

CHAMPEIX L., DARRAS R., DUFLO J.

Rapport C.E.A. n° 835

Dosage de l'oxygène dans le sodium - La méthode au mercure son utilisation dans le cas de très faibles teneurs.

Sommaire.- La méthode au mercure pour le dosage de l'oxygène dans le sodium est connue depuis une dizaine d'années, elle est probablement la plus utilisée. Nous avons voulu préciser dans quelle mesure elle était valable dans le domaine des faibles teneurs avec une précision acceptable.

Nous décrivons en détail l'appareil utilisé pour l'analyse, le mode opératoire et la méthode d'étalonnage. Nos essais nous ont conduit à adopter la spectrographie de flamme pour le dosage de la soude formée, les erreurs introduites par la présence de chlorure de sodium et de calcium sont discutés.

Les résultats obtenus sont examinés du point de vue de la reproductibilité, de la justesse.

Moyennant un mode opératoire très soigné, cette méthode permet le dosage de l'oxygène dans le sodium, même à des teneurs inférieures à 10 ppm avec une précision satisfaisante.

1959

15 pages

CHAMPEIX L., DARRAS R., DUFLO J.

Rapport C.E.A. n° 835

Oxygen titration in sodium - The mercury method and its use for very low values.

Summary.- The mercury method for the oxygen titration in sodium has now been known for ten years and is probably the more frequently. In this text, precisions are given to what extent it is valuable when used in microanalysis.

Details are given on the apparatus, its manipulation and its calibration. After testing, we have decided to use flame spectrography to titrate the sodium hydroxide formed. Discussions are exposed on the errors due to the presence of sodium chloride and calcium.

Results are examined from the point of view of their reproductibility and accuracy.

If great care is taken, this method allows oxygen titration in sodium even for values below 10 ppm with satisfactory precision.

1959

15 pages

PRÉSIDENCE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

DOSAGE DE L'OXYDE DE SODIUM DANS LE SODIUM

**La méthode au mercure : son utilisation
dans le cas de très faibles teneurs**

par

L. CHAMPEIX , R. DARRAS et J. DUFLO

Rapport CEA No **835**

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

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Département de Métallurgie
et de Chimie Appliquée

Service de Chimie des Solides

DOSAGE DE L'OXYDE DE SODIUM DANS LE SODIUM

La méthode au mercure : son utilisation dans le cas de très faibles teneurs

par

L. CHAMPEIX, R. DARRAS et J. DUFLO

1958

DOSAGE DE L'OXYDE DE SODIUM DANS LE SODIUM

La méthode au mercure : son utilisation dans le cas de très faibles teneurs.

RÉSUMÉ

Moyennant un mode opératoire très soigné et avec l'aide de la spectrophotométrie de flamme, la méthode au mercure permet le dosage de l'oxygène dans le sodium, même à des teneurs inférieures à 10 ppm, avec une précision satisfaisante.

INTRODUCTION

Il est reconnu que la corrosion des métaux (uranium, aciers inoxydables, zirconium, etc...) par le sodium liquide est fortement accrue, si ce dernier renferme des teneurs en oxyde, même faibles. On doit donc disposer d'une méthode suffisamment sensible pour déterminer ces faibles teneurs.

BIBLIOGRAPHIE

La méthode au mercure a été la première utilisée par les chercheurs américains vers 1950 pour doser l'oxygène dans le sodium ; elle reste probablement encore aujourd'hui la plus utilisée. Le principe est le suivant : l'addition de mercure provoque la formation d'amalgame de sodium liquide sans réagir avec l'oxyde Na_2O solide qui se rassemble à la surface de la phase liquide. Après plusieurs lavages et décantations, l'oxyde — qui se trouve alors à la surface d'une couche de mercure — est transformé en soude par addition d'eau, puis la soude est titrée.

PEPKOWITZ et JUDD [1], les premiers, citent cette méthode en 1950 : ils dosent de 70 à 400 ppm à ± 50 ppm près.

En 1954, les mêmes auteurs [2] présentent quelques modifications de détail et indiquent une reproductibilité améliorée à ± 17 ppm.

En 1951, WILLIAMS et MILLER [3] suppriment le gaz inerte utilisé par PEPKOWITZ et JUDD et travaillent sous vide.

D'autres méthodes ont été proposées :

WHITE et ROSS [4], puis SILVERMAN et SHIDELER [5] [6] utilisent la réaction du bromure de butyle sur le sodium et opèrent en solution dans l'hexane. La difficulté consiste à obtenir des réactifs suffisamment anhydres pour la sensibilité recherchée.

HUMPHREYS [7] distille le sodium et dose l'alcalinité sur le résidu.

L'objet de notre travail était de préciser dans quelle mesure la méthode au mercure peut être utilisée dans le domaine des faibles teneurs (au-dessous de 20 ppm) avec une précision acceptable.

APPAREILLAGE, REACTIFS :

Appareil de dosage (voir figure 1).

Nous avons modifié le montage de PEPKOWITZ de manière à travailler sous vide : vide poussé de 10^{-6} mm de mercure pour la partie B et vide primaire de 10^{-3} mm de mercure pour la partie C. Les deux canalisations de vide sont indépendantes.

Nos essais ont été effectués avec des ampoules partiellement remplies de sodium et scellées sous vide. La masselotte en fer doux enrobé de verre, commandée par un électro-aimant, permet de briser ces ampoules dans le tube à réaction de forme appropriée et d'éviter ainsi toute contamination.

La soude formée peut être dosée soit par acidimétrie, soit au spectrophotomètre de flamme.

Appareil d'oxydation (voir figure 2).

Ce dispositif permet d'introduire avant l'analyse une quantité mesurée d'oxygène dans le tube à réaction, puis de recueillir et mesurer le volume d'oxygène qui n'a pas réagi avec le sodium et, ainsi, de préparer des étalons.

Réactifs :

- Mercure distillé (de l'eau distillée agitée avec ce mercure doit conserver une réaction neutre).
- HCl 2N
- NaOH 2N

MODE OPERATOIRE :

- 1° — Préparer les différentes parties de l'appareillage soigneusement nettoyées et séchées.
- 2° — Monter l'appareil.
Eviter tout excès de graisse sur les rodages. Utiliser l'Apiezon N.
- 3° — Mettre l'appareil sous vide.
Un vide de 10^{-4} mm de mercure est maintenu dans le tube à réaction jusqu'à la fin de la manipulation.
- 4° — Flamber le tube à réaction pour éliminer les dernières traces d'eau.
- 5° — Introduire quelques cm³ de mercure dans le tube à réaction, ce qui évite l'obstruction du tube d'écoulement au début de la réaction.
- 6° — Briser l'ampoule de sodium à l'aide de la masselotte.
- 7° — Introduire 20 à 30 cm³ de mercure dans le tube à réaction.
- 8° — Laisser réagir 30 à 40 minutes, afin que tout l'amalgame formé soit homogène et liquide.
- 9° — Faire couler la plus grande partie de l'amalgame dans le réservoir C.
Prendre soin de laisser quelques cm³ au-dessus du robinet pour ne pas entraîner d'oxyde.
- 10° — Reprendre les opérations 7, 8 et 9, dix à quinze fois.
On utilise au total environ 400 cm³ de mercure.
Le temps de réaction est progressivement diminué jusqu'à 5 minutes.
- 11° — De temps à autre, l'amalgame est extrait de l'appareil en cassant le vide en C.
- 12° — Agiter les portions successives d'amalgame avec de l'eau distillée contenant un indicateur de pH. Lorsque cette solution ne présente plus de réaction alcaline, on a du mercure pur, l'extraction est terminée.
- 13° — Laisser quelques cm³ de mercure dans le tube à réaction, afin de ne pas entraîner l'oxyde.
- 14° — Introduire 5 à 10 cm³ d'eau distillée neutre pour dissoudre Na₂O.
- 15° — Casser le vide et soutirer mercure et eau distillée dans un bécher en polythène.
- 16° — Rincer le tube à réaction à l'eau distillée jusqu'à disparition de la réaction alcaline.
Recueillir soigneusement ces eaux de lavage dans le bécher.
- 17° — Doser NaOH formé (voir plus loin).
- 18° — Doser le sodium contenu dans l'amalgame pour déterminer le poids de l'échantillon initial : ajouter 50 cm³ de HCl 2N puis titrer en retour par NaOH 2N en présence de phénolphtaléine.

L'ensemble de ces opérations s'effectue normalement en 6 heures, mais un même opérateur peut mener simultanément 3 ou 4 dosages s'il dispose du nombre correspondant de tubes d'extraction.

DETERMINATION DE LA QUANTITE DE SOUDE FORMEE.

PEPKOWITZ et JUDD titraient la soude formée par de l'acide chlorhydrique en présence de phénolphtaléine.

Nous nous sommes efforcés de préciser les possibilités du dosage acidimétrique, en utilisant un pH mètre et celles du dosage par spectrophotométrie de flamme.

a) Dosage acidimétrique.

Afin d'évaluer la précision que l'on peut attendre de cette méthode, les courbes représentées sur la figure n° 3 ont été tracées de la manière suivante : une solution de soude N/10 est préparée à partir de soude décarbonatée, puis une solution d'acide chlorhydrique N est titrée par la solution de soude N/10. (Pour l'établissement des courbes de pH les volumes de HCl lus sur la burette sont corrigés en volume de HCl exactement N, N/10, N/100). Ces deux solutions sont ensuite diluées 10 fois, puis 100, puis 1000, etc... et les courbes de titrages correspondants tracées. Dans chaque cas, 100 cm³ de soude correspondent stoechiométriquement à 10 cm³ d'acide.

Le tableau suivant indique les titrages effectués, ainsi que :

1° La quantité d'oxygène contenue dans l'oxyde de sodium qui, dissous dans 100 cm³ d'eau, donnerait une solution de soude à la concentration indiquée.

2° La teneur en oxygène correspondante, en supposant une prise d'essai de 2 g de sodium et l'utilisation de 100 cm³ d'eau pour dissoudre Na₂O.

Courbe N°	NaOH	HCl	γ d'oxygène	teneur en oxygène dans le sodium
1	N/10	N	80.000	4 %
2	N/100	N/10	8 000	0,4 %
3	N/1.000	N/100	800	400 ppm
4	N/10 000	N/1 000	80	40 ppm
5	N/100 000	N/10.000	8	4 ppm

De l'examen de ces courbes on peut tirer les renseignements suivants :

1° La fin du titrage paraît se situer à un pH d'environ 6,5.

2° Si on considère les courbes 1 et 2 et suppose un titrage effectué à une goutte près, la valeur pH 6,5 est déterminée à ± 0,25 unité pH.

3° Considérons la courbe 4 (correspondant à 40 ppm) l'imprécision sur le résultat du titrage est de l'ordre de ± 15 %.

4° La courbe 5 (correspondant à 4 ppm) montre que le dosage est illusoire dans de telles conditions de dilution.

En conclusion :

Le titrage peut être effectué soit au pH mètre; soit à l'aide d'un indicateur ayant un début de virage voisin de 6,5, le rouge de méthyle par exemple.

Le dosage acidimétrique est valable et commode dans le cas de teneurs élevées (400 ppm). Il reste acceptable entre 400 et 40 ppm, mais devient difficilement utilisable dans le domaine des teneurs inférieures à 40 ppm. La spectrométrie de flamme est alors préférable.

Remarque :

Toutefois, si l'on ne dispose pas de spectromètre de flamme, un dosage acidimétrique est encore possible dans les conditions suivantes :

— Utiliser un acide de titrage assez concentré (5/1 000 N par exemple) de manière à obtenir un rapport du volume d'acide au volume de solution de soude à titrer de l'ordre de 1/100.

— Utiliser une burette permettant de titrer par un volume d'acide de l'ordre de 0,5 cm³.

— Opérer à l'ébullition pour éviter l'influence du CO₂ atmosphérique.

Exemple : A partir d'une solution de NaOH N/10 titrée par HCl N/10 en présence de rouge de méthyle, nous avons préparé par dilutions successives une solution 5,12 10⁻⁵N. 40 cm³ de cette solution contiennent 16,4 γ d'oxygène. Nous avons titré cette prise d'essai de 40 cm³ par HCl 5/1 000 N à 100° C en présence de rouge de méthyle. Les résultats obtenus sont les suivants : (volume de solution acide utilisée pour obtenir le virage)

$$0,42 \text{ cm}^3 - 0,40 \text{ cm}^3 - 0,40 \text{ cm}^3 - 0,37 \text{ cm}^3$$

soit 0,40 ± 5 %,

ce qui correspond à un titre de 5,0 — 10⁻⁵ N, une quantité d'oxygène de 16,0 γ ± 1 et une teneur en oxygène de 8 ppm pour une prise d'essai d'un gramme de sodium.

b) *Dosage du sodium par spectrophotométrie de flamme.*

La méthode consiste à mesurer la densité de la raie 5.960 Å du sodium. Elle présente un double avantage : elle est sensible (il est possible de déceler moins d'un γ de sodium) et nécessite peu de solution (moins de 5 cm³).

Exemple : Une solution de 100 cm³ de soude contient 8,45 γ d'oxygène (ce qui correspond à 4,2 ppm pour une prise d'essai de 1 g). Cette solution est concentrée à 5 cm³, puis dosée au spectrophotomètre de flamme. Le résultat trouvé est de 8,5 γ ± 2 %.

Cependant, l'utilisation de cette méthode spectrophotométrique pose deux problèmes liés à la présence éventuelle de ClNa et de CaO.

Présence de ClNa. — Le sodium du chlorure sera dosé au même titre que le sodium de la soude. Si la quantité de ClNa est notable, il convient donc de doser l'ion chlore et d'effectuer la correction.

Cependant, la solubilité de ClNa dans le sodium est très faible, WILLIAMS, GRAND et MILLER [8] l'ont trouvée très inférieure à 9 ppm à 400° C, ce qui correspondrait à une erreur de 2 ppm sur la teneur en oxygène.

Par ailleurs, opérant sur du sodium additionné de 10 % de ClNa, puis filtré à 150° C sur verre fritté, nous avons trouvé dans la solution aqueuse de soude 6 ppm de chlore, ce qui correspond à une erreur de 1,3 ppm sur la teneur en oxygène.

En conclusion, pour du sodium filtré l'erreur par excès introduite par le chlorure est inférieure à 1,5 ppm.

Présence de CaO. — Si une partie de l'oxygène se trouve à l'état de CaO, cet oxyde passera dans la solution de soude, mais ne sera évidemment pas dosée.

Il faut donc doser Ca si on veut déterminer cet oxygène.

EXAMEN CRITIQUE DE LA METHODE.

Nous examinerons les résultats obtenus au cours de nos essais de trois points de vue : reproductibilité, sensibilité et justesse, la spectrophotométrie de flamme étant seule retenue pour le dosage final de la soude.

a) Reproductibilité.

Ce problème est lié au mode de préparation des échantillons ; plusieurs méthodes ont été essayées, nous donnons pour chacune le nombre des essais effectués et les résultats obtenus :

Distillation sous vide	5 essais	26 ppm ± 7
Distillation sous vide avec addition de copeaux de TiZr dans la cuve en vue de fixer l'oxygène	8 essais	20 ppm ± 4
Filtration sur verre fritté n° 1 sous pression d'argon non purifié ..	3 essais	63,3 ppm ± 0,8
Filtration sur verre fritté n° 2 sous pression d'argon purifié (sur sodium liquid)	3 essais	7 ppm ± 1,5

En conclusion :

- le mode de préparation par filtration est préférable,
- l'écart d'une détermination avec la moyenne est alors 1,5 ppm,
- les écarts observés dans les autres cas ne semblent pas devoir être imputés à la méthode de dosage.

b) Sensibilité.

Nous n'avons pas dosé moins de 7 ppm en raison de l'insuffisance de nos méthodes de purification du sodium. Mais théoriquement la sensibilité n'est limitée que par la sensibilité du dosage spectrophotométrique du sodium : nous avons vu que cette méthode permet de déceler 1 γ de sodium, soit environ 0,3 ppm d'oxygène dans le sodium.

c) Justesse.

Nous avons vérifié que des quantités connues d'oxygène ajoutées au sodium étaient bien retrouvées à l'analyse et, d'autre part, que le « blanc » de la méthode était négligeable.

α) Addition d'oxygène :

Exemple n° 1. — Sodium filtré sur verre fritté n° 1 avec pression d'argon non purifié.

Essai	Teneur initiale ppm	O ₂ introduit ppm	Total théorique ppm	Teneur totale mesurée ppm	Ecart
44	Pas d'oxydation			63	} 63,3 ± 0,8
45				62,5	
48				64,1	
46	63,3 (1)	30,5	93,8	95,8	+ 2 %
47	63,3 (1)	39,7	103,0	103,6	+ 0,6 %

(1) D'après les essais 44, 45 et 48.

Exemple n° 2. — Sodium filtré sur verre fritté n° 2 avec pression d'argon purifié.

Essai	Teneur initiale ppm	O ₂ introduit ppm	Total théorique ppm	Teneur totale mesurée ppm	Ecart
52	Pas d'oxydation			6,8	
53				8,5	
54				5,8	
				7,0 ± 1,5	
55	7,0 (1)	27,7	34,7	33,7	- 3 %
56	7,0 (1)	25,6	32,6	34,7	+ 6 %
(1) D'après les essais 52, 53 et 54.					

Remarque. — Les différentes prises d'essai ne sont probablement pas identiques et la reproductibilité de la méthode de dosage elle-même est peut-être meilleure que ne l'indiquent les chiffres ci-dessus.

β) « Blanc » de la méthode :

La réalisation d'un véritable essai à blanc (avec du sodium totalement exempt d'oxygène) n'a pas été possible, aussi avons-nous indiqué sur un graphique (fig. 4) les poids d'oxygène dosés pour des poids croissants de la prise d'essai. Nous avons une droite passant sensiblement par l'origine, ce qui montre bien que l'essai à blanc est négligeable.

CONCLUSIONS.

- La méthode au mercure est valable même pour de faibles teneurs à condition d'utiliser le dosage spectrophotométrique pour les teneurs inférieures à 40 ppm.
- Nous avons pu doser 7 ppm avec une reproductibilité de ± 1,5.
- La sensibilité de la méthode de dosage et l'examen des diverses causes d'erreurs (blanc de la méthode, chlorures, etc...) nous permettent de penser qu'il est possible de doser des teneurs comprises entre 1 et 7 ppm avec une précision du même ordre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L.-P. PEPKOWITZ and W.-C. JUDD. — Anal. Chem. 22, 10, oct. 1950.
- [2] L.-P. PEPKOWITZ and W.-C. JUDD. — Anal. Chem. 26, 1, 246, janv. 1954.
- [3] D.-D. WILLIAMS and R.R. MILLER. — Anal. Chem. 23, 1865, 1951.
- [4] J.-C. WHITE and W.-J. ROSS. — Anal. Chem. 26, 1, 210, 1954.
- [5] L. SILVERMAN and M. SHIDELER. — Anal. Chem. 27, 10, 1660, 1955.
- [6] L. SILVERMAN and M. SHIDELER. — NAA-SR 1509.
- [7] J.-R. HUMPHREYS. — Amer. Inst. of Chem. Eng. - Nuclear Eng. and Sci. Congress - Preprint n° 67.
- [8] WILLIAMS, GRAND and MILLER. — NRI. Memorandum Report n° 424, Feb. 1955.

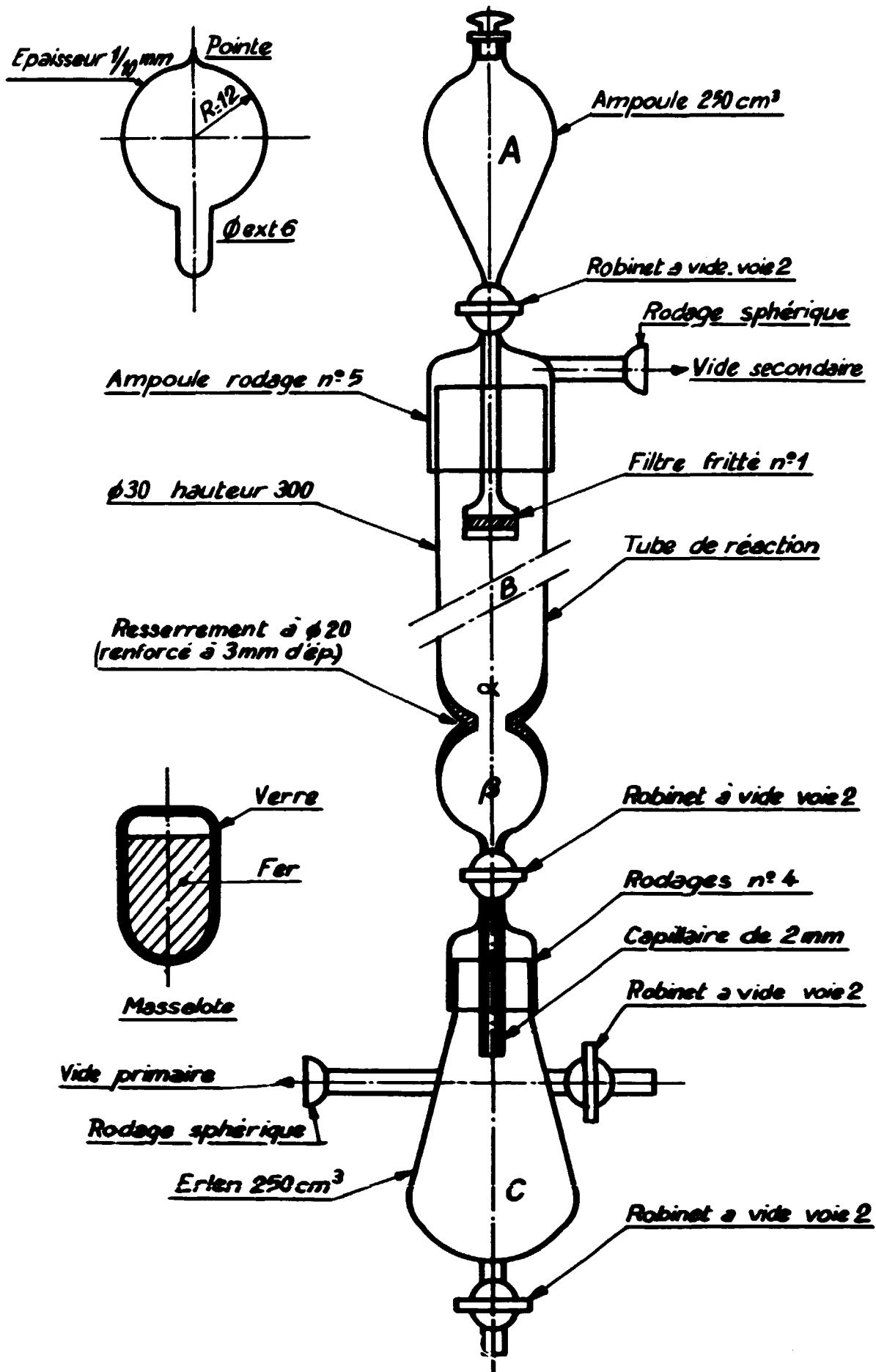


Fig:1

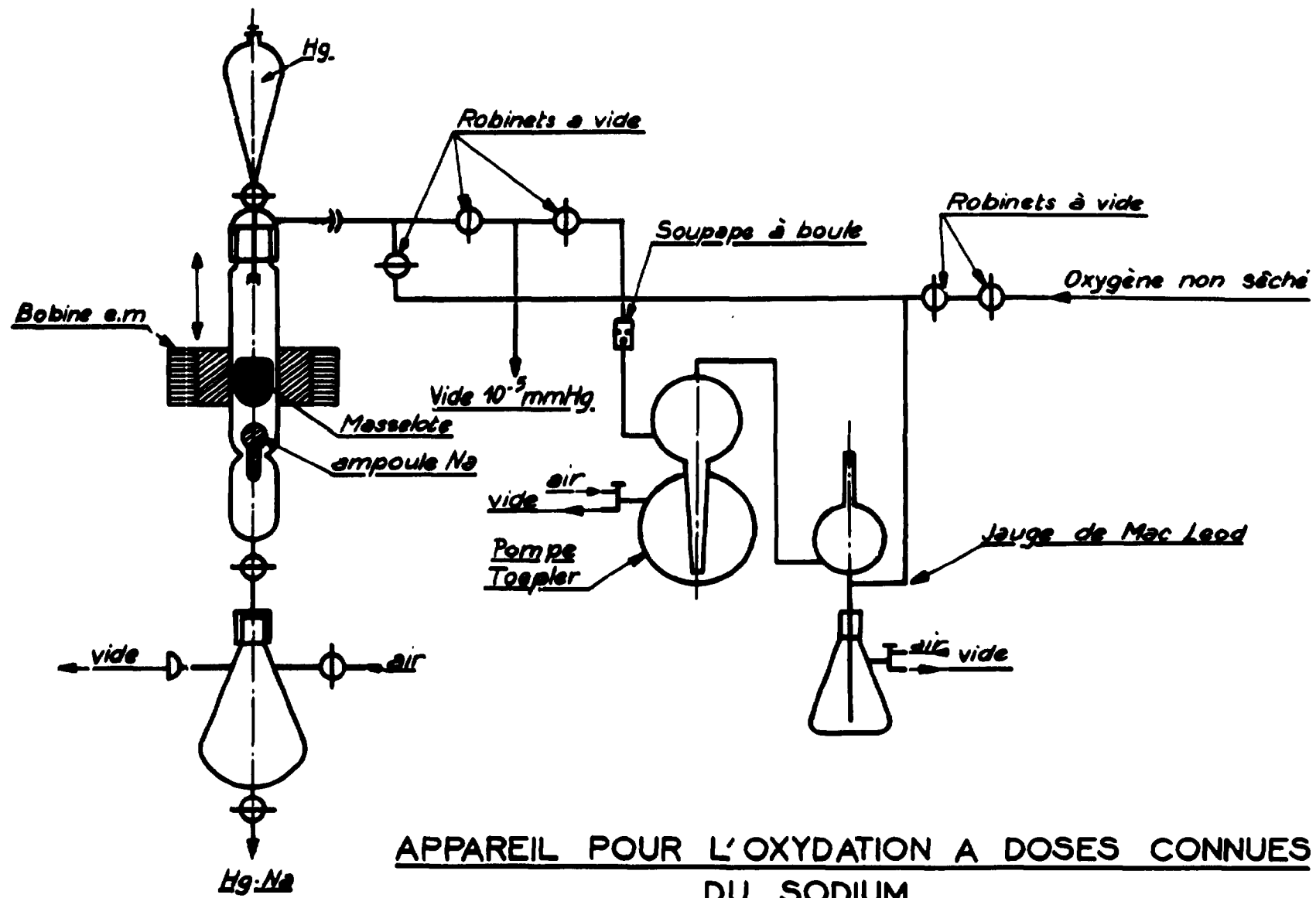


Fig:2

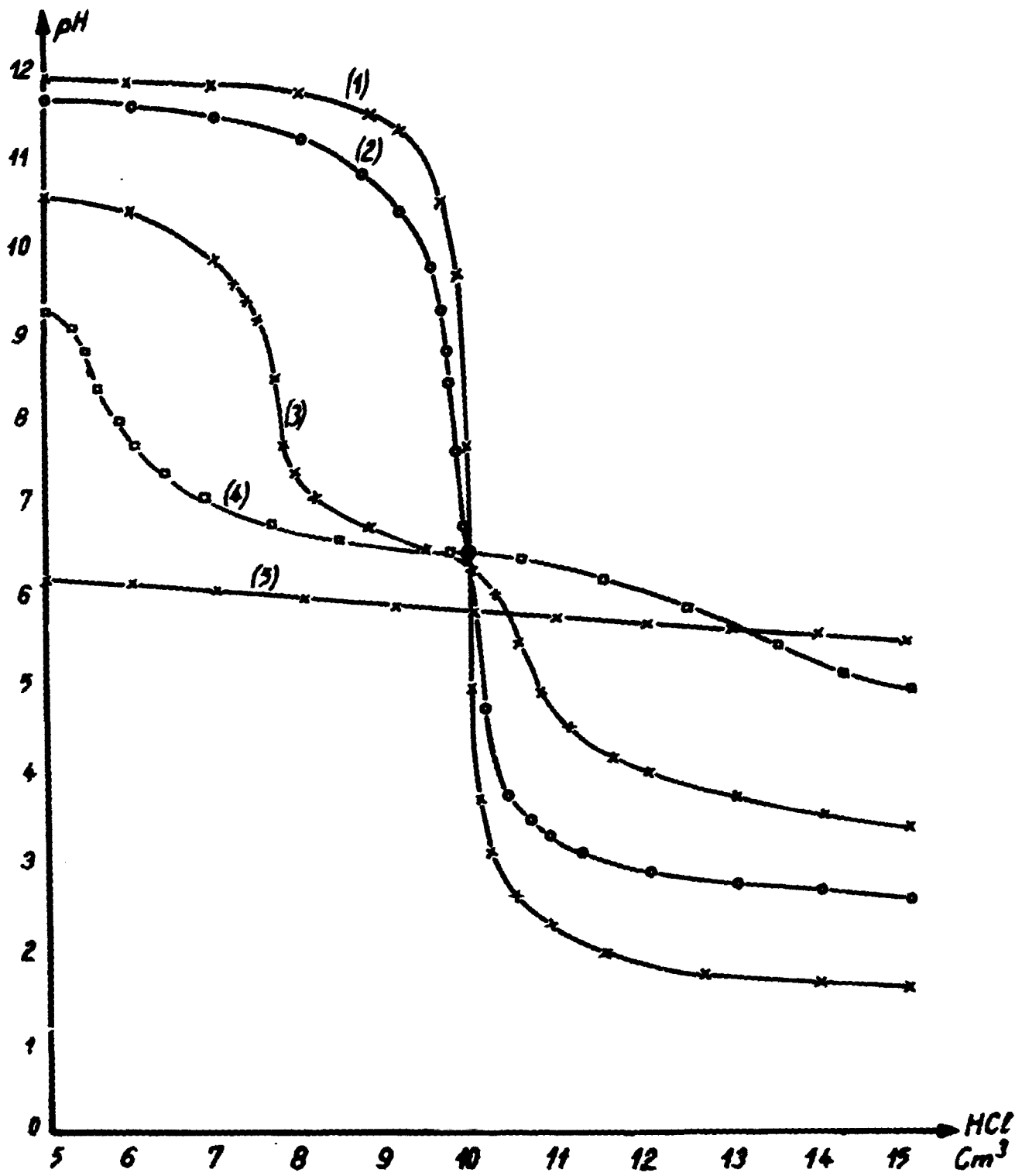
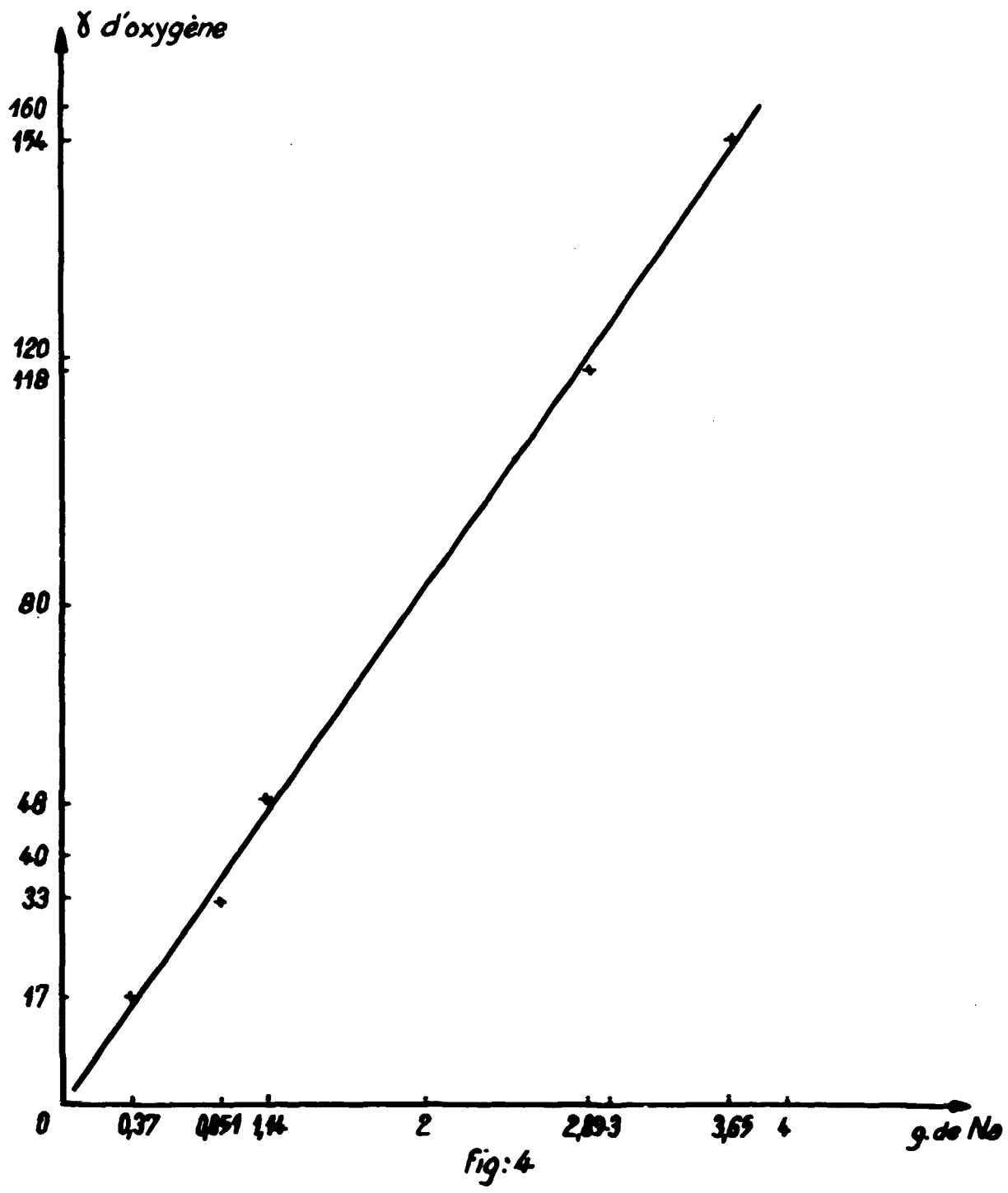


Fig:3



FIN