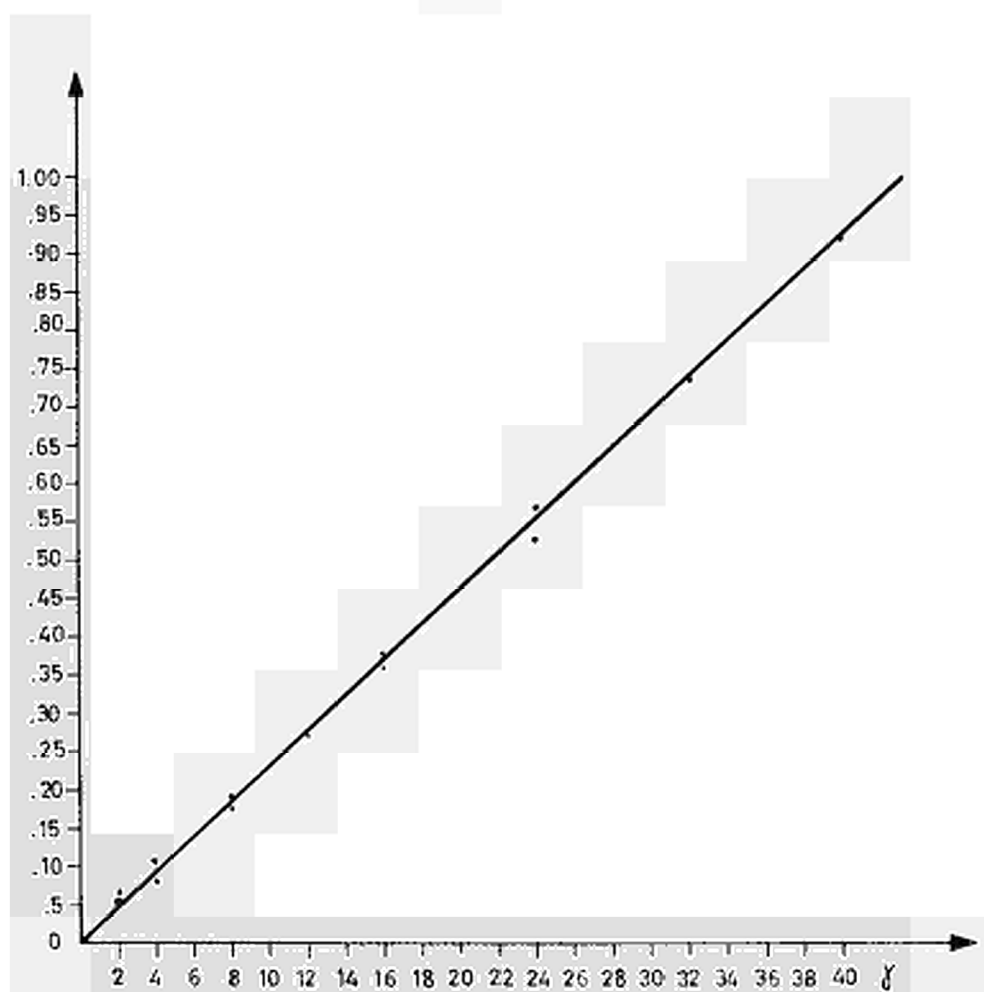
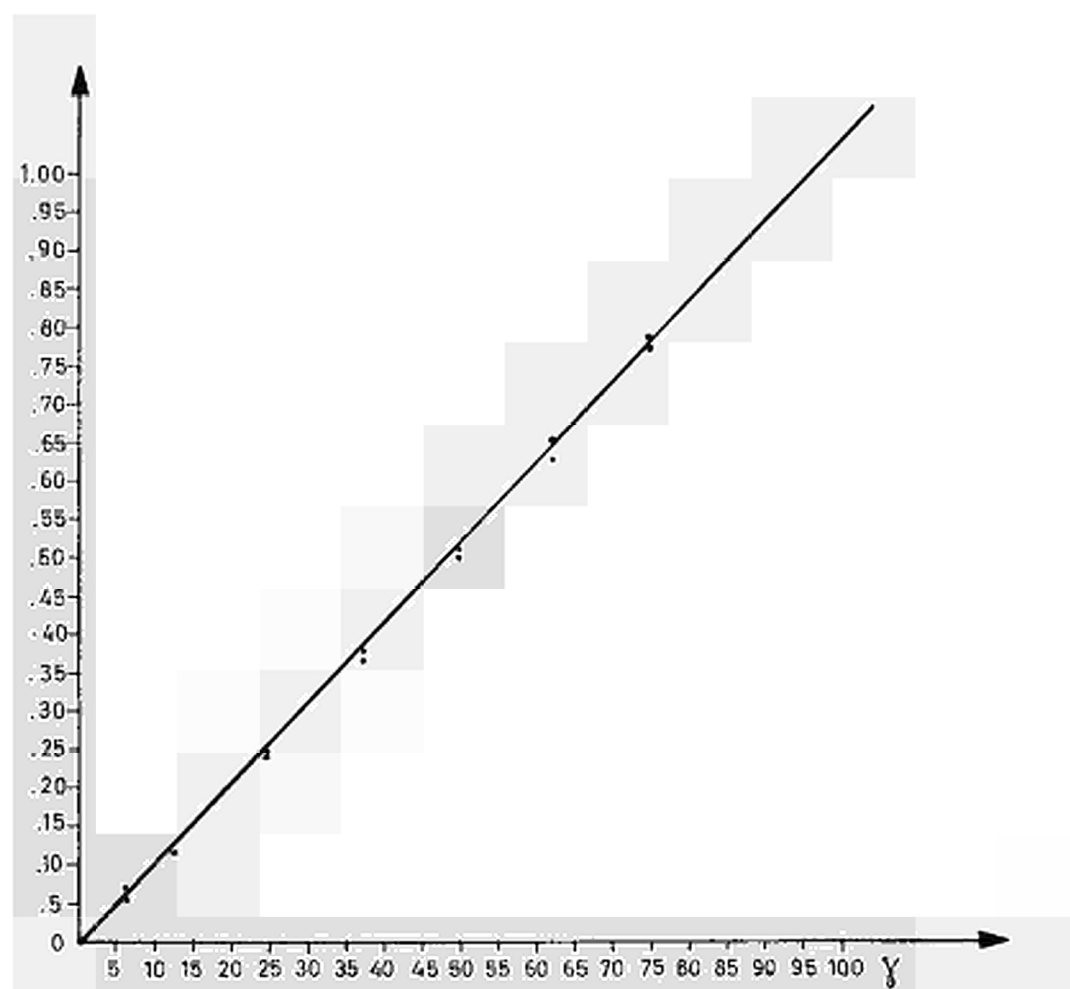


FIGURE 4

Photometre Jouan
Ni avec la dimethylglyoxime
445 m μ
1 cm. (optica)
Ni en ballon 25 c.c.



CDNA00029FRC