

CEA 2391 - BESSON J. et SPITZ J.

ETUDE DU DOSAGE DE L'EAU OXYGENEE PAR SPECTROPHOTOMETRIE  
ULTRA-VIOLETTE (1963)

Sommaire. - Le dosage de l'eau oxygénée par spectrophotométrie ultra-violette vers 2000 Å donne de bons résultats. La méthode semble facile à adapter au cas de l'eau de refroidissement d'une pile piscine (10-20 mg/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et pourrait ainsi fournir une nouvelle possibilité de pilotage d'un réacteur.

CEA 2391 - BESSON J. and SPITZ J.

STUDY OF THE DOSAGE OF HYDROGEN PEROXIDE USING ULTRA-  
VIOLET SPECTROPHOTOMETRY (1963)

Summary. - A continuous determination of hydrogen peroxide by mean of U-V spectrophotometry at about 2000 Å, gives very satisfactory results. This method seems to be well adapted to the special case of the cooling water of a nuclear reactor (10-20 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and could thus provide a new possibility of controlling this reactor.

**PREMIER MINISTRE  
COMMISSARIAT A  
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**ETUDE DU DOSAGE DE L'EAU OXYGENEE  
PAR SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLETTE**

par

J. BESSON , J. SPITZ

**Rapport C.E.A. n° 2391**

**CENTRE D'ETUDES  
NUCLÉAIRES DE SACLAY**



- Rapport C.E.A. n° 2391 -

**CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE GRENOBLE**  
**Section de Métallurgie**

**ETUDE DU DOSAGE DE L'EAU OXYGENEE**  
**PAR SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLETTE**

par

**J. BESSON et J. SPITZ**  
**(Contrat GR-361)**

- 1963 -



# **ETUDE DU DOSAGE DE L'EAU OXYGENEE PAR SPECTROPHOTOMETRIE ULTRA-VIOLETTE**

L'établissement de la loi de variation de la concentration en eau oxygénée formée par radiolyse de l'eau de refroidissement d'un réacteur nucléaire en fonction de la puissance fournie par ce réacteur présente un double intérêt : d'une part, elle fournirait des informations d'intérêt fondamental concernant le taux de radiolyse, d'autre part, elle permettrait peut être d'effectuer une détermination plus précise de cette puissance et ainsi de piloter le réacteur.

L'établissement de cette loi et son application éventuelle au pilotage d'un réacteur supposent évidemment la mise au point d'une méthode de dosage en continu et in situ de faibles concentrations en eau oxygénée. C'est le but de la présente étude.

On pouvait à priori envisager deux types de méthodes de dosage en continu, les méthodes électrochimiques d'une part et les méthodes spectrophotométriques d'autre part.

Les méthodes électrochimiques d'analyse et, en particulier, l'ampérométrie par réduction cathodique ou oxydation anodique, ne permettent pas d'aboutir au résultat escompté, ainsi que l'a montré l'étude effectuée par BESSON et PROST [1] dans le cadre du contrat GR 045.

Nous avons donc été amené à envisager le dosage spectrophotométrique de l'eau oxygénée. On sait depuis longtemps en effet que celle-ci absorbe dans l'ultra-violet [2]. C'est donc dans ce domaine que nous avons étudié la transmission des solutions diluées d'eau oxygénée.

## **I. - ETUDE PRELIMINAIRE.**

Dans un premier temps nous avons étudié la transmission des solutions d'eau oxygénée dans l'ultra-violet et plus particulièrement dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 1950 et 2500 Å. Nous avons utilisé pour cette étude un spectrophotomètre PERKIN-ELMER à double faisceau et des cuves en quartz de 2 cm d'épaisseur.

Nous avons constaté que la transmission des solutions d'eau oxygénée varie en fonction de la concentration et de la longueur d'onde utilisée (tableau I) et que cette variation obéit à la loi de BEER pour une longueur d'onde définie (figure 1).

TABEAU I

<u>Echantillon</u>	<u>Concentration</u> $\mu\text{g/ml}$	<u>Transmission</u>		
		$\lambda = 2000$	$\lambda = 2100$	$\lambda = 2200$
1	26	0,18	0,29	0,42
2	20	0,26	0,36	0,50
3	12	0,44	0,55	0,65
4	7	0,64	0,70	0,78
5	4	0,74	0,79	0,84

La détermination des teneurs en eau oxygénée est effectuée suivant la méthode classique par colorimétrie dans le visible ( $\lambda = 425 \text{ m}\mu$ ) après addition du réactif titanique.

L'ensemble des résultats obtenus permet d'envisager une méthode de dosage en continu, la solution à analyser circulant dans la cuve de mesure de spectrophotomètre.

## II. - APPAREILLAGE.

L'appareillage servant à l'étude du dosage en continu doit répondre aux impératifs suivants :

- possibilité de faire circuler les solutions d'eau oxygénée
- possibilité de faire varier les débits des solutions en circulation
- possibilité de faire varier la teneur en  $\text{H}_2\text{O}_2$  des solutions en circulation
- possibilité enfin de déterminer et d'enregistrer en fonction du temps la transmission à une longueur d'onde donnée des solutions en circulation.

### a) Spectrophotomètre.

Nous avons utilisé ici un spectrophotomètre à double faisceau BECKMAN (modèle DK) permettant à la fois une mise en place simple de la cuve d'absorption et l'enregistrement en fonction du temps de la transmission des solutions étudiées.

### b) Cuves.

Les cuves utilisées sont en quartz et ont une épaisseur de 10 cm. Cette épaisseur, relativement importante, permet de faire des déterminations de faibles teneurs en  $\text{H}_2\text{O}_2$  tout en conservant une précision acceptable. Les cuves sont munies à leurs deux extrémités de deux rodages coniques, auxquels s'adaptent les conduites d'amenée et d'écoulement de la solution à étudier.

La cuve de référence, identique à la cuve de mesure, contient de l'eau permutée.

### c) Système de circulation.

La solution d'eau oxygénée s'écoule par gravité à partir d'un bac réservoir (A) à travers la cuve de mesure ( $C_1$ ) et est finalement recueillie dans une éprouvette graduée. On peut ainsi déterminer le débit (figure 2). Celui-ci peut être réglé à la valeur désirée par l'intermédiaire du robinet (R).

On fait varier la concentration de la solution d'eau oxygénée qui circule en ajoutant soit de l'eau oxygénée, soit de l'eau permutée à la solution contenue dans le bac réservoir, l'agitateur magnétique M permettant d'obtenir une homogénéisation suffisamment rapide de cette dernière.

### III. - RESULTATS.

#### a) Étalonnage.

Dans un premier temps, nous avons procédé à l'étalonnage du spectrophotomètre avec des solutions d'eau oxygénée à teneurs variables et connues en  $H_2O_2$ . Cet étalonnage a été réalisé à  $215\text{ m}\mu$ . Il aurait évidemment été préférable de travailler à  $200$  ou même  $195\text{ m}\mu$ , ainsi que nous l'a montré l'étude préliminaire. Malheureusement, les caractéristiques du spectrophotomètre utilisé dans cette partie de notre étude, ne l'ont pas permis.

#### b) Étude de la transmission à concentration constante.

L'étude spectrophotométrique des solutions d'eau oxygénée de concentration constante, mais circulant à des vitesses différentes, a montré que la transmission à  $215\text{ m}\mu$  est indépendante du débit. On voit en effet sur la figure 3 que la transmission ne varie pratiquement pas lorsque le débit passe brusquement de  $0$  à  $500\text{ ml}$  par minute.

#### c) Étude de la transmission à concentration variable.

Nous avons étudié dans une deuxième série d'expériences, la transmission à  $215\text{ m}\mu$  d'une solution d'eau oxygénée de concentration variable en fonction du temps et circulant en continu avec un débit de  $300\text{ ml/minute}$ . La variation de concentration en  $H_2O_2$  de cette solution est réalisée par addition d'eau oxygénée ou d'eau permutée dans le bac réservoir, suivant que l'on cherche à obtenir une augmentation ou une diminution de la teneur en  $H_2O_2$ . La transmission de la solution en circulation est enregistrée en fonction du temps. La figure 4 montre que, après chaque addition, on atteint rapidement un palier de transmission. Des prélèvements de  $10\text{ ml}$  sont effectués dans le bac réservoir lorsqu'on se trouve sur un tel palier, c'est-à-dire lorsque la concentration de la solution en circulation est momentanément constante. Ces prélèvements sont ensuite soumis à l'analyse colorimétrique et on compare les teneurs ainsi trouvées aux teneurs déduites de la valeur de la transmission grâce à la courbe d'étalonnage établie précédemment.

Le tableau II résume les résultats obtenus. On remarquera que l'écart entre les deux valeurs ne dépasse pas en général  $1\text{ }\mu\text{g/ml}$  et reste inférieure à l'erreur admise sur la teneur déterminée par colorimétrie. L'écart relatif est inférieur à  $10\text{ p. }100$  dans la grande majorité des cas.

TABLEAU II

Prélèvement n°	$\gamma 1$ dosage col.	$\gamma 2$ dosage U. V	$\Delta \gamma$	$\frac{\Delta \gamma}{\gamma}$ p. 100
1	0	0		
2	11,8	10,7	- 1,1	- 9,4
3	9,4	10,4	1	10,6
4	14,6	13,8	- 0,8	- 5,5
5	11,4	12,5	1,1	8,8
6	16	15	- 1	- 6,3
7	10,8	10,5	- 0,3	- 2,9
8	12,3	11	- 1,3	-10,5
9	13,6	13,7	0,1	0,7
10	15,8	16	0,2	1,3
11	17,5	17,8	0,3	1,7
12	19,3	19	- 0,3	- 1,6
13	20,2	19,6	- 0,6	- 3
14	12,4	12,4	0	0
15	5,8	6,9	1,1	15,9

Nous n'avons pas été en mesure d'effectuer des prélèvements au cours de la variation de la concentration, c'est-à-dire en dehors du "palier de concentration". En effet, de tels prélèvements devant nécessairement être effectués dans la cuve de mesure nécessitent l'arrêt de la circulation.

En définitive, la méthode spectrophotométrique proposée permet de déterminer en continu et in situ la concentration en  $H_2O_2$  de solutions en circulation. Elle permet également ainsi que le montre la figure 4, de suivre des variations relativement rapides de concentration. Nous avons, en effet, pu enregistrer des variations de  $25\gamma/ml$  par minute sans aucune perturbation du système de mesure.

#### CONCLUSION.

L'étude de la transmission des solutions d'eau oxygénée dans l'ultra-violet a montré qu'il existe, dans le domaine de longueur d'ondes compris entre 220 et 195  $m\mu$ , une possibilité de détermination en continu et in situ de la teneur en  $H_2O_2$ . Les nombreux essais que nous avons effectués nous ont permis de constater que la précision obtenue est de l'ordre du microgramme par millilitre dans les plus mauvaises conditions. Cette méthode dosage permet, en outre, de suivre des variations rapides de concentration.

La principale application de cette méthode semble être constituée par l'étude de la

variation de la concentration en eau oxygénée de l'eau de refroidissement des réacteurs nucléaires. Elle est en effet d'une mise en oeuvre relativement simple et ne nécessite, en fait, que le montage d'une cuve d'absorption en quartz d'épaisseur convenable, en dérivation sur le circuit de refroidissement principal.

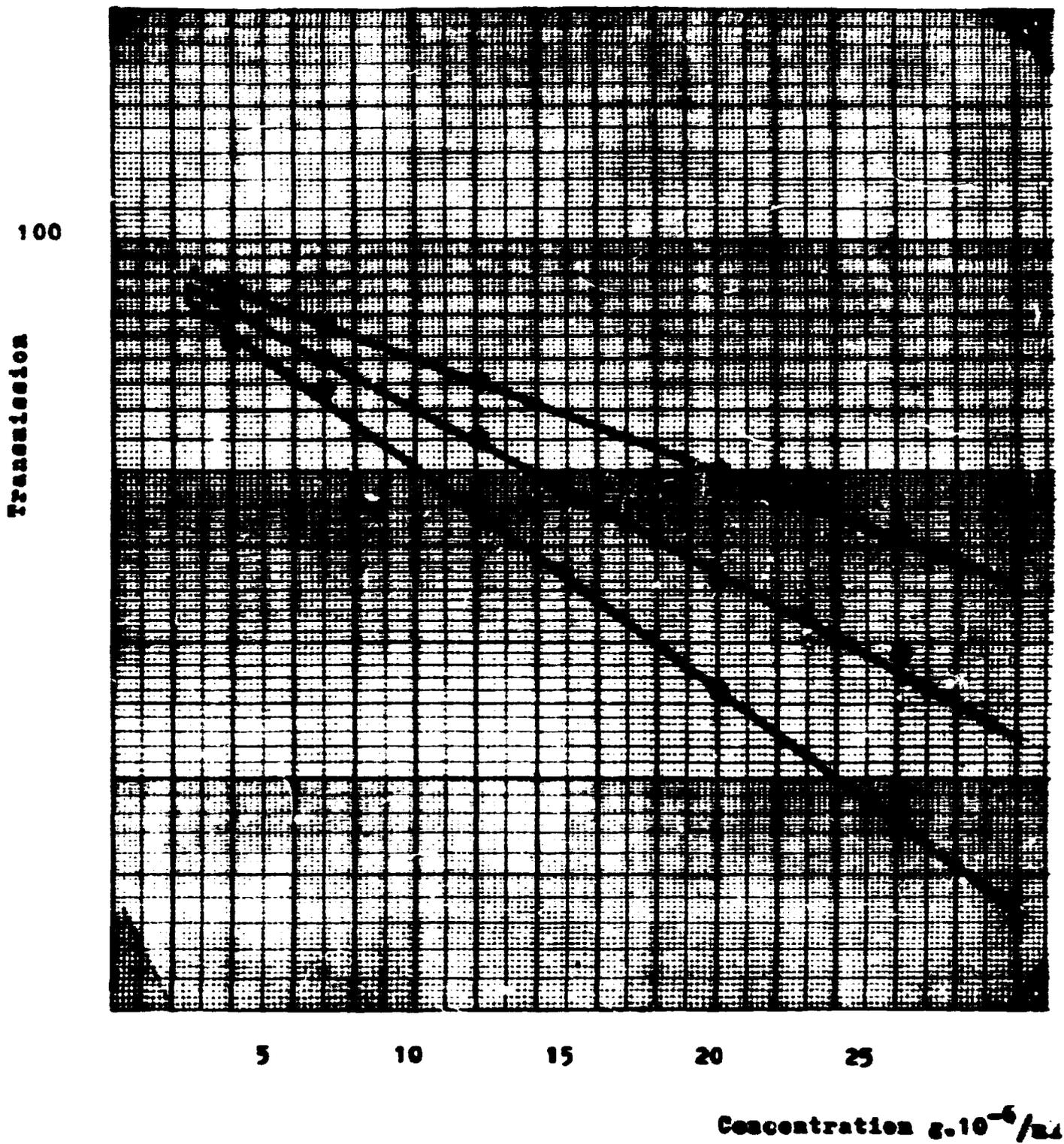
Il convient évidemment d'utiliser un spectrophotomètre U. V. de bonne qualité permettant l'enregistrement de la transmission en fonction du temps.

Des études récentes [3][4] ayant montré que la teneur en eau oxygénée de l'eau de refroidissement des réacteurs nucléaires de type piscine est comprise entre 10 et 20  $\mu\text{g/ml}$  ; il conviendrait d'utiliser des cuves de 5 à 10 cm d'épaisseur, afin d'obtenir une bonne précision. Il serait enfin souhaitable de pouvoir utiliser un spectrophotomètre permettant d'effectuer le dosage à 195 ou 200  $\text{m}\mu$ .

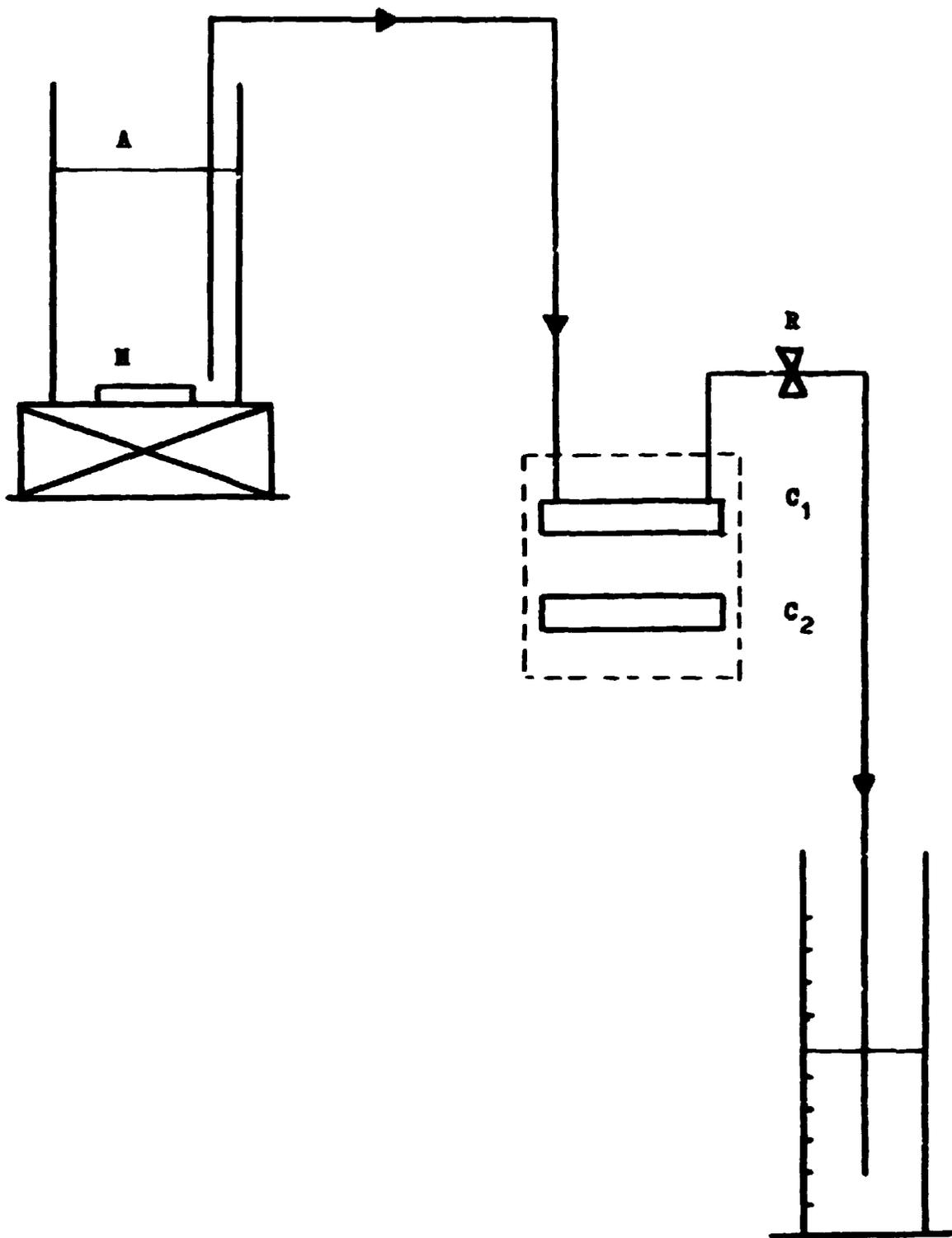
*Manuscrit reçu le 22 novembre 1963.*

BIBLIOGRAPHIE

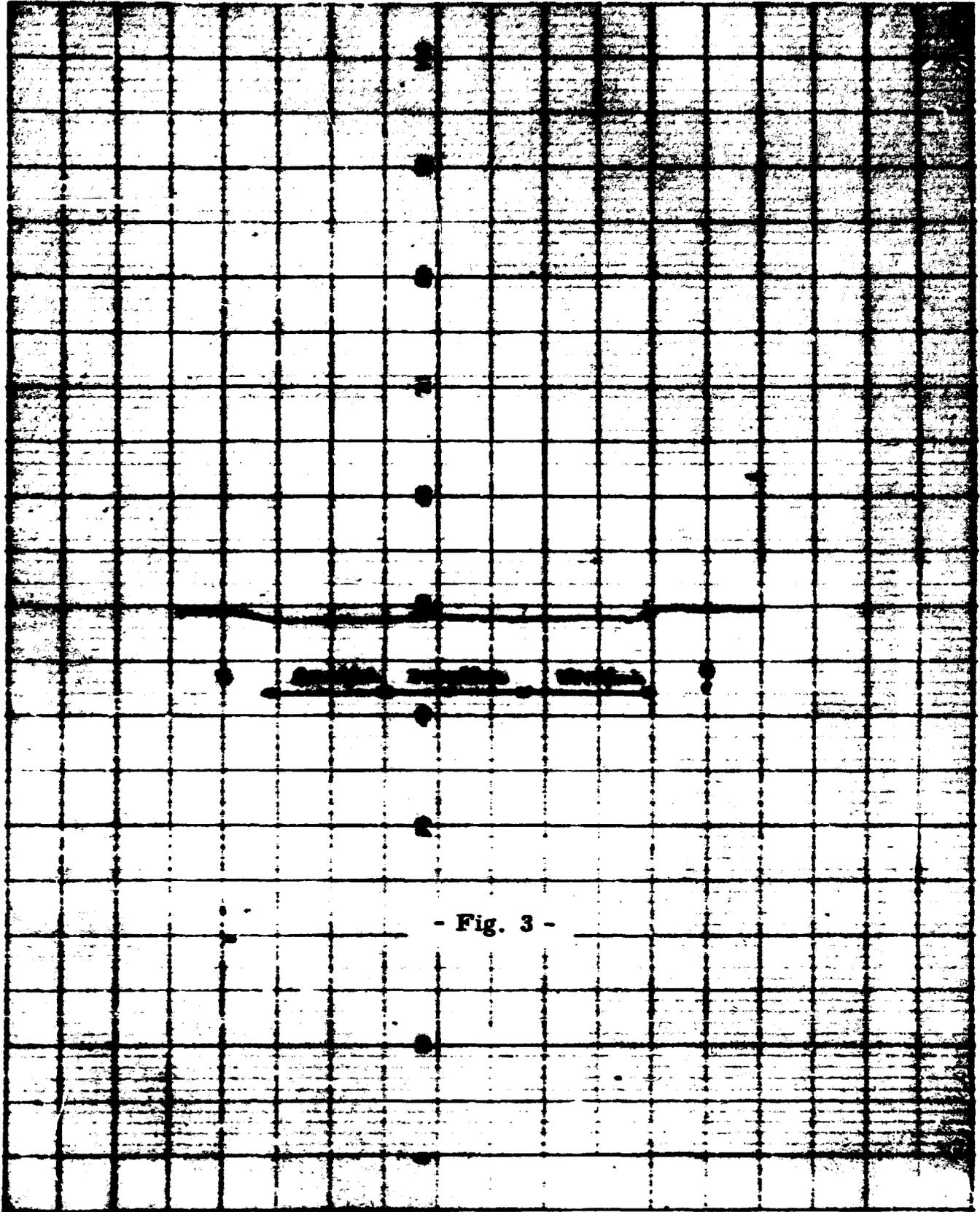
- [ 1 ] BESSON J. , PROST G.  
Contrat de Recherche GR-045  
  
PROST G. H.  
Thèse d'Ingénieur-Docteur, Grenoble, 1963
- [ 2 ] HENRI V. et WURMSER R. C.  
C. R. 156, 1913, 1012
- [ 3 ] CHENOUEARD J. , ROZENBERG J. , DOLLE L. et DIRIAN G.  
Rapport C. E. A. n° 2088, 1961
- [ 4 ] Note interne C. E. N. G. Int/Pi 312

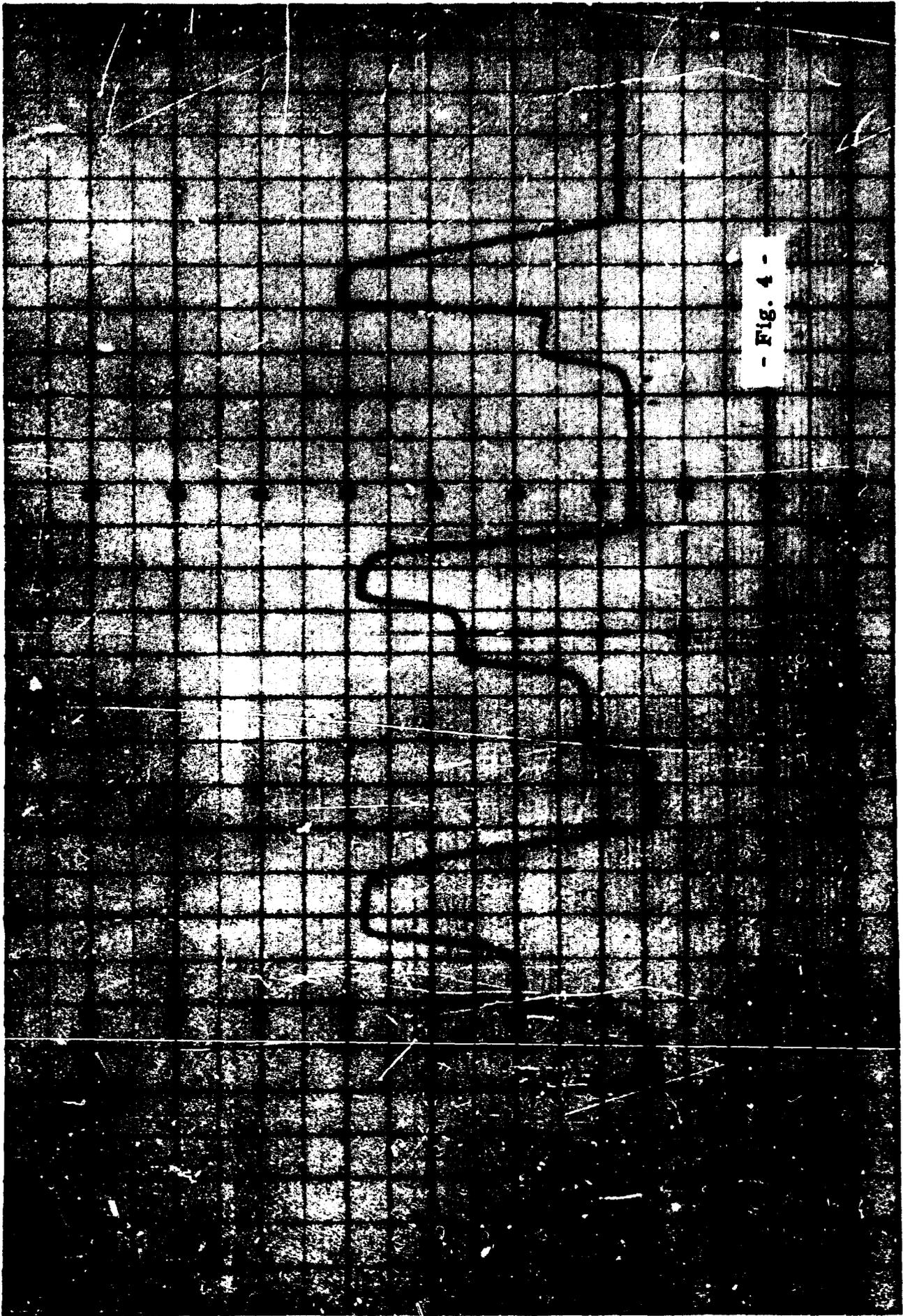


- Fig. 1 -



- Fig. 2 -





**FIN**