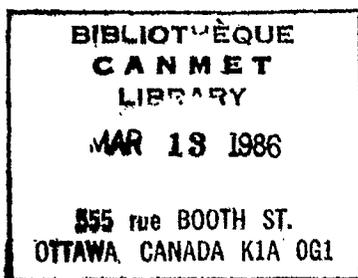


METHODES D'ANALYSES  
A L'USAGE  
DE L'USINE DE  
CONCENTRATION DE L'URANIUM  
par J.C. Ingles

Partie II      METHODES - URANIUM  
                 ET THORIUM

SER  
622(21)  
C212r  
866 F  
Pt. II

SER  
622(21)  
C212r  
B66F  
Pt. II



NOTE:

Ce document est une traduction intégrale de la version originale anglaise.

Les révisions qui s'imposaient n'ont pu être complétées à temps.

Par conséquent, des erreurs de traduction ont pu être glissées. Nous nous en excusons.

METHODES D'ANALYSES

A L'USAGE

DE L'USINE DE CONCENTRATION DE L'URANIUM

par J.C. Ingles

*Laboratoire des Sciences minérales*

Ministère de l'Energie, des  
Mines et des Ressources  
Centre canadien de la technologie  
des minéraux et de l'énergie

Monographie 866 de la Direction des mines

Prix: \$10.00

**BIBLIOTHÈQUE CANMET LIBRARY**

PARTIE II

MÉTHODES - URANIUM ET THORIUM

## PARTIE II - METHODES, URANIUM ET THORIUM

Uranium	Méthode
Dosage de l'uranium par fluorophotométrie	U - 1
Dosage de l'uranium "secondaire"; lixiviation par le carbonate-fluorimétrie	U - 2
Dosage colorimétrique de l'uranium - extraction par le tributylphosphate et l'acétate d'éthyle	U - 3
Dosage de l'uranium dans les solutions et les concentrés d'uranium par colorimétrie à l'hydroxyde de sodium et au peroxyde d'hydrogène après extraction par l'acétate d'éthyle	U - 4
Dosage de l'uranium dans les concentrés: extraction par le cupferron et réduction par le sulfate titaneux	U - 5
Dosage rapide de l'uranium: colorimétrie au thiocyanate après séparation par le cupferron et l'acide chlorhydrique	U - 6
Thorium	
Dosage du thorium par gravimétrie et colorimétrie après précipitation par l'acide sébacique et extraction par l'oxyde de mésityle	Th - 1
Dosage colorimétrique du thorium par précipitation par l'oxalate en présence de lanthane	Th - 2
Dosage volumétrique du thorium	Th - 3

Dosage de l'uranium par  
fluorophotométrie

Méthode U - 1

	Page
Portée	3
Domaine d'application	3
Principe	
Fluorescence et inhibition	4
Effet "de la perle brune"	6
Contamination	6
Laboratoire de fluorimétrie	
Distribution du laboratoire	6
Hottes	6
Appareillage	
a) Généralités	8
b) Description et réglage du brûleur	11
c) Alimentation en air	13
d) Alimentation en gaz	16
e) Alimentation en vapeur	16
f) Fluorimètre MIT, modèle 3	16
g) Fluorimètre Galvanek-Morrison	20
h) Vérification de la linéarité de la réponse de l'instrument	25
i) Vérification de la performance du fluorimètre	25
j) Nettoyage des coupelles en platine	25
Réactifs	27
Enregistrement des échantillons	29
Mode opératoire	
a) Préparation des échantillons	
Solides	
Traitement par plusieurs acides	29
Traitement par l'acide nitrique	30
Solides réfractaires	
Frittage avec le peroxyde de sodium	30
Bombe de fusion Parr	31
Fusion au pyrosulfate	32
Echantillons de liquide organique	
Décomposition acide	32
Fusion au pyrosulfate	33
Fusion au carbonate	33
Extraction par une solution de carbonate de sodium	33
Extraction par l'acide nitrique	33
Echantillons de solution	33

b)	Élimination des inhibiteurs	
	Extraction du manganèse interférent	34
	Extraction par l'acétate d'éthyle	34
	Extraction du thorium	34
c)	Dilution	34
d)	Disposition des échantillons dans les coupelles en platine	35
e)	Fusion	38
f)	Utilisation du fluorimètre (fluorimètre MIT, modèle 3)	38
g)	Utilisation du fluorimètre (fluorimètre GM)	38
	Calculs	40
	Références	41
<i>Tableaux</i>	1 - Débits de vaporisation ( $\text{pi}^3/\text{h}$ ) du propane dans une bouteille de 100 livres	16
	2(A) - Dilution des échantillons de solution	35
	(B) - Dilution des échantillons de solides	36
	3 - Larges gammes de dilution (analyse approximative rapide des solutions)	36
<i>Figures</i>	1. Erreur dans un dosage fluorimétrique simple de 4 perles	3
	2. Effets d'inhibition dus au fer et au manganèse	4
	3. Laboratoire d'analyses fluorimétriques	7
	4. Plateau pour coupelles	8
	5. Détails des coupelles en platine employés pour les perles de fluorure	9
	6. Appareil à pastiller pour fluorure de sodium	10
	7. Générateur de vapeur, presse-coupelles, laveur de pipette	12
	8. Détails des modifications apportées au brûleur Fletcher à flamme radiale	13
	9. Détails des modifications du brûleur Fletcher à flamme radiale	14
	10. Dispositif de réglage de l'alimentation par aspirateur	15
	11. Mélangeur d'air et de gaz employé avec le dispositif d'alimentation par aspirateur	15
	12. Jauge de gaz	17
	13. Fluorimètre MIT, modèle 3	18
	14. Hotte pour fusion	18
	15. Diagramme schématique du fluorimètre MIT, modèle 3	19
	16. Alimentation à haute tension, fluorimètre MIT, modèle 3	19
	17. Fluorimètre Jarrell-Ash Galvanek-Morrison	20
	18A. Diagramme du circuit électrique du fluorimètre Jarrell-Ash Galvanek-Morrison	22
	18B. Diagramme du circuit électrique modifié du fluorimètre Jarrell-Ash Galvanek-Morrison	23
	19. Courbe d'étalonnage	26
	20. Données du fluorimètre	28
	21. Feuilles de données du laboratoire de fluorimétrie	29
	22. Bombe au peroxyde de sodium	30
	23. Bombe assemblée et fixation du fil fusible	31
	24. Disposition des coupelles sur le plateau	35
	25. Disposition des coupelles au-dessus du brûleur	37

## PORTÉE

La méthode fluorophotométrique peut être employée pour le dosage de l'uranium dans un échantillon quelconque, si un écart-type d'environ  $\pm 5 \%$  est acceptable. La Direction des mines utilise cette méthode avec des échantillons pauvres ou encore des échantillons riches qui ne peuvent être analysés autrement en raison de leur faible masse.

## DOMAINE D'APPLICATION

Pour un dosage quantitatif, la limite inférieure est d'environ  $1 \times 10^{-9}$  gramme (1 millimicrogramme) de  $U_3O_8$ , ce qui correspond à 0.0001 gramme par litre pour les solutions ou à 0.00025 % pour les solides (dissolution de 2 grammes d'échantillon pour préparer 50 millilitres de solution). Il est possible d'abaisser cette limite inférieure en soumettant l'échantillon à une concentration préalable, une extraction par l'acétate d'éthyle par exemple.

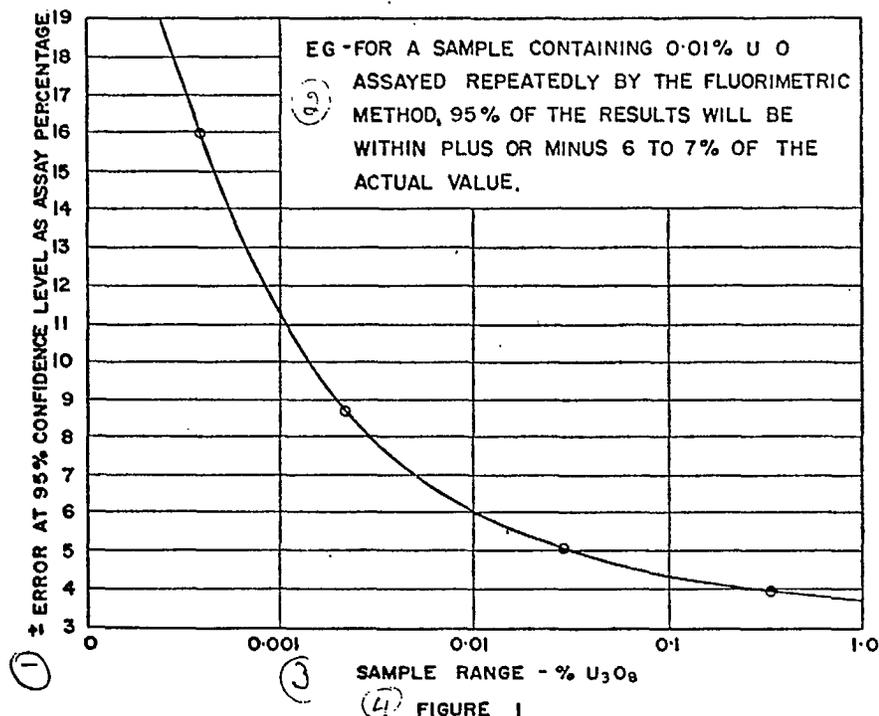
- 1) ERREUR ( $\pm$ ) (SEUIL DE CONFIANCE À 95 %) EN POURCENTAGE DU TITRE
- 2) POUR UN ÉCHANTILLON RENFERMANT 0.01 % DE  $U_3O_8$  DOSE PLUSIEURS FOIS PAR FLUORIMÉTRIE, 95 % DES RÉSULTATS TOMBERONT À  $\pm 6 - 7 \%$  DE LA VALEUR RÉELLE
- 3) GAMME DE CONCENTRATIONS - % de  $U_3O_8$
- 4) FIGURE 1
- 5) ERREUR DANS UN DOSAGE FLUORIMÉTRIQUE SIMPLE DE 4 PERLES

### SCOPE

The fluorophotometric method may be used for the determination of uranium in any sample, provided that a standard deviation of approximately  $\pm 5\%$  is acceptable. At the Mines Branch the method is reserved for low-grade samples, and for high-grade material when there is insufficient sample for the other methods.

### RANGE

The lower limit for quantitative determination is about  $1 \times 10^{-9}$  grams (1 millimicrogram) of  $U_3O_8$ . This corresponds to 0.0001 grams per litre for solutions or 0.00025% (based on a 2-gram sample dissolved to give 50 ml of solution) for solids. The lower limit can be decreased if a prior concentration step such as an ethyl acetate extraction is used.



### ⑤ ERROR IN FLUORIMETRIC ANALYSIS FOR A SINGLE DETERMINATION CONSISTING OF 4 BEADS

The upper limit has been arbitrarily set at 1% for solids and 1 gm per litre for solutions, since above these concentrations, greater accuracy is possible by the other methods. The error of the fluorophotometric method at various sample concentration ranges is given in Figure 1. This figure is based on the use of the Mohr-type graduated pipette. A substantial increase in accuracy can be expected using micropipettes ( $\pm 3\%$  on 2 beads on 0.5% material).

La limite supérieure a été fixé arbitrairement à 1 % pour les solides et à 1 gramme par litre pour les solutions, puisqu'avec des concentrations supérieures il est possible d'atteindre une plus grande précision en employant d'autres méthodes. La figure 1 présente l'erreur obtenue en fluorophotométrie pour diverses gammes de concentration. Ces essais ont été effectués en utilisant une pipette graduée type Mohr; on peut toutefois atteindre une plus grande précision avec des micropipettes ( $\pm 3\%$  avec 2 perles d'un matériau à 0.5 %).

- 4 -  
PRINCIPE

Fluorescence et inhibition

Les perles d'uranium dans du fluorure de sodium émettent une vive fluorescence quand elles sont éclairées par une lumière ultraviolette (1). On observe une réaction semblable avec d'autres fluorures alcalins et d'autres mélanges de fluorure et de carbonate et également avec le borax, même si dans chaque cas l'excitation et l'émission peuvent avoir lieu à une longueur d'onde différente. La fluorescence émise par les perles préparées avec des solutions pures d'uranium augmente linéairement avec la concentration d'uranium et peut être mesurée à l'aide d'un dispositif d'illumination et de détection de la lumière (2, 3, 4).

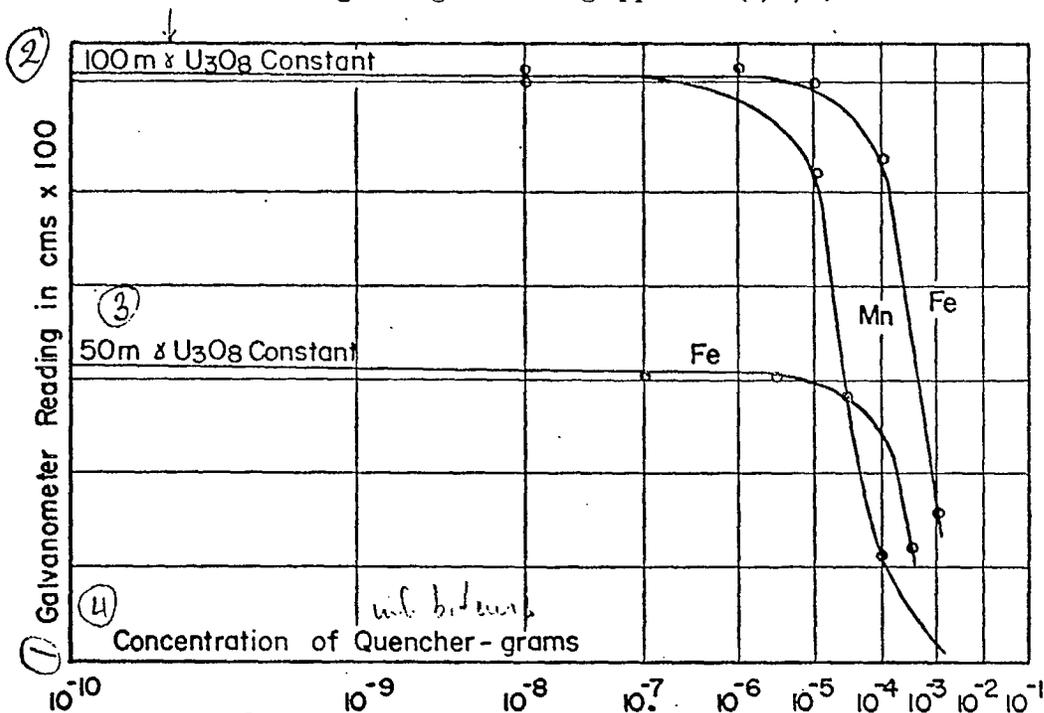
- 1) Lecture du galvanomètre (cm x 100)
- 2) 100 m $\gamma$  de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (constante)
- 3) 50 m $\gamma$  de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (constante)
- 4) Concentration d'inhibiteur (grammes)
- 5) Figure 2-Effets d'inhibition dus au fer et au manganèse

La présence de quantités considérables de certains éléments interférents appelés inhibiteurs diminue l'intensité de la fluorescence émise. Cet effet est appelé "inhibition". La figure 2 illustre l'effet quantitatif de certains inhibiteurs courants. On a établi que l'intensité de l'inhibition dépend du rapport de la quantité d'inhibiteur à la quantité de fondant, plutôt que du rapport de la masse d'inhibiteur à celle du U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (5). Parmi les divers fondants utilisables, le fluorure de sodium ou le mélange de fluorure de sodium et de fluorure de lithium, à 98:2, recommandé par Centanni (12) constituent les milieux les plus sensibles; par conséquent la solution d'uranium peut habituellement être diluée de telle sorte que les inhibiteurs n'exercent plus aucun effet. Toutefois, l'erreur est minimale lorsque la quantité d'uranium dans la perle se situe entre  $5 \times 10^{-8}$  gramme et  $2 \times 10^{-7}$  gramme (c'est-à-dire entre 50 et 200 millimicrogrammes), avec des perles étalons à 100 millimicrogrammes. Avec des concentrations supérieures, il peut se produire une certaine forme d'auto-inhibition de l'uranium, et avec des teneurs inférieures, les lectures deviennent si faibles que l'erreur instrumentale

## OUTLINE

## Fluorescence and Quenching

Uranium fluoresces brilliantly when it is fused into beads of sodium fluoride and is then illuminated with ultra-violet light (1). It behaves similarly with other alkali fluoride and fluoride-carbonate mixtures and with borax, although in each case a different excitation and emission wave length may result. Fluorescence output of beads prepared from pure uranium solutions increases linearly with increasing uranium concentration and can be measured by means of a suitable illuminating and light-detecting apparatus (2, 3, 4).



(5) FIG. 2—QUENCHING EFFECTS OF IRON AND MANGANESE

The output of fluorescence is reduced by the presence of excessive quantities of certain interfering elements called quenchers, that produce an effect known as quenching. Figure 2 illustrates the quantitative effect of certain common quenchers. It has been established that the amount of quenching that occurs is a function of the ratio of quencher to flux, rather than of the ratio of quenchers to  $U_3O_8$  (5). Of the various fluxes that may be used, sodium fluoride or the 98:2 sodium fluoride-lithium fluoride mixture recommended by Centanni (12) give the highest sensitivity, and as a result the uranium-containing solution can usually be so diluted that quenchers are without effect. However, minimum error results when the amount of uranium in the bead is in the range  $5 \times 10^{-8}$  grams to  $2 \times 10^{-7}$  grams (i.e. 50 to 200 millimicrograms), using 100 millimicrograms in the standard beads. Above this range, some self-quenching by uranium may occur, and below it, the readings become small enough for instrumental error to become a factor (4). The possibility of quenching is always present and for this reason all samples are determined in the following

prend de l'importance (4). L'inhibition est toujours possible; aussi, dans le mode opératoire qui suit tous les échantillons doivent-ils être analysés en utilisant deux parties aliquotes différentes, le volume de l'une étant le double de celui de l'autre. Puisqu'on emploie la même quantité de fluorure de sodium pour les deux, le rapport inhibiteur-fondant sera plus élevé dans le deuxième cas, et s'il se produit une inhibition, ce dernier échantillon donnera un résultat inférieur.

Deux méthodes sont utilisables lorsqu'on décèle une inhibition: (1) "l'addition d'échantillons" et (2) la séparation de l'uranium des inhibiteurs.

"L'addition d'échantillons" suppose le mélange d'une quantité connue de solution d'uranium (exempte d'inhibiteurs) à une partie aliquote de la solution de concentration inconnue, renfermant des inhibiteurs. On prélève également une deuxième partie aliquote, de même volume, sans y ajouter d'uranium, puis on mesure la fluorescence émise par les perles préparées avec ces deux solutions. Puisqu'il ne dépend que du rapport inhibiteur-fondant, le pourcentage d'inhibition sera le même tant avec le mélange quantité connue d'uranium - solution qu'avec l'échantillon inconnu; il devient alors possible d'apporter une correction. La formule de cette correction est la suivante:

$$\text{Nombre de millicrogrammes de } U_3O_8 = \frac{A \times M \times X \times C}{D - A}$$

- où A = lecture corrigée du galvanomètre, obtenue avec l'inconnue
- D = lecture corrigée du galvanomètre, obtenue avec le mélange inconnue - quantité connue d'uranium
- M = lecture corrigée du galvanomètre, obtenue avec une quantité de  $U_3O_8$  pure équivalant à la quantité ajoutée
- C = Constante d'étalonnage

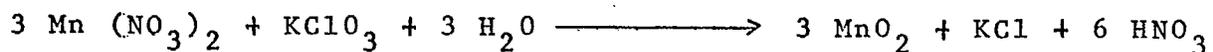
Toutefois, il faut noter sur la figure 2 que la fluorescence diminue très vite dans une gamme relativement étroite de concentrations d'inhibiteur. Il en résulte donc une grande baisse de sensibilité. Par conséquent, cette méthode n'est utilisée qu'avec des échantillons déjà si dilués qu'il devient impossible d'employer la technique des dilutions.

Il est donc préférable d'employer l'autre méthode, la séparation de l'uranium des inhibiteurs, dans les cas relativement peu nombreux où elle est nécessaire.

La méthode la plus courante est l'emploi de l'acétate d'éthyle pour extraire l'uranium d'une solution aqueuse d'acide nitrique contenant de fortes quantités de nitrate d'aluminium (6, 7). En plus de diminuer la solubilité de l'uranium dans la phase aqueuse, le nitrate d'aluminium agit comme un agent complexant qui se lie aux ions arséniate, phosphate, fluorure et sulfate qui, dans le cas contraire,

empêcheraient une extraction complète de l'uranium. Le cérium qui crée des interférences en émettant une fluorescence égale à environ 1 % de celle d'une quantité équivalente d'uranium, doit d'abord être réduit en cérium trivalent, car le cérium tétravalent est extrait par l'acétate d'éthyle (7). À cette fin, on utilise du peroxyde d'hydrogène pour éviter de réduire l'uranium. Une certaine quantité de thorium est également extraite, mais elle est habituellement si faible qu'elle ne provoque aucune inhibition. L'extraction par le tributylphosphate (Méthode U-3) peut aussi être employée.

Le manganèse (sous forme de rhodochrosite) est habituellement le principal inhibiteur contenu dans les minerais de Port Radium. On l'extrait très facilement en faisant bouillir la solution d'acide nitrique avec du chlorate de potassium pour précipiter le bioxyde de manganèse qui est éliminé par la suite par filtration.



6 - Le thorium peut être extrait de la solution d'acide nitrique par une simple précipitation sous forme de fluorure. On n'a constaté aucune perte en uranium lorsque le rapport  $\text{ThO}_2/\text{U}_3\text{O}_8$  était de 200/1.

Parmi les éléments qui émettent une fluorescence dans le fluorure de sodium, on retrouve le calcium, le magnésium, l'antimoine, le vanadium, le béryllium, le molybdène et le niobium (8). En présence de silice, de bioxyde de titane et d'alumine (4), l'émission fluorescente se produit, croit-on, à de plus faibles longueurs d'onde; il en résulte une réduction de l'intensité de la fluorescence mesurée par l'ensemble filtre-cellule photo-électrique standard. Dans le cas du niobium, le meilleur mode d'extraction est la précipitation hydrolytique. Les minerais renfermant du niobium sont habituellement réfractaires et se décomposent normalement en présence de peroxyde de sodium. Toutefois, le peroxyde réagit avec le niobium et empêche sa précipitation. Par conséquent, on décompose d'abord les échantillons riches en niobium par une fusion au pyrosulphate. Les autres éléments interférents sont facilement éliminés par une extraction par l'acétate d'éthyle. Dans la plupart des minerais traités au Canada, ils se retrouvent généralement en quantités trop faibles pour créer des interférences.

#### Effet "de la perle brune" (2)

La fusion sous une atmosphère oxydante donne des perles roses ou teintées de brun où l'inhibition est très marquée. Cet effet se produit parfois dans les parties extérieures du brûleur ou avec une flamme trop chaude. Avec certains lots de fluorure de sodium, l'effet d'inhibition a été plus prononcé pour les

solutions étalons que pour les solutions échantillons, produisant ainsi des résultats élevés (et indiqué par la fluorescence anormalement faible des étalons). Cet effet, apparemment dû à la dissolution du platine dans la perle, peut être évité en groupant les perles au centre du brûleur afin de laisser une mince couche de gaz brûlé entre elles et l'air et en les refroidissant sous une atmosphère de vapeur après la fusion. Il faut également éviter l'utilisation prolongée d'une flamme très chaude.

#### Contamination

Grâce à la très grande sensibilité de cette méthode, la partie aliquote prélevée pour l'analyse finale ne renferme que des quantités infimes d'uranium. Pour cette raison, cette méthode est extrêmement sensible aux variations dues à la contamination par l'uranium ("formation de poussières"). L'obtention de teneurs variables et élevées avec les blancs et de résultats erronés d'une façon générale est un indice de cette contamination. On peut y remédier grâce à une propreté minutieuse et en empêchant la circulation entre l'usine de traitement et le laboratoire.

#### LABORATOIRE DE FLUORIMETRIE

##### Distribution du laboratoire

La figure 3 illustre la distribution d'un laboratoire de pipettage, de fusion et d'analyse des substances luminescentes (perles). Le local comprend deux parties dont une

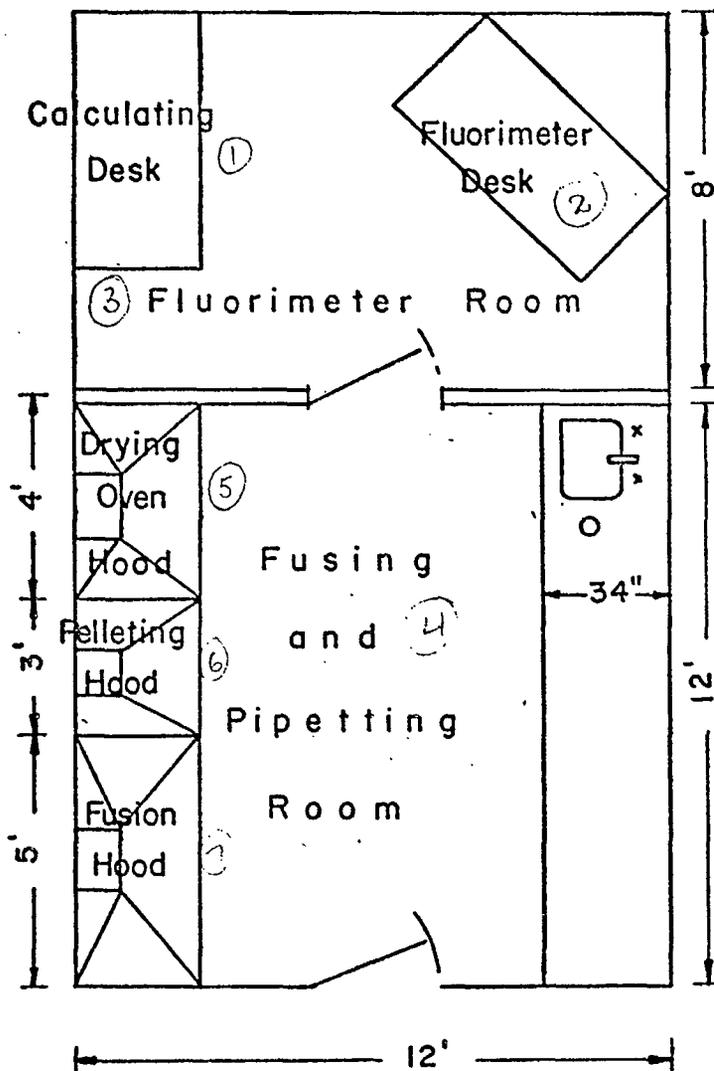
réservée à l'instrument: elle doit être climatisée (à l'aide d'un appareil de 5 hp) pour déshumidifier l'air si on emploie l'instrument du M.I.T. Le fluorimètre G.M ne nécessite pas de climatisation. Il faut établir dans l'autre section une grande circulation d'air ( $500 \text{ pi}^3/\text{mn}$ ) tempéré, filtré pour remplacer l'air aspiré par les hottes employées pour la fusion et la préparation des pastilles. En raison de la sensibilité de la méthode, le laboratoire doit être convenablement protégé contre les infiltrations d'air chargé de poussières, particulièrement s'il est situé dans une unité de traitement mécanique. Par exemple, les portes doivent être étanches et les ouvertures de ventilation garnies de filtres en fibres de verre à remplacer fréquemment. En raison de l'arrivée d'air, la pression à l'intérieur de la pièce sera légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

#### Hottes

Ce laboratoire doit être équipé d'une hotte commerciale ordinaire de 4 pieds, revêtue de briques réfractaires (et munie d'un déflecteur de flamme approprié, formé de 2 lourdes grilles métalliques, avec mailles de  $1/4''$ , placées dans sa partie supérieure pour protéger le ventilateur) (voir Figure 14). La vitesse de front de la hotte doit être de 150-200 pieds linéaires par minute, avec une ouverture de châssis de 1 pi. Durant l'utilisation de la hotte, le châssis est remplacé par un panneau coulissant, formé d'une plaque d'amiante

de 1/4" d'épaisseur, munie d'une fenêtre en mica de 8" x 8" qui protège l'opérateur tout en lui permettant d'observer la flamme. La préparation des pastilles de fluorure de sodium doit avoir lieu sous une deuxième petite hotte pour éviter l'ingestion de cette substance très toxique par l'opérateur. Elle est toutefois inutile si on emploie des pastilles toutes faites.

- 1) TABLE DE CALCUL
- 2) TABLE DU FLUORIMÈTRE
- 3) SALLE DU FLUORIMÈTRE
- 4) SALLE DE FUSION ET DE PIPETTAGE
- 5) HOTTE DU FOUR DE SÉCHAGE
- 6) HOTTE POUR PRÉPARATION DES PASTILLES
- 7) HOTTE POUR FUSION
- 8) FIGURE 3 - LABORATOIRE D'ANALYSES FLUORIMÉTRIQUES



8 FIG. 3—FLUORIMETER ASSAY LABORATORY

in the upper portion to protect the exhaust fan) is required (see Figure 14). This hood should have a face velocity of 150-200 linear feet per minute with a 1-foot sash opening. In operation, the sash is removed and a sliding panel of  $\frac{1}{4}$ -inch asbestos board with an 8-inch  $\times$  8-inch mica window to shield the operator while providing for observation of the flame, is used. A second small hood is required for pelleting sodium fluoride to prevent ingestion of this very poisonous substance by the operator. This hood can be omitted if pre-formed pellets are used.

APPAREILLAGE

a) Général

Balance analytique:

Brûleurs Meker:

Béchers: béchers Griffin, forme basse, en Pyrex, de 100 ml,  
250 ml\*, 600 ml.

Creusets en porcelaine

Forme évasée: Coors n<sup>o</sup> 1A

Creusets en nickel: 50 ml

Erlenmeyers: 250 ml, Pyrex

Ampoules à

décanner Squibb, forme poire, Pyrex, 60 ml, 125 ml

Supports pour

ampoules à décanner:

Flacon: 12 litres, en Pyrex

Soupape, remplissage rapide,

laiton  $\frac{1}{2}$ " Crane n<sup>o</sup> 432

---

\*Ils deviennent moins résistants sous l'effet de l'acide fluorhydrique utilisé pour dissoudre les échantillons dans la méthode à plusieurs acides, et leur durée est relativement courte. On peut vérifier leur résistance en y appliquant de petits coups secs avant de les employer pour peser des échantillons.

Burettes automatiques,

(distributeur d'acide): 100 ml, avec bouchon à vis, pouvant s'adapter aux flacons (winchester) d'acide ordinaire. (Elles peuvent également être utilisées pour le prélèvement de l'acétate d'éthyle, si on remplace le raccord en plastique fourni par un raccord en aluminium).

Entonnoirs:

Bunsen, tige longue, Pyrex, rainuré, 75 mm de diamètre

Support à entonnoir:

Support réglable en bois dur, à 6 ou 12 trous

Pipette graduée, type Mohr: 10 ml

Laveur de pipette,

à siphon:

Semblable à celui du n<sup>o</sup> 15-349-10 du catalogue Fisher

Poire de pipettage, en

caoutchouc:

15 ml

Pipettes jaugées (pour

dilution d'échantillon):

0.5, 1.0, 2.0, 5.0 et 10.0 ml

Fioles jaugées: 50, 100, 250, 500, 1 000 et 2 000 ml:

Flacons, large ouverture,

bouchons en verre: 30 ml

Pipettes (pour la partie

aliquote finale): type Mohr, de 0.3 ml, graduées en  
0.05 ml (sur demande).

ou type Mohr, de 0.2 ml, graduées en  
0.05 ml (standard).

Micropipettes,

à auto-réglage: 50 et 100 $\lambda$

Semblable à celui du n<sup>o</sup> 283a du  
catalogue Microchemical  
Specialties Co.

Couppelles en platine:

Fabriquées avec des disques en  
platine extra doux de 3/4" de  
diamètre et de 0.015" d'épaisseur  
(voir détails à la Figure 5).

- 1) TROUS de 5/8" de diamètre
- 2) RAINURES DE 1/4" de largeur, 1/16" de profondeur
- 3) PLATEAU POUR COUPELLES
- 4) FIGURE 4

APPARATUS

a) General

- Analytical balance:
- Meker gas burners:
- Beakers: 100-ml Griffin, low form, Pyrex; \*250-ml Griffin, low form, Pyrex; 600-ml Griffin, low form, Pyrex.
- Crucibles, porcelain wide form: Coors No. 1A. ←
- Crucibles, nickel: 50-ml. capacity.
- Erlenmeyer flasks: Pyrex, 250-ml.
- Separatory funnels: Pyrex, Squibb pear shaped 60-ml 125-ml.
- Separatory funnel racks:
- Bottle: Pyrex 12 l capacity.
- Valve quick-fill 1-inch brass: Crane No. 432. ←
- Burettés, automatic acid dispensing: 100-ml capacity screw cap type to fit regular acid winchesters. (These can also be used to dispense ethyl acetate if an aluminum adapter is used in place of the plastic one supplied). Bunsen filtering long stem Pyrex glass, fluted, 75-mm diam. Adjustable 6-hole or 12-hole hardwood rack.
- Funnels:
- Support, funnel:
- Pipette, Mohr type, graduated: 10-ml capacity.
- Pipette washer, siphon type: Similar to Fisher 15-349-10.
- Rubber pipetting bulbs: 15-ml capacity.
- Pipettes, volumetric: (for sample dilution) 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 and 10.0-ml.
- Volumetric flasks: 50, 100, 250, 500, 1000 and 2000-ml.
- Bottles, wide mouth, glass stoppered: 30-ml size.
- Pipettes (for final aliquot): 0.3-ml Mohr type, 0.05-ml divisions (custom-made). or 0.2-ml Mohr type, 0.05-ml divisions (standard).
- Micropipettes, self-adjusting: 50 and 100  $\lambda$ . Similar to Microchemical Specialties Co. Cat. No. 283 a.
- Platinum dishes: Pressed from  $\frac{3}{4}$ -inch x 0.015-inch dead-soft platinum discs (see Figure 5 for detail).

\* These are weakened by the hydrofluoric acid used in dissolving samples by the multi-acid method and have a relatively short life. They are tested by tapping them sharply before weighing samples into them.

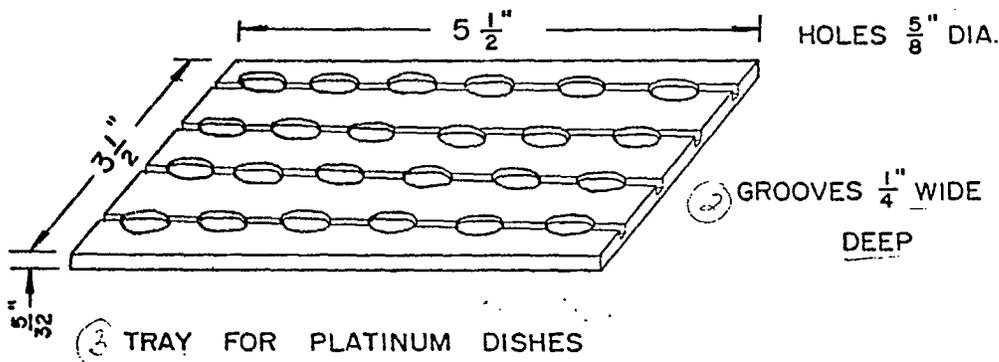


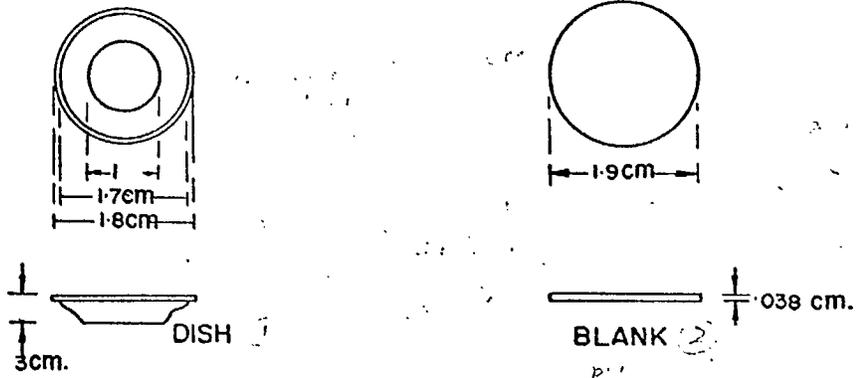
FIGURE 4

1) COUPELLE

2) FLAN

3) DÉTAILS DES COUPELLES EN PLATINE EMPLOYÉES POUR LES PERLES  
DE FLUORURE

4) FIGURE 5



(3) DETAILS OF PLATINUM DISH FOR FLUORIDE BEAD

(4) FIGURE 5

Dish forming tool:	Custom-made or Jarrell-Ash 2610. ←
Trays for platinum dishes:	(Figure 4) Trays should be given consecutive numbers and one end should be distinctively marked or the individual rows numbered.
Platinum-tipped forceps:	6-inch length. -
Powerstat 2 KVA (16.7 amps):	Superior Electric Co. ←
Stopwatch and holder:	
Peroxide bomb apparatus:	(See Figures 22 and 23) Parr Electric ignition bomb, Series 2200, 42-ml cup. The assembly consists of one complete bomb with electric ignition head, fusion cup, bell body and screw cap coupling nut.
Extra fusion cups:	Parr 115 AC.
Dust covers:	Parr 146 AC.
Wrench and bench socket:	
Water bath:	Parr A 140 AC.
Peroxide dipper:	Parr A 34 C4.
Extra gaskets:	Parr 120 AC.
Ignition unit:	Parr 2901.
Crucible tongs:	
Heavy metal block for cooling dried bomb:	
Safety glasses or goggles with glass eyepiece (not celluloid or other organic type):	
Apparatus for storing salting solution—	
Reaction kettle, 3-neck:	Similar to Ace 6476, 6486 (all 3 joints 24/40).
Condenser, water-cooled:	with 24/40 joint.

Presse-coupelles: Sur demande ou modèle Jarrell-Ash  
2610

Plateaux pour coupelles  
en platine: (Figure 4). Les plateaux doivent  
être numérotés consécutivement et  
une extrémité distinctement mar-  
quée ou les rangées individuelles  
numérotées.

Pinces avec bouts en  
platine: 6 pouces de longueur

Transformateur variable,  
"Powerstat" de 2 VA  
(16.7 ampères): Superior Electric Co.

Chronomètre et écran

Bombe à peroxyde de sodium: (Voir Figures 22 et 23) Bombe  
Parr Electric, modèle 2.200,  
cuve de 22 ml. L'ensemble comprend  
une bombe complète avec dispositif  
électrique de mise à feu, cuve de  
fusion, corps et écrou d'accouple-  
ment pour chapeau

Cuves de fusion supplémen-  
taires:

Parr 115 AC

Parr 146 AC

Clé et socle de fixation:

Bain-marie:

Parr A 140 AC

Cuiller à peroxyde:

Parr A 34 C4

Joints supplémentaires:

Parr 120 AC

Dispositif de mise à feu:

Parr 2901

Pinces à creuset:

Bloc de métal lourd pour  
refroidir la bombe sèche:

Lunettes protectrices en  
verre (fait d'un matériel  
différent du celluloïd ou  
d'une autre substance  
organique):

Dispositif de stockage de

la solution de "recharge" -

réacteur, 3 tubulures: Semblable aux Ace 6476, 6486,  
(trois rodages 24/40).

Condenseur,

refroidi à l'eau: à rodage 24/40

- 10 - "Puits" de thermomètre: Ace 5295 J, 24/40

Thermomètre: 0-150° C.

Bouchon en verre: 24/40

Chauffe-réacteur

électrique: semblable au Ace 6478

Autotransformateur

Variac: 0-135 volts, 7.5 ampères

Bouchons en caoutchouc N° 0: Faire bouillir deux fois pendant  
10 minutes dans l'acétate  
d'éthyle

ou

Bouchons en polyéthylène

N° 1: pour ampoules à décanter

- 1) Vis de guidage
- 2) Poignée
- 3) Écrou de réglage
- 4) Barillet
- 5) Plongeur
- 6) Fente
- 7) Vis à oreille
- 8) Ressort
- 9) Détail des composantes
- 10) Coupe de l'appareil à pastiller
- 11) FIG. 6 APPAREIL À PASTILLER POUR FLUORURE DE SODIUM

Apparatus for storing salting solution—con.

Thermometer well: Ace 5295 J, 24/40.

Thermometer: 0-150° C.

Glass stopper: 24/40.

Heating mantle, electric: similar to Ace 6478.

Variac: 0-135 volts, 7.5 amperes.

Stoppers, rubber No. 0: boiled twice in ethyl acetate for 10 minutes.

or  
Stoppers, polyethylene No. 1: for separatory funnels.

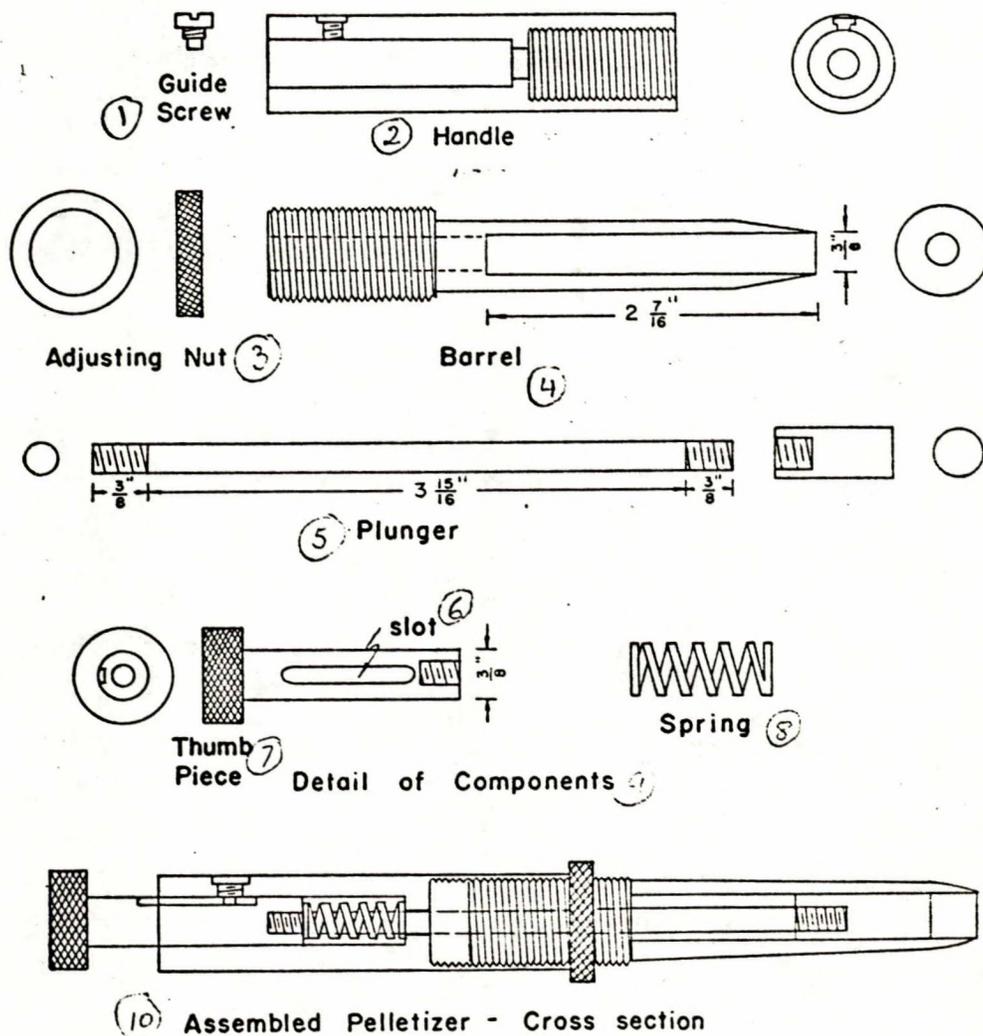


FIG. 6—SODIUM FLUORIDE PELLETIZER

Séchoir à infrarouge: Boîte fermée, en transite, renfermant 4 lampes à infrarouge; G.E. Industrial, contrôlées par un autotransformateur ("Powerstat") de 2 VA.

Appareil à pastiller: Pour la fabrication des pastilles de fluorure de sodium. Voir l'illustration de cet appareil à la figure 6. Il est réglé pour former des pastilles de 0.7-0.8 g. Il faut que la masse des pastilles soit égale à la valeur choisie à  $\pm 0.025$  g. Sous l'égide de notre Division, des pastilles toutes faites de fluorure de sodium - fluorure de sodium - fluorure de lithium (98:2) ont été mises au point; elles sont vendues dans le commerce, et leur emploi est recommandé.

b) Description et réglage du brûleur

*Brûleur*

Pour préparer des perles par fusion des pastilles,

on utilise un brûleur Fletcher à flamme radiale, modifié comme l'indique les figures 8 et 9. Pour la diffusion du gaz, on introduit dans le cylindre du brûleur, un rouleau lâche d'environ 6 pouces de long, fait d'une toile métallique en bronze (16 mailles). L'extrémité du rouleau qui pénètre dans le fourneau du brûleur est renforcée par un autre morceau de toile métallique, d'environ 1 pouce. On déplace le rouleau le long du cylindre du brûleur jusqu'à ce que la flamme soit uniforme sur toute la partie supérieure. La grille métallique de Nichrome V maintenue par de courts fils de Nichrome V fixés à l'anneau d'un trépied de 8" de diamètre, en fonte est placée à 1/2" - 3/4" au dessus du chapeau du brûleur et supporte les coupelles au-dessus de la flamme.

#### *Chapeaux du brûleur*

Il faut avoir des chapeaux de rechange, car ils se déforment avec l'usage et doivent être changés. Le nouveau chapeau doit être aussi bien ajusté que possible à l'aide d'un marteau pour éviter les fuites de gaz et la combustion à la périphérie qui accélère la déformation. Un revêtement fort en nickel prolonge leur durée.

#### *Grilles de Nichrome*

Il faut également des grilles (5 mailles), de 4½ pouces de diamètre, en fil de Nichrome V, de calibre 16. Ce sont ces grilles qui supportent les coupelles en platine.

*Réglage de la flamme (alimentation en air par aspirateur).*

Ouvrir le gaz et allumer le brûleur. Régler les commandes de gaz et d'air pour obtenir une flamme où les cônes d'un bleu éclatant formés par les gaz imbrûlés sont d'égale hauteur ( $\frac{1}{4}$ " à  $\frac{3}{8}$ " ) et répartis au-dessus de toute la surface du brûleur. (Si la flamme n'est pas uniforme, éteindre le brûleur, l'isoler et régler le rouleau de toile métallique). Augmenter alors le débit d'air à l'aide de l'orifice d'échappement d'air et de la vis de blocage (Figure 10) jusqu'à ce que le brûleur "gronde". Diminuer le débit d'air juste suffisamment pour empêcher ce "grondement" et laisser le brûleur dans cette position. Lire la valeur indiquée sur la jauge de gaz, faire une marque de référence puis éteindre le brûleur.

Placer 0.7 g de fluorure de sodium dans chacune des 22 coupelles, en employant la même méthode de préparation qu'avec les échantillons. Placer les coupelles sur la grille de Nichrome au-dessus du brûleur. Ouvrir le gaz et allumer le brûleur. En laissant le débit d'air réglé comme précédemment, amener très vite la lecture de la jauge de gaz à la même valeur qu'antérieurement et mettre le chronomètre en marche. Faire de petits réglages supplémentaires du débit du gaz pour que cesse le "grondement" du brûleur. Noter le temps mis par les pastilles pour fondre: s'il est supérieur à  $1\frac{1}{2}$  mn, augmenter le débit du gaz; diminuer ce débit si les pastilles fondent trop rapidement. Une fois le brûleur conve-

nablement réglé, conserver le même débit d'air et ajuster la flamme pour qu'elle soit tout juste assez chaude pour faire fondre les pastilles en  $1\frac{1}{2}$  mn. Une fusion trop rapide favorise l'inhibition, tandis qu'une fusion trop lente entraîne un gaspillage de gaz et peut-être une inhibition.

FIG. 7    A - Générateur de vapeur  
          B - Presse-coupelles  
          C - Laveur de pipette

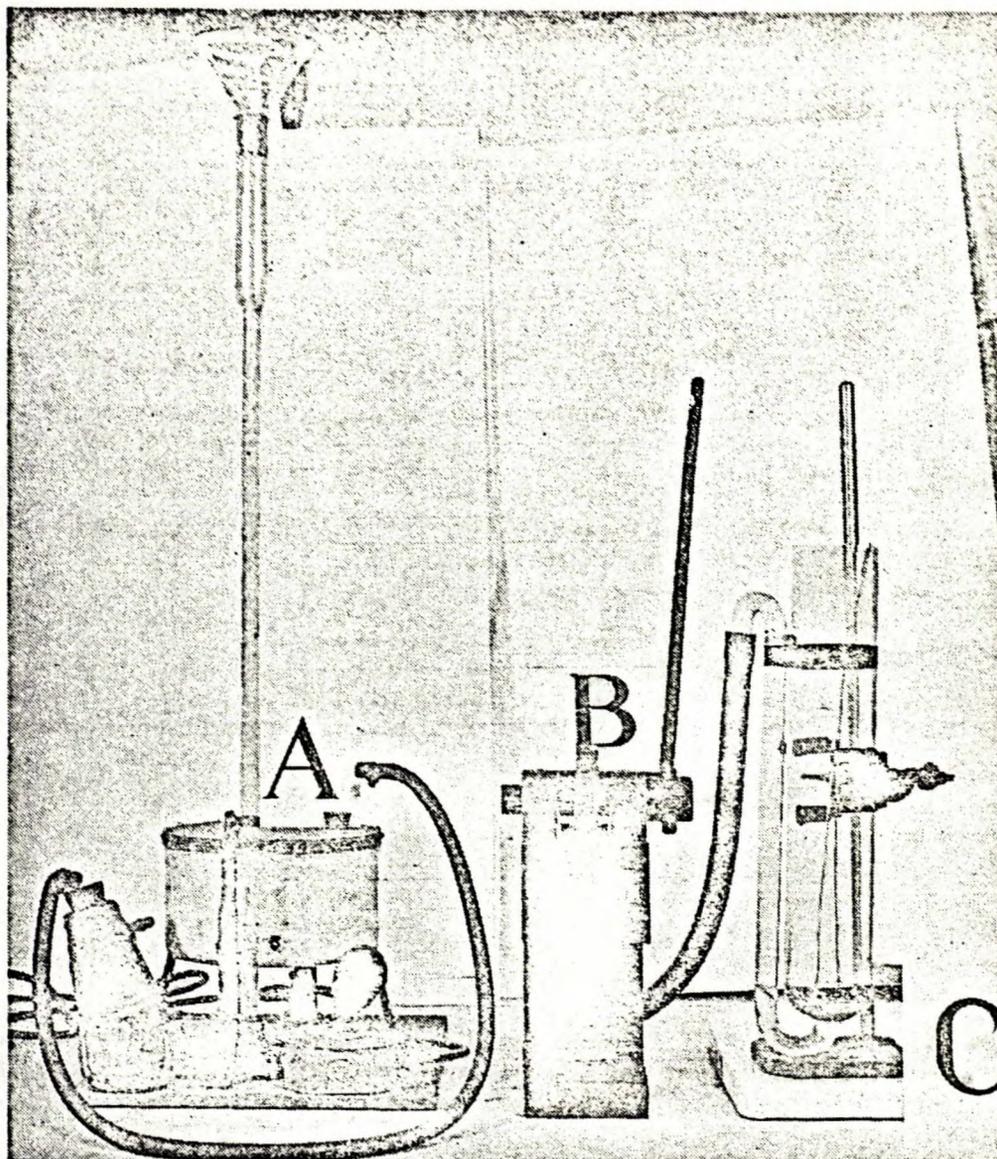


FIG. 7—A. STEAM GENERATOR. B. DISH PRESS. C. PIPETTE WASHER

the gas control adjust the flame so it just stops "howling". Note the time it takes for the pellets to melt. If they take longer than  $1\frac{1}{2}$  minutes, repeat the burner adjustment using a larger gas flow. If they melt too quickly adjust the burner using a smaller gas flow. Once the proper adjustment is obtained, leave the air control as set and control the flame which is just hot enough to melt the pellet in the  $1\frac{1}{2}$ -minute period. Melting too rapidly leads to quenching. On the other hand, too slow a fusion wastes gas and may result in quenching.

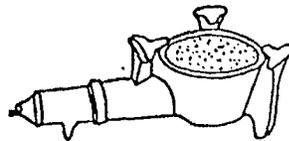
- 1) BRÛLEUR: Fletcher, à flamme radiale (tel que reçu du fournisseur)
- 2) 8 fils de Nichrome, également distancés
- 3) Trou de 1 1/8", pour fixation des chevilles
- 4) Grille (maille 4 x 4) de 5" de diamètre, en fil de Nichrome V, Calibre (0.063")
- 5) Anneau en fonte pour supporter la grille de Nichrome V (anneau d'un trépied de 8" de diamètre en fonte)
- 6) Fenêtre en mica
- 7) Cylindre protecteur en laiton
- 8) Brûleur (alimenté en air comprimé)
- 9) Figure 8. DÉTAILS DES MODIFICATIONS APPORTÉES AU BRÛLEUR FLETCHER À FLAMME RADIALE (1)

*Réglage de la flamme (alimentation en air comprimé)*

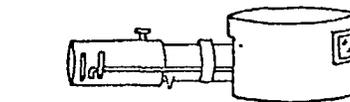
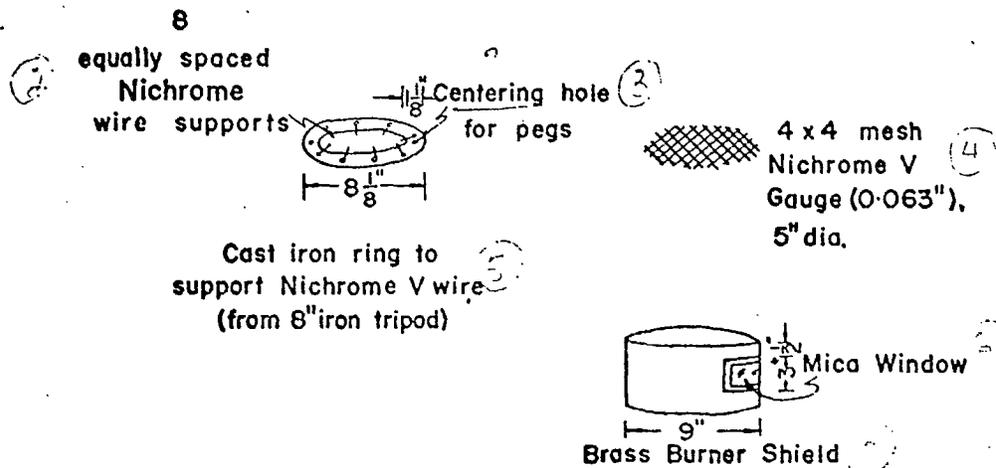
La méthode employée est exactement la même qu'avec l'alimentation en air par aspirateur, avec la seule différence qu'il peut être nécessaire d'utiliser un débit de gaz fixe, indiqué par la jauge, et de régler la flamme en variant le débit d'air (une fois le bon débit de gaz obtenu).

c) Alimentation en air

On peut modifier le brûleur pour l'adapter à une alimentation en air comprimé par les prises du laboratoire ou à une alimentation en air par aspirateur. Dans ce dernier cas, l'aspirateur agit comme source individuelle, préférable à



BURNER: Fletcher Radial  
Flame as received from supplier



8 Assembled Burner  
(Compressed Air Supply)

9 FIG. 8—DETAILS OF MODIFIED FLETCHER RADIAL FLAME BURNER (1)

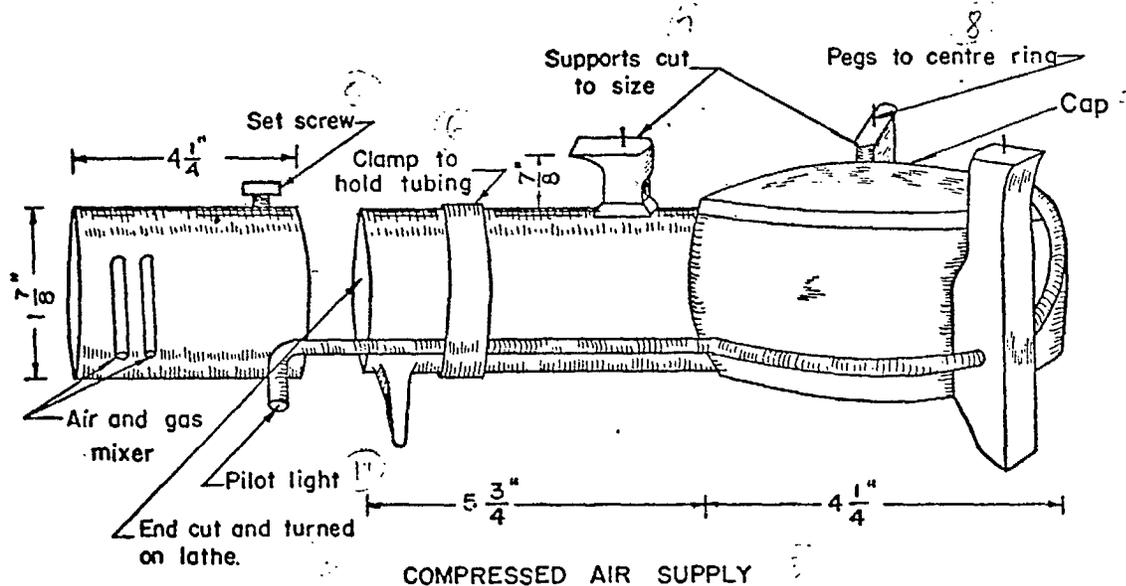
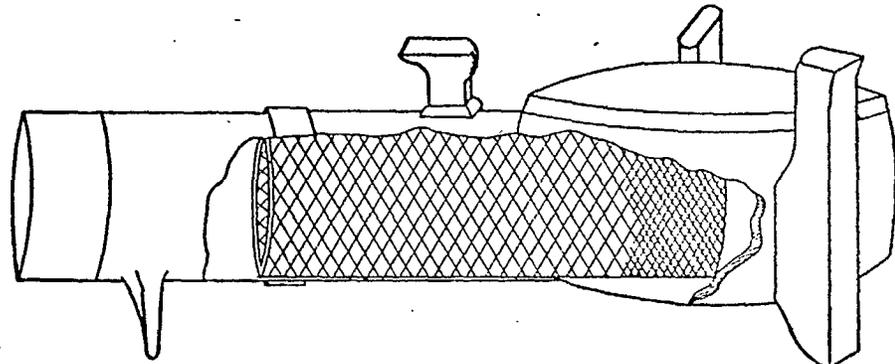
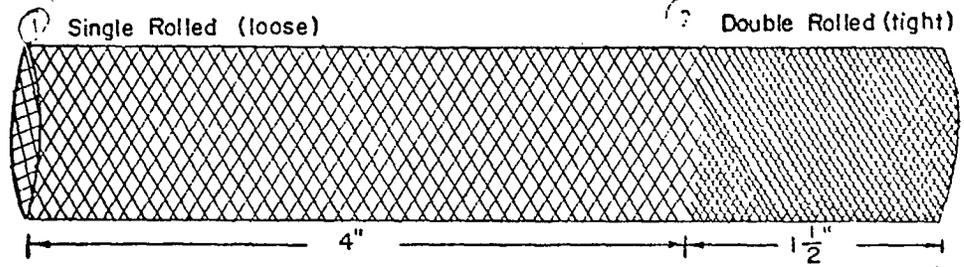
*Flame adjustment (compressed air supply)*

The method employed is exactly the same as for the vacuum cleaner air supply except that it may be necessary to use a fixed gas flow as indicated by the gauge and control the flame by means of the air adjustment, (when the proper gas setting has been established.)

**c) Air Supply**

The burner may be modified to use either compressed air from the laboratory supply, or air from a household vacuum cleaner. In the latter case, the vacuum cleaner serves as an individual air supply which is to be preferred,

- 1) Rouleau simple (lâche)
- 2) Rouleau double (serré)
- 3) ROULEAU DE TOILE MÉTALLIQUE
- 4) COUPE DU BRÛLEUR MONTRANT LA POSITION DU ROULEAU DE TOILE MÉTALLIQUE
- 5) Vis de blocage
- 6) Attache-tuyau
- 7) Supports coupés à la cote
- 8) Chevilles pour fixation de l'anneau
- 9) Chapeau
- 10) Mélangeur d'air et de gaz
- 11) Veilleuse
- 12) Extrémité coupée et tournée
- 13) ALIMENTATION EN AIR COMPRIMÉ
- 14) FIGURE 9 - DÉTAILS DES MODIFICATIONS DU BRÛLEUR FLETCHER  
À FLAMME RADIALE (2)

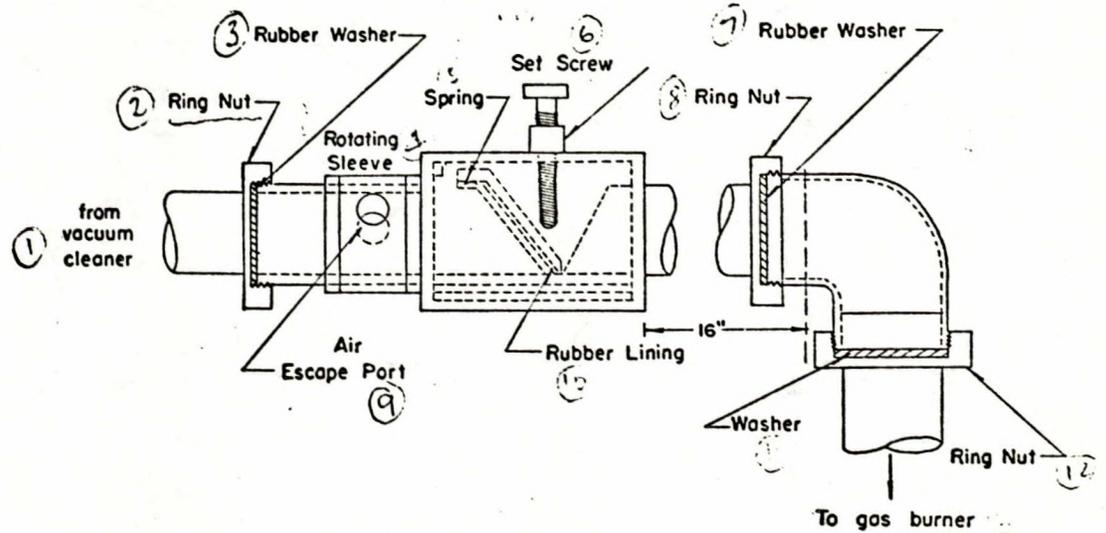


l'alimentation habituelle en air comprimé dont l'utilisation est parfois peu sûre en raison des brusques augmentations de la demande ailleurs. La figure 8 montre les modifications apportées au brûleur. Les figures 10 et 11 présentent les dispositifs qui permettent de l'adapter à l'alimentation par aspirateur.

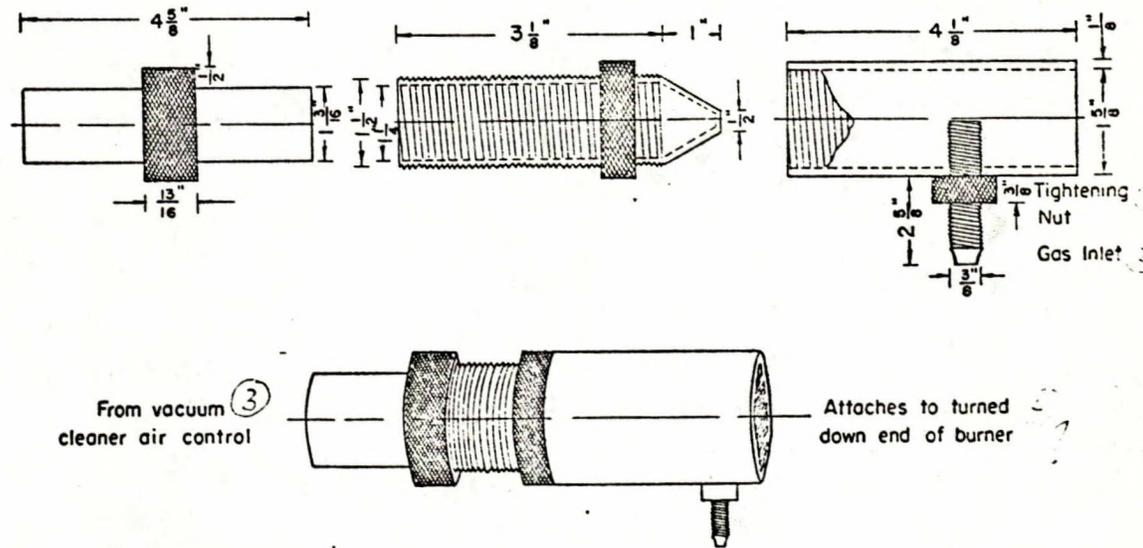
- 1) Issue de l'aspirateur
- 2) Écrou circulaire
- 3) Rondelle en caoutchouc
- 4) Manchon rotatif
- 5) Ressort
- 6) Vis de blocage
- 7) Rondelle en caoutchouc
- 8) Écrou circulaire
- 9) Orifice d'échappement de l'air
- 10) Revêtement en caoutchouc
- 11) Rondelle
- 12) Écrou circulaire
- 13) Vers le brûleur
- 14) FIG. 10 DISPOSITIF DE REGLAGE DE L'ALIMENTATION PAR  
ASPIRATEUR

- 1) Écrou de serrage
- 2) Admission d'air
- 3) Issue du réglage de l'alimentation par aspirateur
- 4) Fixé à l'extrémité tournée du brûleur
- 5) FIG. 11 - MÉLANGEUR D'AIR ET DE GAZ EMPLOYÉ AVEC LE  
DISPOSITIF D'ALIMENTATION PAR ASPIRATEUR

since sudden demands on the regular compressed air supply elsewhere may render it unreliable. The air-supply modification is shown in Figure 8. Figures 10 and 11 show the adapters for converting to vacuum cleaner air supply.



14 FIG. 10—VACUUM CLEANER AIR CONTROL



5 FIG. 11—AIR AND GAS MIXER USED WITH VACUUM CLEANER AIR SUPPLY

d) Alimentation en gaz

On utilise du gaz propane fourni par une installation commerciale (2 bouteilles).

A Ottawa, il faut près d'une bouteille de 100 livres par 1 000 échantillons, tandis qu'à Port Radium, il en faut presque deux fois plus. Dans les régions nordiques, on doit garder ces bouteilles dans une enceinte chauffée ou encore employer trois bouteilles en parallèle pour obtenir le débit désiré. (Les règlements des compagnies d'assurances interdisent de conserver les bouteilles dans le laboratoire). Le tableau 1 (9) donne les débits de vaporisation en  $\text{pi}^3/\text{h}$  pour des bouteilles à diverses températures et avec différents contenus. Il en ressort que les bouteilles ne peuvent être employées complètement à basse température. On peut toutefois augmenter les possibilités d'utilisation en plaçant plusieurs bouteilles en parallèle.

- 1) Tableau 1
- 2) Débits de vaporisation ( $\text{pi}^3/\text{h}$ ) du propane dans une bouteille de 100 livres
- 3) Contenu de la bouteille (livres de propane)
- 4) Température ( $^{\circ}\text{F}$ )

**d) Gas Supply**

Propane gas supplied by one of the commercial two-cylinder services is used.

About one 100-lb. cylinder per 1000 samples is required in Ottawa. At Port Radium, gas is used at about twice this rate. In northern areas, these cylinders must be enclosed in a heated enclosure or three cylinders must be used in parallel, to obtain the desired gas flow. (Insurance regulations do not permit keeping the cylinders in the laboratory proper.) Table 1 (9) gives the vaporization rate in cubic feet per hour for the cylinders at various temperature and cylinder contents. It is apparent that in cold situations the cylinders cannot be utilized completely. Utilization per cylinder can be increased by using more cylinders in parallel.

① **Table 1**

② **Vaporization Rate of Propane in 100-lb. Cylinder in Cubic Feet per Hour**

③ Contents of Cylinder, lbs. propane	Temperature °F								
	0°	10°	20°	30°		40°	50°	60°	70°
				30°	40°				
100	45.5	55.7	67.0	77.3	85.8	94.5	111.0	120.0	
90	42.2	51.5	60.9	70.0	80.0	85.8	103.0	111.0	
80	37.8	46.4	54.9	63.5	72.0	80.6	85.8	94.5	
70	33.5	41.3	48.9	56.6	64.0	72.0	79.6	85.8	
60	30.2	36.9	43.6	50.0	56.0	63.5	70.4	77.0	
50	25.8	31.8	37.8	43.6	50.0	55.8	61.7	67.0	
40	22.3	26.8	31.7	36.9	42.0	47.4	52.4	56.6	
30	18.0	22.3	26.6	30.9	34.0	38.6	43.0	47.2	
20	14.6	17.3	20.6	24.0	27.5	30.0	33.4	36.9	
10	11.3	12.9	15.4	17.3	19.7	22.3	24.0	26.6	

**Gas gauge**

This gauge (Figure 12) actually indicates the gas pressure in the line from the cylinder to the burner. The drop in pressure when the burner is in operation serves to indicate the rate at which gas is being used and can be used as a guide in obtaining the proper flow. It cannot be permanently calibrated since the initial line pressure varies.

**e) Steam Supply**

After fusion the gas is cut off and the beads are cooled in a steam atmosphere. Process steam, suitably filtered and trapped may be used or an electric steam generator similar to that shown in Figure 7 may be constructed or improvised from an electric kettle. The purpose of cooling in a steam atmosphere is to prevent solution of platinum by fluoride which occurs under oxidizing conditions. During the fusion, the burnt gas atmosphere protects the dishes and therefore the critical period is after the gas is shut off, before the beads have cooled. Platinum acts as a quencher and beads so quenched have a pink or brown appearance. Good beads are brilliantly white.

**f) MIT Model 3 Fluorimeter**

This is a custom model used at the Mines Branch and constructed at the Massachusetts Institute of Technology Mineral Dressing Laboratory, Boston, Mass. It is shown in Figure 13 and schematically in Figure 15.

The circuit diagram for the regulated high voltage supply to the 1 P 21 photomultiplier tube is shown in Figure 16. It is supplied with 110 volts AC stabilized by a GE 69 G 851 100-watt stabilizing transformer. The 300-volt

U-1

*Jauge de gaz*

Cette jauge (Figure 12) donne la pression réelle du gaz dans la conduite, entre la bouteille et le brûleur. La baisse de pression, qui se produit lorsque le brûleur est allumé, indique le débit du gaz et aide à trouver le débit approprié. Elle ne peut être étalonnée une fois pour toutes, car la pression initiale varie dans la conduite.

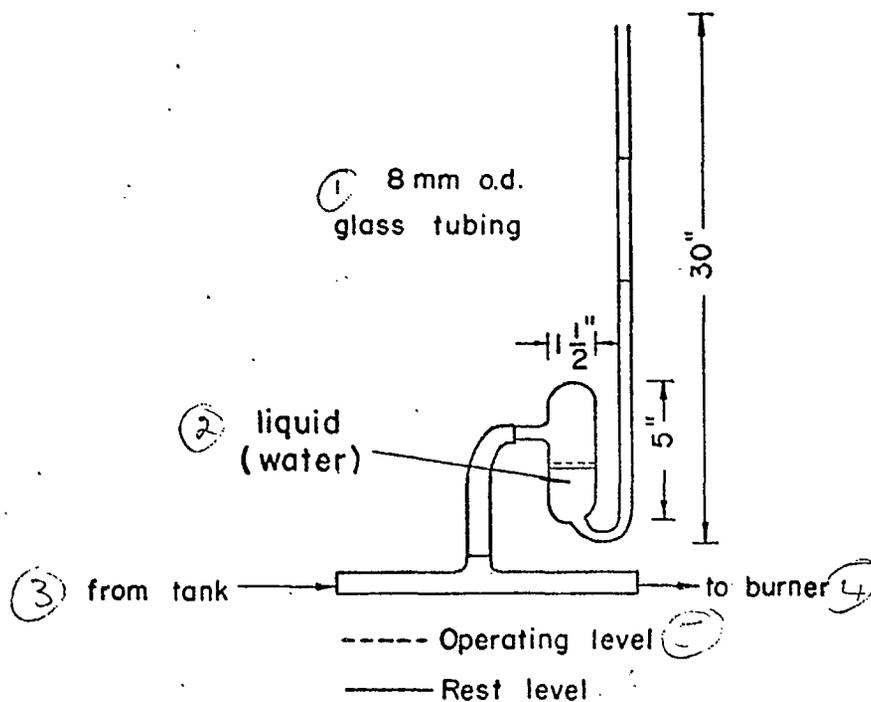
e). Alimentation en vapeur

Après la fusion, fermer le gaz et laisser refroidir les perles dans une atmosphère de vapeur. Pour cela, employer une vapeur convenablement filtrée et purgée, ou encore construire ou fabriquer à partir d'une bouilloire électrique un générateur semblable à celui de la figure 7. Le refroidissement dans une atmosphère de vapeur permet de prévenir la dissolution du platine par le fluorure qui se produit dans une atmosphère oxydante. Durant la fusion, l'atmosphère de gaz brûlés protège les coupelles; par conséquent, la période critique s'étend entre le moment de la fermeture du gaz et celui du refroidissement des perles. Le platine agit comme un inhibiteur, et les perles ainsi contaminées prennent une coloration rose ou brune, tandis que les perles non contaminées sont d'un blanc brillant.

f) Fluorimètre MIT, modèle 3

Le modèle employé par la Direction des mines, a été conçu sur demande par le Massachusetts Institute of Technology Mineral Dressing Laboratory, à Boston au Massachusetts. Une photographie de ce fluorimètre paraît à la figure 13 et un schéma détaillé à la figure 15.

La figure 16 présente le diagramme du bloc d'alimentation asservi, à haute tension, du photomultiplicateur 1 P 21. Il fonctionne avec un courant alternatif de 110 volts, stabilisé par un transformateur stabilisateur GE 69 G 851, de 100 watts. On doit remplacer chaque année la batterie de 300 volts du bloc d'alimentation. Les quatre lampes General Electric A H 4 à vapeur de mercure, de 100 watts, utilisées pour éclairer les perles par une lumière ultraviolette sont alimentées par des autotransformateurs individuels General Electric n° 89 G 142. La lumière projetée sur les perles passe à travers des filtres en verre noir Corning n° 5860 (0.5 cm d'épaisseur, transmission d'environ 13 %) pour obtenir une lumière monochromatique de 365 mm de longueur d'onde. Le passage à travers un filtre jaune (feux de circulation, Corning 3484) élimine la lumière parasite et la lumière ultraviolette réfléchie de la fluorescence émise par les perles. Après avoir traversé une lentille convergente, la lumière fluorescente filtrée est dirigée vers un filtre bleu-vert Corning n° 9780 qui laisse passer la fluorescence de 550 mm de l'uranium (10), mais qui élimine la fluorescence provoquée dans le filtre jaune n° 3484 par la lumière ultraviolette parasite.



7 FIG. 12—GAS CONTROL GAUGE

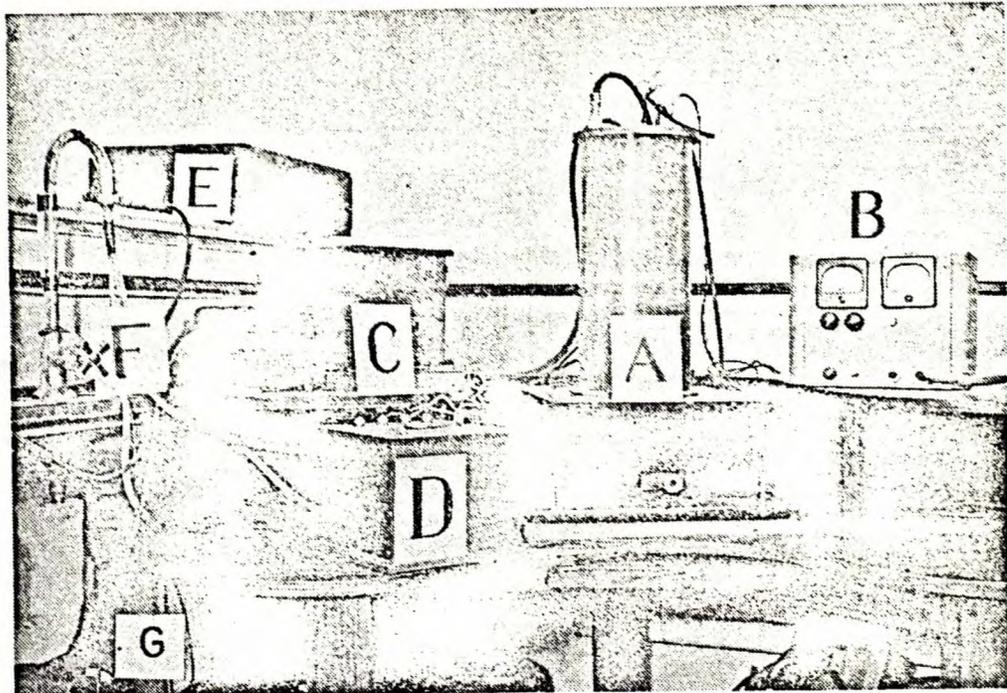
battery of this power supply should be replaced every year. The four 100-watt, General Electric A H 4 mercury vapour lamps used to irradiate the beads with ultra violet light are supplied by individual General Electric No. 89 G 142 Auto Transformers. Light to the beads is filtered through Corning No. 5860 black glass filters (0.5 cm thickness, approx 13% transmission) to provide monochromatic light of 365 m $\mu$  wave length. The fluorescent light from the beads is filtered free of stray light and reflected ultra violet light by a Corning No. 3484 traffic light yellow filter. The filtered fluorescent light, after passing through a condensing lens is again filtered through a Corning No. 9780 blue green filter which passes the 550 m $\mu$  wave length of uranium fluorescence (10) but filters out the fluorescence excited in the yellow No. 3484 filter by the stray ultra violet light it stops.

The output of the 1 P 21 tube is measured with a triple reflection fibre suspension Rubicon No. 3414 galvanometer, sensitivity 0.0015  $\mu$  a per mm. with a full scale deflection of 10 cm. The galvanometer is shunted by a Rubicon Ayrton shunt of 10,000 ohms total resistance having a manual switch which permits multiplying factors of 1, 10, 100, 1000 and 10,000. The principle of the Ayrton shunt (13) depends on matching the total resistance of the shunt to the internal resistance of the galvanometer (information supplied on a tag on the galvanometer base). This should be kept in mind if for any reason either must be replaced.

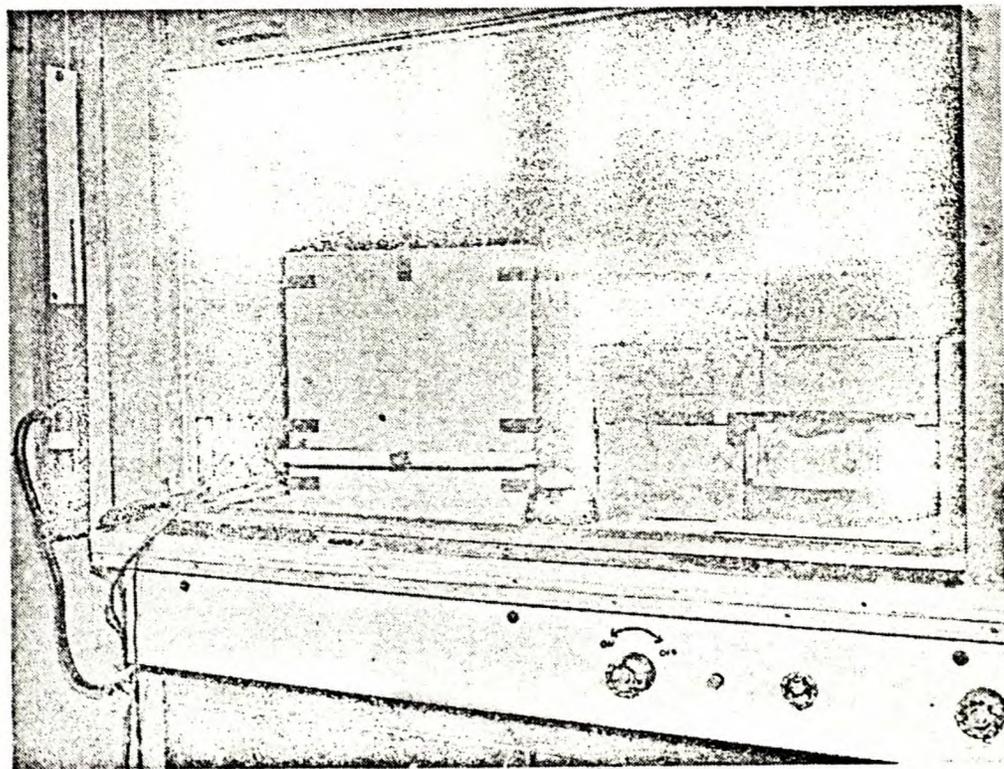
1. Tube en verre, de 8 mm de diamètre extérieur
2. Liquide (eau)
3. Venant du réservoir
4. Vers le brûleur
5. Niveau durant l'opération
6. Niveau au repos
7. Figure 12 - JAUGE DE GAZ

Fig. 13 - Fluorimètre MIT, modèle 3

Fig. 14 - Hotte pour fusion



① FIG. 13.—THE MIT MODEL 3 FLUORIMETER

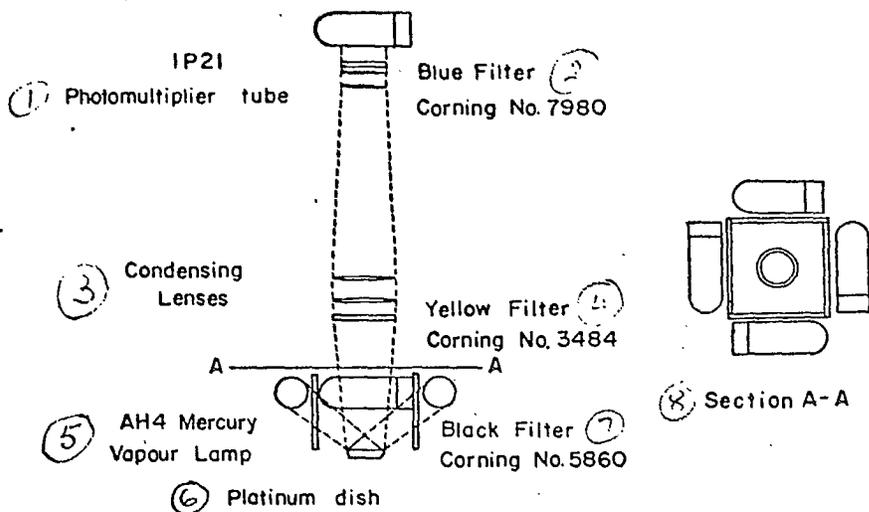


② FIG. 14.—THE FUSION HOOD

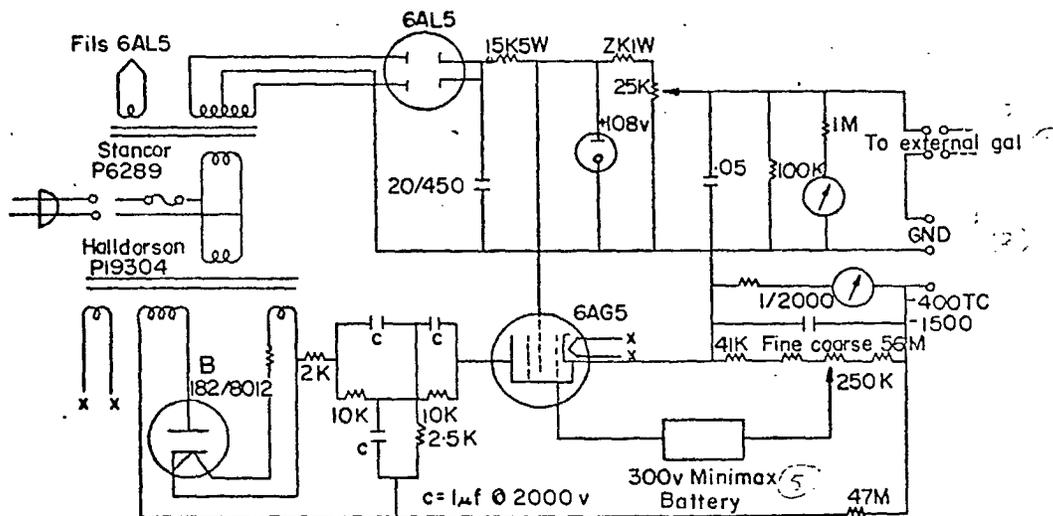
10

1. Photomultiplicateur IP21
2. Filtre bleu, Corning n° 7980
3. Lentilles convergentes
4. Filtre jaune, Corning n° 3484
5. Lampe à vapeur de mercure AH4
6. Coupelle en platine
7. Filtre noir, Corning 5860
8. Coupe A-A
9. Figure 15 - DIAGRAMME SCHEMATIQUE DU FLUORIMÈTRE MIT, MODÈLE 3

1. Vers le galvanomètre extérieur
2. Terre
3. Fin
4. Grossier
5. Accumulateur minimax, 300 V
6. Figure 16 - ALIMENTATION À HAUTE TENSION, FLUORIMÈTRE MIT, MODÈLE 3



(9) FIG. 15—SCHEMATIC DIAGRAM OF MIT MODEL 3 FLUORIMETER



(6) FIG. 16—HIGH VOLTAGE SUPPLY, MIT MODEL 3 FLUORIMETER

*Pièce de rechange pour le fluorimètre MIT.*

*Lampes à vapeur de mercure - Quatre lampes G.E. AH 4 de 100 watts. Il ne faut jamais allumer ces lampes quand elles sont encore chaudes. En cas de panne de courant, éteindre immédiatement l'appareil. Attendre toujours 10 mn avant de rallumer.*

*Filtres de rechange - 4 fragments, 3/4" X 1 1/4", Corning 5860, 0.5 cm d'épaisseur.*

Ces filtres peuvent se briser si le dispositif de refroidissement n'est pas en marche. De plus, lorsque l'humidité est élevée, la vapeur d'eau se condense à l'intérieur de l'instrument et forme des gouttelettes qui, en tombant sur le verre chaud, peuvent le fêler.

*Graphite colloïdal (solution aqueuse ou alcoolique. - Utilisé sur les surfaces réfléchissantes du circuit de détection de la lumière.*

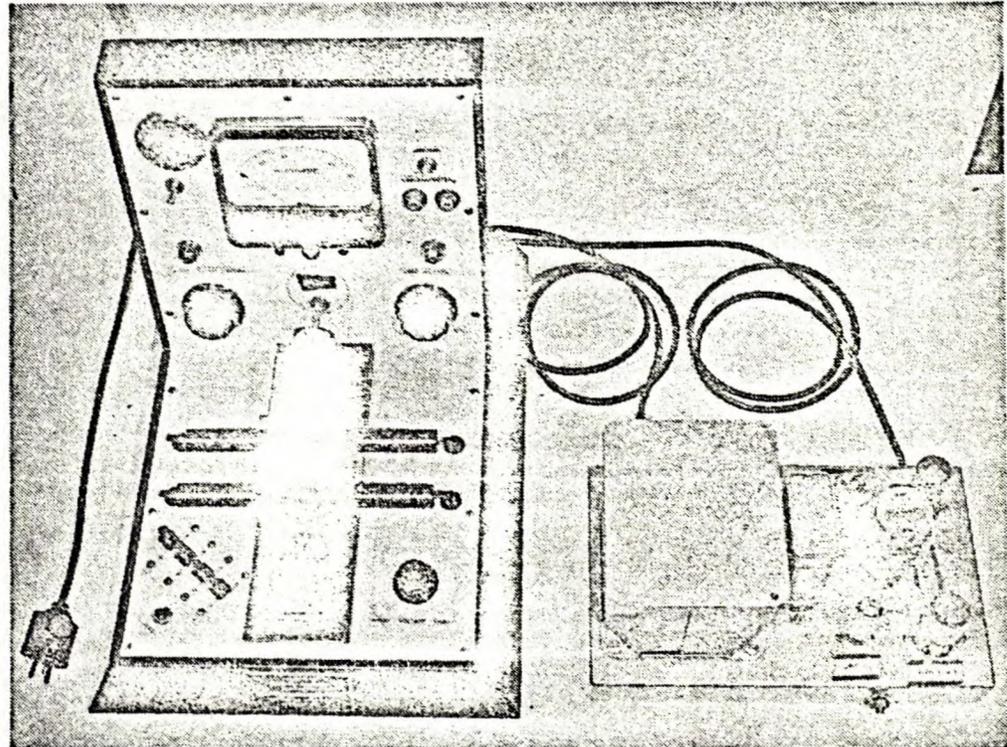
Spares and Replacements for the M.I.T. Fluorimeter

*Mercury vapour lamps*—Four 100-watt G.E. AH 4 lamps. *These lamps must never be started up while still hot.* If the power goes off, shut the instrument off at once. Once off, always allow a 10-minute wait before turning on again.

*Spare filters*—4 pieces,  $\frac{3}{4}$ " x  $1\frac{1}{4}$ ", Corning 5860, 0.5 cm thick.

The filters can break if the cooling system is not turned on. Also during periods of high humidity, atmospheric condensation inside the instrument dropping on the hot glass may crack it.

*Colloidal graphite (aqueous or alcoholic solution)*—used to touch up any reflecting surfaces in the path of the light detecting system.



① FIG. 17.—JARRELL-ASH GALVANEK-MORRISON FLUORIMETER

**g) Galvanek-Morrison Fluorimeter**

This is the best known commercially available fluorimeter and therefore the one most likely to be used in the mill control laboratory. The one used at the Mines Branch, together with its power supply, is illustrated in Figure 17. The circuit diagram is shown in Figure 18A.

The ultra violet source consists of two 4-watt fluorescent-type ultra violet lamps in close proximity to the bead. These lamps do not require cooling.

The detecting unit is mounted above and between the two ultra violet lamps and scans the bead directly, through a filter system similar to that used in the M.I.T. Model 3 instrument. It consists of an RCA 1P 21 photomultiplier tube. A mu-bridge type vacuum tube regulated power supply provides up to

g) Fluorimètre Galvanek-Morrison

C'est le fluorimètre commercial le mieux connu actuellement et donc celui qui sera le plus probablement utilisé dans le laboratoire de contrôle de l'usine de traitement. La figure 17 montre le fluorimètre et le bloc d'alimentation employés par la Direction des mines. Le diagramme du circuit paraît à la figure 18A.

La source est constituée de deux lampes ultraviolettes, à fluorescence, de 4 watts placées très près de la perle. Ces lampes ne nécessitent pas de refroidissement.

Le dispositif de détection est monté au-dessus des lampes ultraviolettes, entre les deux, et balaie directement la perle, à travers un système de filtration semblable à celui du fluorimètre MIT modèle 3. Il comprend un tube photomultiplicateur RCA 1P 21. Un bloc d'alimentation asservi par un pont mu de tubes à vide, fournit un courant continu allant jusqu'à 700 V au photomultiplicateur. Des dispositifs de réglage fin et grossier permettent de régler la tension appliquée au photomultiplicateur. Ceci permet, avec l'étalon en place, de régler à une valeur appropriée le signal du photomultiplicateur qui est une mesure de la fluorescence de la perle et donc de sa teneur en uranium; ce signal est affiché par le microampèremètre placé à l'avant de l'instrument (*Voir également la remarque sur le bloc d'alimentation*). L'appareil est muni d'un dispositif de compensation de fond pour contrebalancer le courant d'obscurité du photomultiplicateur.

L'appareil comporte une lame à deux positions pour les perles luminescentes. La partie la plus interne contient un étalon permanent qui est en place lorsqu'on tire la lame pour insérer l'échantillon; le galvanomètre est alors automatiquement relié à la gamme 0.01 permettant ainsi de vérifier le réglage de l'étalon.

Le système de mesure de l'instrument comprend un voltmètre de type différentiel symétrique avec tubes à vide. Une série de commutateurs de gammes, disposés en clavier, correspond au shunt de l'appareil du MIT. Lorsqu'on introduit l'échantillon dans la chambre éclairée, le compteur est automatiquement relié à la gamme la plus élevée, ce qui protège le microampèremètre. Pour un échantillon, le résultat est donné par le produit de la lecture du microampèremètre par le facteur de proportionnalité du commutateur de gammes utilisé pour obtenir la déviation maximale sur le microampèremètre.

Il est possible d'améliorer la stabilité de l'instrument en modifiant le circuit du voltmètre à tubes à vide (*Voir* Figure 18B). Au lieu de relier directement à la terre la grille de commande branchée sur la broche du tube 6 SN 7W, on insère une nouvelle résistance R 44 (5.6 mégohms,  $\frac{1}{2}$  watt) entre la fiche et la terre. Cette résistance, égale à la résistance (R 10) entre l'autre grille de contrôle et la terre, compense toute polarisation due au courant de grille provoqué par le gaz contenu dans le tube.

*Bloc d'alimentation* - Le bloc d'alimentation fournit 700 volts au total. (La tension totale appliquée au photomultiplicateur est d'environ 600 volts). Il est possible de modifier ou de corriger cet ajustement au moment de remplacer les tubes, en tournant la vis qui paraît à l'avant du bloc d'alimentation (Figure 17). Il devient parfois difficile d'obtenir à l'aide des réglages fin et grossier du microampèremètre la lecture désirée avec la perle étalon, la valeur étant trop faible avec le réglage grossier à une certaine position et trop élevée à la position suivante. Dans ce cas, placer le réglage grossier à la position qui précède celle qui donne la lecture trop élevée, amener le réglage fin à sa position médiane et ajuster la vis du bloc d'alimentation jusqu'à l'obtention de la lecture désirée.

On recommande d'apporter la modification suivante au circuit pour prolonger la durée du tube. Dans le circuit initial (Voir circuit initial, Figure 18A), il existe un potentiel de 150 volts entre l'enroulement du fil chauffant et les cathodes du tube 6 SL 7 GT. Le fabricant du tube recommande une différence de potentiel *maximale* de 90 volts. On peut réduire ce potentiel à un maximum de 70-80 volts en reliant en série les nouvelles résistances R 42 (470 K ohms,  $\frac{1}{2}$  watt) et R 43 (120 K ohms,  $\frac{1}{2}$  watt), en les mettant en parallèle avec la résistance en place, R 39 (25k ohms, 25 watts) puis en raccordant l'enroulement du fil chauffant au point de jonction de R 42 et R 43.

Les figures 18A et 18B montrent respectivement le circuit initial au complet et un circuit modifié; nous donnons plus loin une

liste de diverses composantes.

L'instrument est moins sensible et moins précis que le fluorimètre MIT, mais il est d'emploi très pratique. À cause de l'absence de lentilles, il peut se produire certaines variations de lecture selon l'orientation de la perle dans son support; nous suggérons de prendre deux ou plusieurs lectures avec chaque perle et d'en calculer la moyenne, en tournant la perle de  $60^{\circ}$  dans son support entre chaque lecture. Il est parfois nécessaire d'orienter le photomultiplicateur de sorte que la fluorescence émise par les perles frappe de nouveau la portion la plus sensible de la cathode. À la Direction des mines, des fluctuations de la tension modifient le réglage du zéro; aussi, recommande-t-on d'employer un stabilisateur de tension en amont de l'instrument.

1. Shunts
2. NO
3. NF
4. MICRO-COMMUTATEUR BZ 2RL2 SOUS BARRE LATÉRALE
5. MICROAMPÈREMÈTRE
6. PHOTOMULTIPLICATEUR
7. VOLTMÈTRE
8. JACK DE GALVANOMÈTRE
9. HAUTE TENSION (RÉGLAGE FIN)
10. HAUTE TENSION (RÉGLAGE GROSSIER)
11. CA
12. 110 V CA

13. BROCHE 8

14. BROCHE 7

15. 13 et 15 de T1

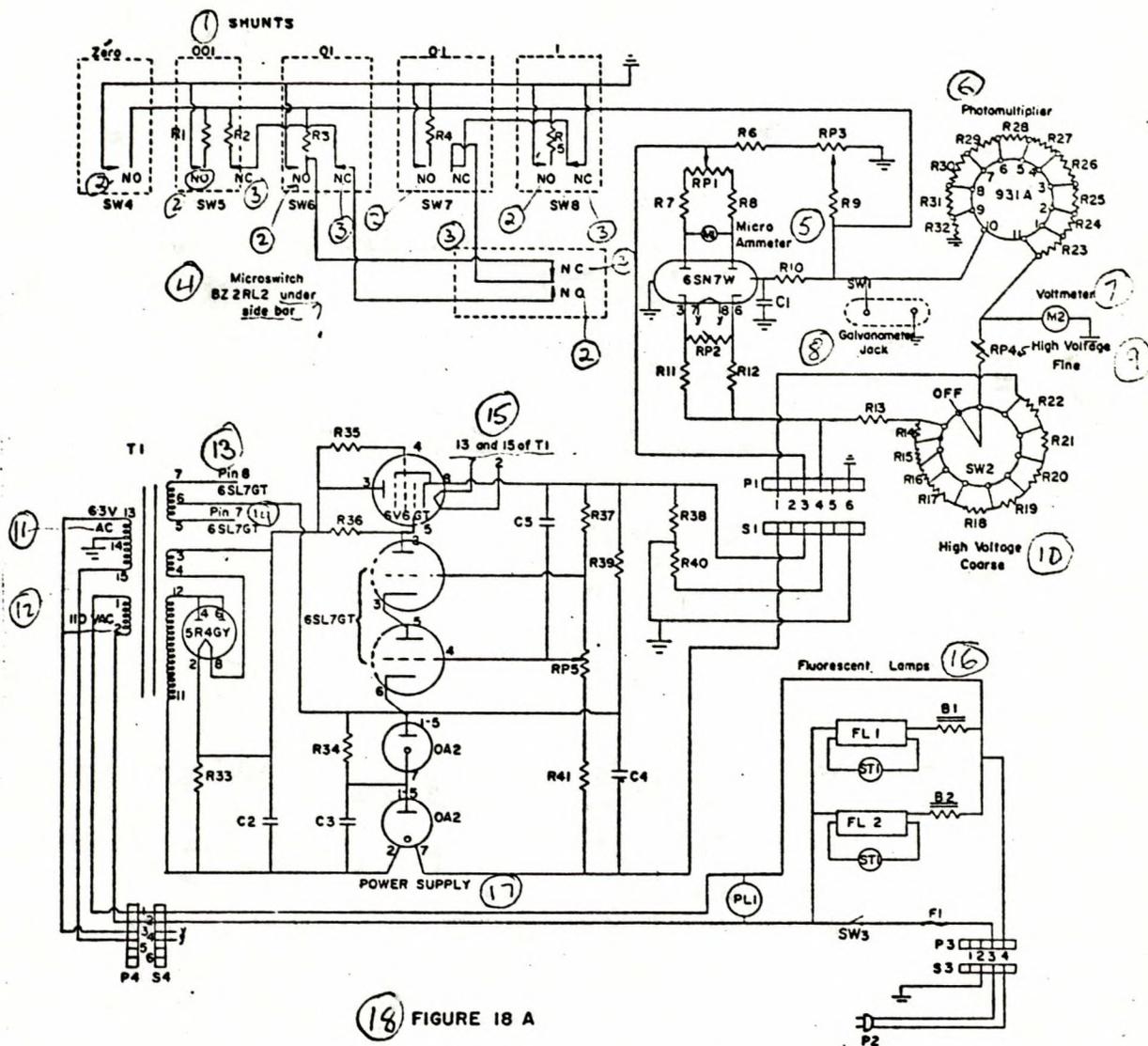
16. LAMPES FLUORESCENTES

17. BLOC D'ALIMENTATION

18. FIGURE 18A -

DIAGRAMME DU CIRCUIT ÉLECTRIQUE DU FLUORIMÈTRE JARRELL-ASH  
GALVANEK-MORRISON

some variability in reading depending on the orientation of the bead in the holder, and it is suggested that two or more readings of each bead be averaged, rotating the bead 60° in the holder between readings. Occasionally it may be necessary to adjust the position of the photomultiplier tube in its mount so that

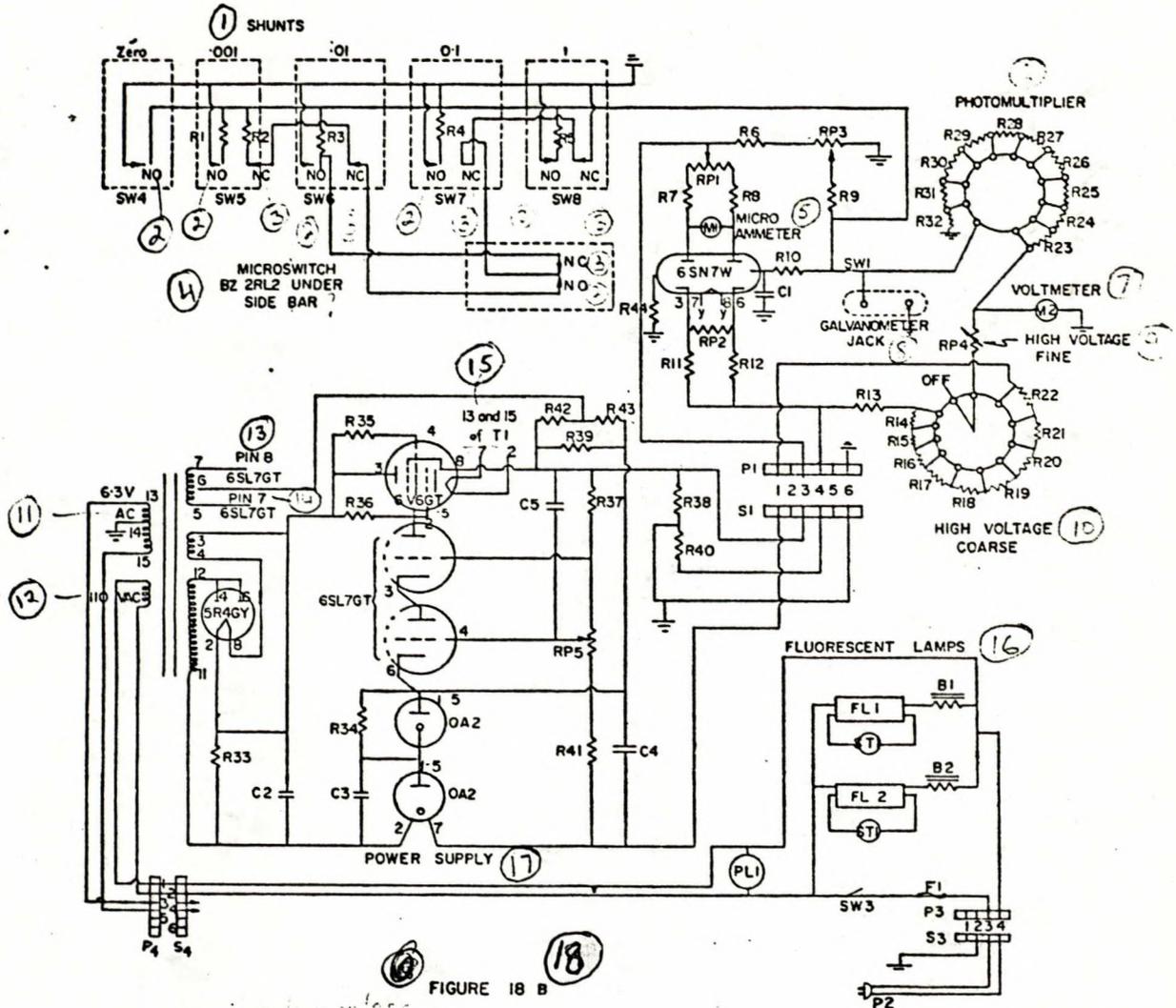


18 FIGURE 18 A

WIRING DIAGRAM JARRELL-ASH GALVANEK-MORRISON FLUORIMETER

the fluorescence from the beads falls again on the most sensitive portion of the cathode of the photomultiplier tube. In the Mines Branch instrument, voltage fluctuations change the zero reading, so use of a voltage stabilizer ahead of the instrument is recommended.

1. Shunts
2. NO
3. NF
4. MICRO-COMMUTATEUR BZ 2RL2 SOUS BARRE LATÉRALE
5. MICROAMPÈREMÈTRE
6. PHOTOMULTIPLICATEUR
7. VOLTMÈTRE
8. JACK DE GALVANOMÈTRE
9. HAUTE TENSION (RÉGLAGE FIN)
10. HAUTE TENSION (RÉGLAGE GROSSIER)
11. CA
12. 110 V CA
13. BROCHE 8
14. BROCHE 7
15. 13 et 15 de T1
16. LAMPES FLUORESCENTES
17. BLOC D'ALIMENTATION
18. FIGURE 18 B -  
DIAGRAMME DU CIRCUIT ÉLECTRIQUE MODIFIÉ DU FLUORIMÈTRE JARRELL-ASH  
GALVANEK-MORRISON



REVISED WIRING DIAGRAM JARRELL-ASH GALVANEK-MORRISON FLUORIMETER ←

**Parts List for the Galvanek-Morrison Fluorimeter (See Figure 18A)**

- \*Triode tube 6 SN7W
- \*Rectifier tube 5 R4GY
- \*Control tube 6 V6GT
- \*Control tube 6 SL7GT
- \*Regulator tube OA 2
- \*Photomultiplier tube 932 (1P21)

• Items that should be stocked as spare parts.

*Liste de diverses composantes du fluorimètre Galvanek-Morrison  
(Voir Figure 18A)*

\*Triode 6 SN7W

\*Tube redresseur 5 R4GY

\*Tube régulateur 6 V6GT

\*Tube régulateur 6 SL7GT

\*Tube régulateur OA 2

\*Tube photomultiplicateur 932 (1P21)

---

\*À conserver en réserve

- \*B1 Ballast GE 89 G 435 - 4 watts, 60 cycles
- \*B2 Ballast GE 89 G 435 - 4 watts, 60 cycles
- C1 Condensateur Cornell Dubiler n<sup>o</sup> P J4S 22 Tiny Chief .022 mfd,  
400 volts c.c.
- C2 Condensateur, type Aérovox 09, 2 mfd, 1 500 V c.c.
- C3 Condensateur, type Cornell Dubiler, Cub 6S3, 0.03 mfd, 600 V, c.c.
- C4 Condensateur, type Cornell Dubiler, Cub 6S5, 0.05 mfd, 600 V, c.c.
- C5 Condensateur, type Cornell Dubiler, Cub 6P1, 0.1 mfd, 600 V, c.c.
- \*F1 Fusible, 6 ampères, Fustron type MTH
- \*FL 1 Tube fluorescent, 4 watts, Sylvania F-F4T5-BL-B
- \*FL 2 Tube fluorescent, 4 watts, Sylvania F-F4T5-BL-B
- M1 Microampèremètre, modèle Simpson 29, 0-100, c.c. et également  
modèle Triplett 426
- M2 Voltmètre, modèle Simpson 125, 0-750 c.c.
- P1 Connecteur mâle Jones P-306 AB
- P2 Connecteur mâle type HRA
- P3 Connecteur mâle Jones P-304 AB
- P4 Connecteur mâle Jones P-306 CCT
- \*PL 1 Assemblage de lampes-témoins Dial Co 521308-997
- R1 Résistance 2.5 mégohms, 1 watt  $\pm$  1%
- R2 Résistance 250 ohms, 1 watt  $\pm$  1%
- R3 Résistance 250K ohms, 1 watt  $\pm$  1%
- R4 Résistance 25K ohms, 1 watt  $\pm$  1%
- R5 Résistance 2.5K ohms, 1 watt  $\pm$  1%
- R6 Résistance 100K ohms, 2 watts  $\pm$  10%
- R7 Résistance 820 ohms, 2 watts  $\pm$  10%

R8. Résistance 820 ohms, 2 watts - 10%  
R9 Résistance 20 mégohms, 2 watts - 10%  
R10 Résistance 5.6 mégohms, 2 watts -10%  
R11 Résistance 22K ohms, 2 watts -10%  
R12 Résisatnce 22K ohms, 2 watts - 10%  
R13 Résistance 22K ohms, 2 watts-5%  
R14 Résistance 15K ohms, 2 watts - 5%  
R15 Résistance 10K ohms, 2 watts - 5%  
R16 Résistance 6.8K ohms, 2 watts - 5%  
R17 Résistance 5,6K ohms, 2 watts - 5%  
R18 Résistance 4.7K ohms, 2 watts - 10%  
R19 Résistance 3.9K ohms, 2 watts - 10%  
R20 Résistance 2.2K ohms, 2 watts - 10%  
R21 Résistance 1.5K ohms, 2 watts - 10%  
R22 Résistance 1K ohms, 2 watts - 10%  
R23 à  
R32 Résistance 100K ohms,  $\frac{1}{2}$  watt - 10%  
R33 Résistance 1 mégohm, 2 watt - 10%  
R34 Résistance 1 mégohm, 2 watts - 10%  
R35 Résistance 150 ohms, 2 watts - 10%  
R36 Résistance 5.6 mégohms, 2 watts - 10%  
R37 Résistance 120K ohms, 2 watts - 10%  
R38 Résistance 8.2K ohms, 2 watts - 5%  
R39 Résistance 25K ohms, 25 watts (Ohmite-0219)  
R40 Résistance 3.9K ohms, 2 watts - 5%  
R41 Résistance 120K ohms, 2 watts - 10%  
RP-1 Résistance Helipot 3 tours 2 000 ohms

Liste de diverses composantes du fluorimètre Galvanek-Morrison - (suite)

RP-2	Potentiomètre Ohmite 500 ohms, type AB, 2 watts
RP-3	Potentiomètre Clarostat 200 000 ohms, Modèle 58
RP-4	Potentiomètre Clarostat 100 K ohms, Modèle 10
RP-5	Potentiomètre Ohmite 100 K ohms, Modèle 10
SW-1	Tumbler SPST
SW-2	Sélecteur rotatif Mallory 172
SW-3	Tumbler SPST
SW-4	
à 8	Interrupteur à levier Central AB-1456
S1	Connecteur femelle Jones S-306 CCT
S3	Connecteur femelle Jones S-304 CCT
S4	Connecteur femelle Jones S-306-AB
*ST-1	Starter GE-FS-5 (6 watts)
*ST-2	Starter GE-FS (6 watts)
*ST-1	Transformateur United Transformer Co S-40

Les composantes supplémentaires suivantes sont nécessaires pour modifier le circuit comme l'indique la figure 18B.

R42	Résistance	470 K ohms
R43	Résistance	120 K ohms
R44	Résistance	5.6 mégohms, 2 watts $\pm$ 10 %

---

\*A garder en réserve.

h) Vérification de la linéarité de la réponse de l'instrument.

Avec un nouvel instrument, il est bon de vérifier que la réponse demeure linéaire lorsque les quantités d'uranium augmentent. Il suffit de faire fondre plusieurs ensembles de perles dont les teneurs couvrent la gamme habituelle de concentration, de tracer une courbe de la valeur shunt x lecture du galvanomètre en fonction de la concentration d'uranium. La figure 19 présente une courbe typique (obtenue avec le fluorimètre MIT., modèle 3). Pour chaque ensemble, on traite des étalons en même temps que les échantillons; la courbe ne doit jamais servir aux fins d'analyse, car la fluorescence dépend de la température de fusion qui varie d'un ensemble à l'autre.

Une non-linéarité marquée de la courbe peut être due à une déféctuosité du photomultiplicateur ou du shunt. Il faut alors vérifier que les résistances individuelles du shunt ont bien les valeurs spécifiées. On peut remplacer le tube photomultiplicateur par un nouveau pour vérifier si le rendement s'améliore.

i) Vérification de la performance du fluorimètre

Placer de côté une grande masse d'échantillon connu, en peser 10 portions, dissoudre et doser chaque portion (4 perles), une dans chacune des 10 fusions. Calculer l'écart-type et l'erreur absolue.

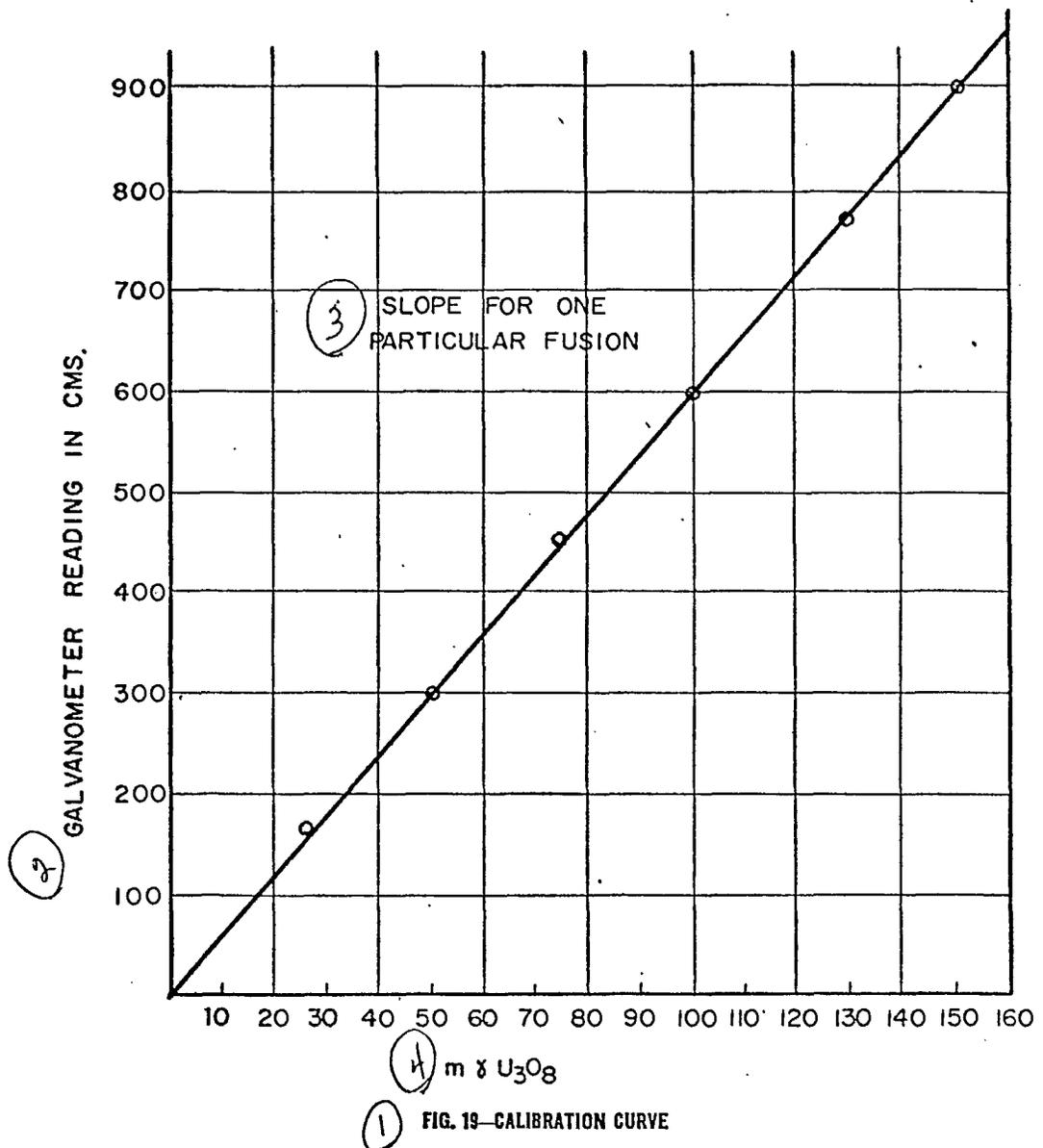
## j) Nettoyage des coupelles en platine

Enlever les perles des coupelles soit en y appliquant de légers coups (sans déformer les coupelles) soit en les plaçant sous l'eau courante chaude pendant 30 minutes. Réunir toutes les coupelles d'un même ensemble et les placer dans des béciers de 100 ml, en les empilant soigneusement pour éviter qu'elles ne s'emboîtent l'une dans l'autre. Couvrir les coupelles avec de l'acide chlorhydrique concentré et faire bouillir pendant 30 minutes. Enlever l'acide et rincer soigneusement avec l'eau du robinet, Répéter le traitement par l'acide et le rinçage. Enfin, décanté l'eau, la remplacer par de l'eau distillée et stocker pour utilisation future. Éviter de toucher de nouveau au platine avec les doigts jusqu'à ce que les perles aient été analysées au fluorimètre.

Un polissage occasionnel à la main à l'aide d'un détergent à base de silice aide à réduire le degré d'inhibition due aux contaminants absorbés par les coupelles. On peut également

- 1) FIG. 19 - COURBE D'ÉTALONNAGE
- 2) LECTURE DU GALVANOMÈTRE EN CM
- 3) PENTE OBTENUE POUR UNE FUSION PARTICULIÈRE
- 4)  $m \gamma$  de  $U_3O_8$

effectuer une fusion avec du bisulfate de potassium dans une capsule Vycor. Les coupelles adsorbent par la suite une grande quantité de fer et d'autres inhibiteurs qui faussent les résultats



with concentrated hydrochloric acid and boil them for 30 minutes. Pour off the acid and rinse well with tap water. Repeat the acid treatment and rinsing. Finally decant off the tap water, replace with distilled water and store for use. Do not touch the platinum with the fingers again until after the beads have been read on the fluorimeter.

Occasional hand buffing with a household silica detergent cleanser helps to reduce quenching from contaminants absorbed into the dishes. The dishes may also be fused in a Vycor dish with potassium bisulphate occasionally. Eventually the dishes adsorb so much iron and other quenchers that erratic results are

obtenus. On doit remplacer les anciennes coupelles en platine par de nouvelles au moins une fois par an.

Même avec un fondant au fluorure de sodium - fluorure de lithium le nettoyage des coupelles en platine reste encore nécessaire. Les perles se détachent du platine facilement d'elles-mêmes, mais le nettoyage à l'acide garde encore son importance (12). Il peut être complété par le polissage décrit précédemment, à intervalles réguliers, selon l'usage, puisqu'après environ 30 fusions on observe une perte de rigidité du platine, et il devient presque impossible d'en détacher facilement les perles.

#### RÉACTIFS

(Les quantités ont été fixées en supposant que 50 échantillons sont analysés par jour).

Acide nitrique

(chimiquement pur): Environ 50 ml par échantillon  
ou 20 flacons (winchesters)  
par mois (utilisé principalement pour diluer les solutions d'échantillon).

Acide chlorhydrique

(chimiquement pur): Environ 50 ml par échantillon  
ou 20 flacons (winchesters)  
par mois (utilisé principalement pour nettoyer les coupelles).

Acide sulfurique 1:1:	Préparer dans un b�cher de 4 litres en ajoutant 1 litre d'acide sulfurique concentré (chimiquement pur) � 1 litre d'eau distillée, en agitant continuellement puis en refroidissant selon les besoins PORTER DES LUNETTES DE PROTECTION. Après refroidissement, diluer à 2 litres avec de l'eau.
Acide fluorhydrique:	Flacons de polyéthylène de 1 lb, 10 ml par échantillon, 25 lb par mois.
Peroxyde de sodium:	Réactif spécial (Baker and Adamson Code 2273).
Charbon de sucre:	Fisher C-272, finement divisé.
Fil fusible:	Catalogue Parr N� 45 C7.
Acide nitrique:	1:1 (v/v) 5 % (v/v) (50 ml par litre) 10 % (v/v) (100 ml par litre)
Chlorate de sodium:	Qualité réactif
Peroxyde d'hydrogène:	30 %, qualité réactif
Acétate d'éthyle:	Qualité réactif (Merck).
Acide chlorhydrique:	1:1 (v/v)

Nitrate d'aluminium:

Chimiquement pur - Avant de stocker, utiliser un lot de 1 lb pour un essai à blanc et pour s'assurer que le produit convient. On utilise ce réactif au rythme de 1 lb pour 10 dosages.

Solution de "relargage"  
au nitrate d'aluminium:

Placer environ 1 800 grammes (4 lb) de nitrate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) dans un bēcher de 4 litres et ajouter 100-200 ml d'eau distillée. Couvrir le bēcher et chauffer le mélange sur une plaque chauffante. Si la solution n'est pas claire après 5-10 minutes d'ébullition, ajouter 50 ml d'eau et poursuivre l'ébullition pendant 5 minutes additionnelles. Répéter cette étape jusqu'à obtenir une solution claire après l'ébullition. Enlever le couvercle et concentrer en faisant bouillir jusqu'à 130 °C. Ceci permet de préparer environ 1000 ml de solution de "relargage".

Couvrir le bécher avec un verre de montre puis verser la solution dans un appareil thermostatique ou la garder tiède, et enfin la chauffer à environ 110 °C avant usage. Si le réactif doit être stocké, le verser dans un réacteur de 1000 ml, à trois tubulures placé dans un chauffe-réacteur contrôlé par un autotransformateur Variac. Régler cet autotransformateur pour que la solution demeure à environ 80 °C. Dans une des trois tubulures, fixer un réfrigérant à l'eau, un thermomètre dans une autre et dans la troisième, un bouchon amovible en verre rodé. C'est par cette troisième tubulure que la solution de relargage sera prélevée à l'aide d'une pipette. Porter cette solution à 110 °C avant de la pipetter dans une ampoule

à décanter. Aux plus faibles température, le produit cristallise parfois dans le robinet de l'ampoule.

Solution de lavage

au nitrate d'aluminium:

Mélanger 100 ml de la solution de "relargage" au nitrate d'aluminium (température d'ébullition 130 °C) à 73 ml d'eau distillée et à 4 ml d'acide nitrique concentré.

Papier-filtre:

Whatman N° 30 ou l'équivalent, 11 cm de diamètre.

Carbonate de sodium:

Qualité réactif

Solution de carbonate

de sodium à 10 %:

Solution de peroxyde

d'hydrogène à 3 %:

Diluer 10 ml de peroxyde d'hydrogène, qualité réactif à 30 %, à 100 ml avec de l'eau distillée.

Graisse pour le

robinet de l'ampoule:

A base de silicone.

Fluorure de sodium

(chimiquement pur):

Acheté par lots de 100 livres de réactif (durée d'environ 4 mois). Au lieu de commande

(50 lb), on peut réclamer des échantillons d'une livre représentant tous les lots produit par le fabricant à condition de réserver des lots de 100 livres de chacun d'eux. On étudie les caractéristiques des pastilles et la fluorescence après fusion lente et à haute température\*, avec et sans addition d'uranium-étalon. Un fluorure approprié n'est pas trop cotonneux et donne des pastilles assez dures.

---

\*Un lot de fluorure de sodium nous a été envoyé pour analyse. Après une fusion à haute température, des étalons d'uranium pur émettaient une fluorescence de 20 % plus faible qu'à basse température (réalisée tout juste au-dessus du point de fusion). Les véritables échantillons étaient à peine affectés, mais puisqu'ils étaient tous comparés à des étalons fondus en même temps, leurs titres après une fusion rapide étaient supérieurs aux valeurs réelles. Il faut noter que dans ce cas tous les échantillons paraissaient contaminés par des inhibiteurs (perles teintées et ternes). Il serait avantageux d'étudier les réactions du fluorure en employant une gamme de températures de fusion.

Avec une partie aliquote d'un étalon de 100 m γ de  $U_3O_8$ , le fluorimètre MIT indique 800 mm et le Galvanek-Morrison, 50 unités; avec les blancs, la lecture du fluorimètre MIT se situe entre 5 et 10 mm et entre 1 et 2 unités avec le Galvanek-Morrison.

Pastilles de fluorure de sodium - fluorure de lithium;

Ces pastilles sont composées d'un mélange de 98 % de fluorure de sodium et de 2 % de fluorure de lithium; elles ont été préparées commercialement sous l'égide de notre Division, et nous en recommandons l'emploi.

- 1) DONNÉES DU FLUORIMÈTRE
- 2) PAGE
- 3) N° DU LABORATOIRE
- 4) ÉCHANTILLON
- 5) DOSAGES NÉCESSAIRES
- 6) N° DE DOSAGE
- 7) GAMME
- 8) NOMBRE D'ACIDES

- 9) DILUTIONS
- 10) PAGE FLUO.
- 11) TITRE
- 12) FIGURE 20 - DONNÉES DU FLUORIMÈTRE

Aluminum nitrate wash solution:

Add 100 ml of aluminum nitrate salting solution (B.P. 130° C) to 73 ml of distilled water and 4 ml of concentrated nitric acid.

Filter paper:

Whatman No. 30 or equivalent, 11 cm. circle.

Sodium carbonate:

Reagent Grade.

Sodium carbonate solution, 10%:

Hydrogen peroxide solution 3%:

Dilute 10 ml of 30% Reagent grade hydrogen peroxide to 100 ml with distilled water.

Stopcock grease:

Silicone base.

Sodium fluoride C.P.:

This reagent is purchased in 100-lb. lots (about 4 months supply). At the order point (50 lb.) one pound samples representing as many production lots as the producer has on hand are ordered with the request that a 100-lb. lot of each be reserved. They are tested for pelletizing characteristics and for fluorescence under slow and hot fusing conditions\* with and without standard uranium addition. A suitable batch is not too fluffy and gives a fairly solid pellet. With the 100-milligram  $U_3O_8$  standard aliquot, it will give a meter reading of 800 mm with the MIT instrument or 50 units with the Galvanek Morrison instrument, and blanks of 5 to 10 mm with the former and 1 to 2 units with the latter.

Sodium fluoride-lithium fluoride tablets:

Tablets composed of 98% sodium fluoride; 2% lithium fluoride have been made available commercially under the aegis of this Division, and their use is recommended.

\* One batch of sodium fluoride was sent here for examination which gave 20% less fluorescence under hot fusion conditions than under cool conditions (fusion carried out just above the melting point) using pure uranium standards. Actual samples were scarcely affected at all, but since all samples are referred to standards fused at the same time, the net result was that under fast fusing conditions, the sample assays would be reported higher than was actually the case. It should be noted that all the samples in this case appeared visibly to be quenched (the beads were tinged and dull). Nevertheless it would appear wise to test the fluoride in use over a range of fusing conditions.

① FLUORIMETER RECORDS ② PAGE NO. 10

LAB. NO.	SAMPLE	ASSAYS REQ'D	NO. OF DET.	RANGE	NO. OF ACIDS	DILUTIONS	FLUO. PAGE	ASSAY
1234	4-3-12 RES	$U_3O_8$		.03-.01	3	29 / 500mls	1500	0.015

FIGURE 20-FLUORIMETER LABORATORY RECORDS

## ENREGISTREMENT DES ÉCHANTILLONS

On attribue à chaque échantillon un numéro tiré, par ordre séquentiel, d'un registre principal. Il est alors inscrit dans le cahier d'enregistrement du laboratoire, dont une page apparaît à la figure 20. On remplit les diverses colonnes, dont les en-têtes sont assez explicites, à mesure que progresse l'analyse de l'échantillon.

La figure 21 illustre une feuille de données qu'on prépare une fois les échantillons dilués et prêts pour la fusion. On remplit une feuille par groupe d'échantillons pour chaque fusion, groupe qui comprend habituellement 4 échantillons. Les flacons de solutions, à bouchon en verre rodé, sont placés sur des plateaux auxquels reste fixée durant tout l'essai la feuille portant les numéros des échantillons et les facteurs de dilution.

- 1) LABORATOIRE DE FLUORIMÉTRIE
- 2) PAGE: 1500
- 3) NUMÉRO DU LABORATOIRE
- 4) DESCRIPTION  
4 - 3 - 12  
RÉSIDU
- 5) DILUTION
- 6) PARTIE ALIQUOTE
- 7) LECTURE DU GALVANOMÈTRE

- 8) MOYENNE
- 9) BLANC
- 10)  $U_3O_8$
- 11) TITRE
- 12) TITRE MOYEN
- 13) ÉTALON  
100 m de  $U_3O_8$
- 14) ÉTALON
- 15) BLANCS
- 16) DILUÉ PAR \_\_\_\_\_ PIPETTÉ PAR \_\_\_\_\_ LU PAR \_\_\_\_\_
- 17) DATE D'ENTRÉE: 20 février 1951 DATE DE LECTURE 21 février 1951
- 18) REMARQUES
- 19) NUMÉRO DU PLATEAU
- 20) RÉSULTAT FINAL
- 21) CALCULÉ PAR
- 22) ENREGISTRÉ PAR
- 23) FIGURE 21
- 24) FEUILLE DE DONNÉES DU LABORATOIRE DE FLUORIMÉTRIE

## MODE OPÉRATOIRE

## a) Préparation des échantillons

## Solides

*Traitement par plusieurs acides*

Peser 1 ou 2 grammes d'échantillon solide (de moins de 150 mailles) selon la teneur en uranium (*Voir* Tableau 2B) et verser soigneusement dans un bécher de 250 ml en verre Pyrex

**SAMPLE RECORDS**

Each sample is given a laboratory number which is taken consecutively from a master record. This number is then entered in the laboratory record book, a page of which is shown in Figure 20. The columns, whose headings are self-explanatory, are filled in as the sample progresses through the procedure.

A laboratory assay sheet, as shown in Figure 21 is prepared when the samples are diluted ready for the fusion step. One sheet is prepared for each set of samples, corresponding to a single fusion. This is usually four samples. The sample solutions in the glass stoppered bottles are handled in trays, and the assay sheet on which the sample numbers and dilution factors are recorded accompany them for the balance of the procedure.

① FLUORIMETER LABORATORY PAGE: 1500

LAB NO.	DESCRIPTION	DILUT.	ALIQ.	GALV. READING		AVR.	BLK	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	ASSAY	AV. ASSAY
1234	4-3-12 RESIDUE	39 500 ml	0.26	200	190	195	185	34.6	0.144	0.015
			.1	340	310	325	315	53.9	0.147	
STANDARD:										
	100 m U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		0.1	550	540	545	535			
			0.1	530	560					
STANDARD:										
BLANKS			10	10						
							FINAL ASSAY REPORTED			
							#1234		0.015	
(16) DIL. BY			(16) PIPETTED BY			(16) READ BY				
(17) DATE ENTERED			(17) DATE READ							
(18) REMARKS			(14) PLATE NO.							

FIGURE 21

FLUORIMETER LABORATORY ASSAY SHEET

**PROCEDURE**

a) Sample Preparation

*Solids*

*Multi-acid Treatment*

Weigh 1 or 2 grams of solid sample (all -150 mesh) depending on the uranium content (see Table 2B) and carefully transfer to a 250-ml Pyrex beaker which has been tested for strength by tapping. Moisten the sample with 2 or 3 ml of water. Add 10 ml of concentrated hydrochloric acid, cover the beaker and digest on the hot plate for 10 minutes. Add a few drops of hydrofluoric acid, cover and boil again.

dont la résistance a été vérifiées en y appliquant de légers coups. Imprégner la prise de 2 ou 3 ml d'eau. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré, couvrir le bécher et placer sur la plaque chauffante pendant 10 minutes. Ajouter quelques gouttes d'acide fluorhydrique, couvrir et faire bouillir de nouveau.

- 30 - Verser 10 ml d'acide nitrique concentré, 5 ml d'acide sulfurique dilué (1:1) et 5 ml d'acide fluorhydrique. Placer le bécher non couvert sur la plaque chauffante et évaporer à siccité.

Faire fumer l'échantillon sec au-dessus d'une flamme (brûleur Méker) jusqu'à la disparition des épaisses fumées blanches d'anhydride sulfurique. Refroidir, ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré et rincer les parois avec environ 50 ml d'eau. Couvrir le bécher et porter à l'ébullition pendant 10 minutes.

#### *Traitement par l'acide nitrique*

On obtient des résultats satisfaisants en soumettant de nombreux minerais au traitement suivant:

Peser 1 ou 2 grammes d'échantillon solide (de moins de 150 mailles), (voir Tableau 2B) et placer dans un bécher de 250 ml. Ajouter 40 ml d'acide nitrique dilué (1:1), couvrir avec un verre de montre et faire bouillir pendant 10 minutes.

Si cette méthode est utilisée couramment, il faut analyser régulièrement des échantillons de matière d'alimentation et de résidus en employant une méthode de dissolution totale (par plusieurs acides ou par fusion),

#### Solides réfractaires

##### *"Frittage" avec le peroxyde de sodium*

Dans un creuset de 30 ml en porcelaine ou en nickel, placer 0.2 à 1.0 g d'échantillon, passé par un tamis numéro 240 B.S., et mélanger à 1-3 g de peroxyde de sodium. Couvrir le creuset et le placer sur une plaque de silice dans un four à moufle électrique (légèrement derrière la porte) maintenu à  $480^{\circ} \pm 10^{\circ} \text{C}$  (de préférence par un dispositif de réglage automatique). Laisser le creuset dans le four pendant 7 minutes exactement puis l'enlever.\*

---

\*Il est également possible d'effectuer ce frittage à  $400^{\circ} \text{C}$  pendant 30 minutes pour réduire l'altération du creuset.

- 1) BOMBE AU PEROXYDE DE SODIUM
- 2) FIGURE 22

Add 10 ml concentrated nitric acid, 5 ml of dilute (1:1) sulphuric acid and 5 ml of hydrofluoric acid. Place the uncovered beaker on the hot plate and evaporate to dryness.

Fume the dry sample over a gas flame (Meker burner) until all the dense white sulphuric anhydride fumes have disappeared. Cool, add 5 ml of concentrated nitric acid and rinse down the sides with about 50 ml of water. Cover the beaker and boil 10 minutes.

#### *Nitric Acid Treatment*

With many ores, the following treatment gives satisfactory results:

Weigh 1 or 2 grams of solid sample (all -150 mesh), (see Table 2B) and transfer to a 250-ml beaker. Add 40 ml of 1:1 nitric acid, cover with a watch glass and boil 10 minutes.

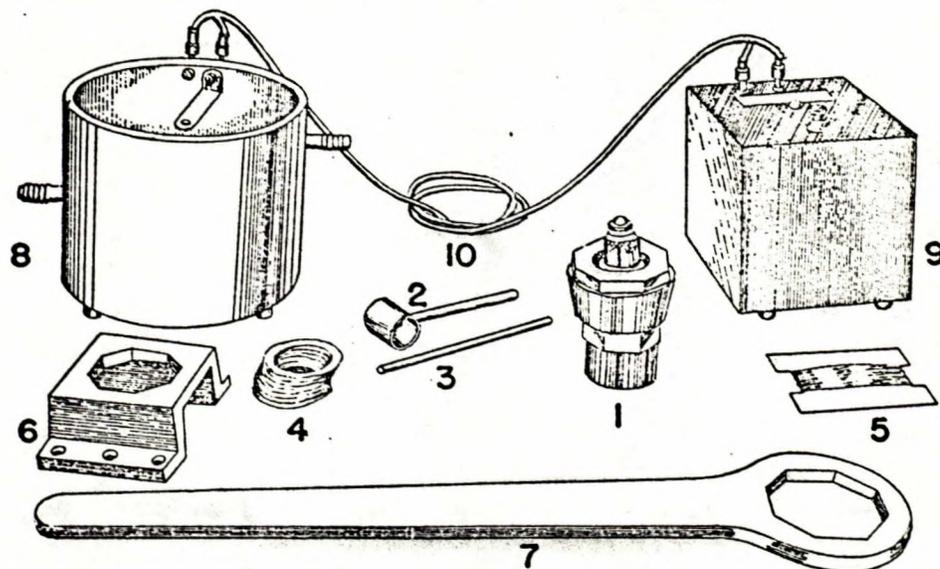
If this method is used routinely, it is essential that the feed and tailings samples be checked regularly by a total solution method (multi-acid or fusion).

#### *Refractory Solids*

##### *Peroxide Sinter*

Transfer 0.2 to 1.0 gm of the sample ground to pass a No. 240 B.S. sieve to a 30-ml porcelain or nickel crucible and mix with 1 to 3 grams of sodium peroxide. Cover the crucible and place it on a silica plate in an electric muffle (a little back from the door) which is maintained at  $480^{\circ} \pm 10^{\circ} \text{C}$  (preferably by an automatic control). Leave the crucible for exactly 7 minutes, then remove it from the muffle.\*

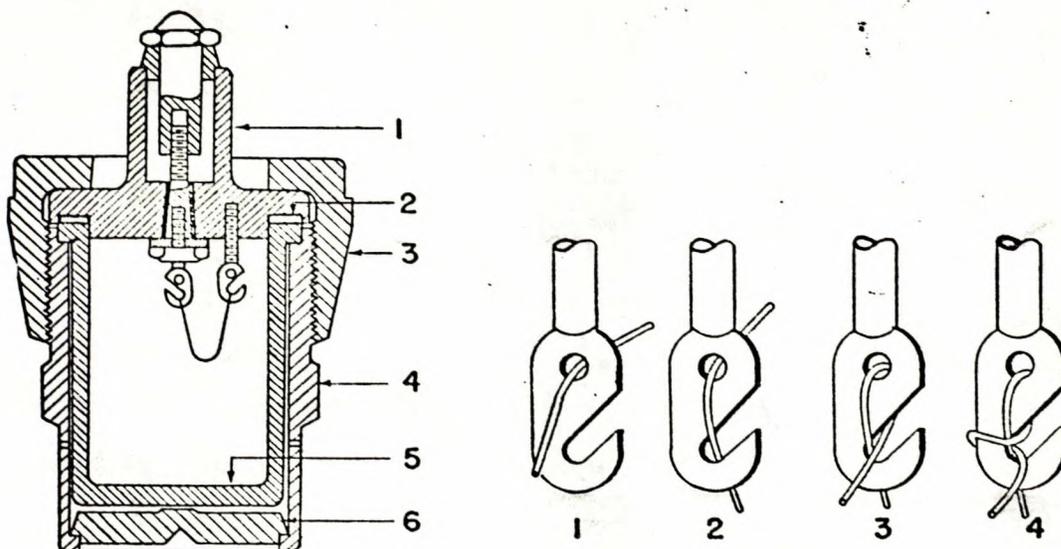
\*The sinter may also be carried out at  $400^{\circ}\text{C}$  for 30 minutes to reduce attack on the crucible.



(1) PEROXIDE BOMB APPARATUS

(2) FIGURE 22

- 1) BOMBE ASSEMBLÉE
- 2) FIXATION DU FIL FUSIBLE
- 3) FIGURE 23



① BOMB ASSEMBLY      ② METHOD OF ATTACHING FUSE WIRE  
③ FIGURE 23

Let the crucible cool and transfer it to a 600-ml beaker. Cover with a smooth rimmed watch glass and cautiously add water in small amounts using a wash bottle. When the cake is disintegrated and cold, acidify the extract by carefully but rapidly adding a sufficient excess of nitric acid to give a solution containing 5-10% free acid (in this way precipitation of insoluble acids, which occurs if the neutral point is approached slowly, may be prevented).

Finally, add about 10 ml of hydrofluoric acid to convert the silica to the more easily filtered silicofluoride, boil to destroy peroxide, and filter. Any unattacked mineral should be recovered and treated again.

#### *Parr Bomb Fusion*

**CAUTION:** Wear glasses or goggles. Clean the cup, dry on a hot plate and cool on a metal block before use. All apparatus must be *clean and dry*. Never let moisture touch the charge (this includes perspiration from fingers or brow). Note particularly the precautions given in the Parr Manual, pp. 25, 26 (13).

Grind together an accurately weighed 0.5 to 2.0 gm portion of the sample (all minus 200 mesh) and 1.0 gm (weighed) of finely ground sugar-carbon. Transfer completely to a dry cup using a brush and immediately cover with a dry gasketed dust cover.

Prepare the electric ignition head by attaching a 7-cm length of fuze wire to the electrodes as shown in Figure 23. Pass one end of the wire through the eyelet of an electrode so that it will extend one-quarter of an inch. Tuck this

Laisser refroidir le creuset et le placer dans un b cher de 600 ml. Couvrir avec un verre de montre à bord lisse et à l'aide d'un flacon laveur, ajouter avec précaution de petites quantités d'eau. Après dissolution et refroidissement du gâteau, acidifier l'extrait en ajoutant avec soin mais rapidement un excès d'acide nitrique suffisant pour former une solution à 5-10 % d'acide libre (afin d'éviter la précipitation des acides insolubles qui se produit lorsque le point de neutralisation est atteint lentement).

Enfin, ajouter environ 10 ml d'acide fluorhydrique pour transformer la silice en silicofluorure plus facilement filtrable, porter à l'ébullition pour éliminer le peroxyde et filtrer. Tout minéral non attaqué doit être récupéré et traité de nouveau.

*Bombe de fusion Parr*

ATTENTION: Porter des verres protecteurs. Nettoyer la coupelle, la faire sécher sur une plaque chauffante puis la laisser refroidir sur un bloc métallique avant usage. Il faut que tout l'appareillage soit *propre et sec*. La charge ne doit jamais être exposée à l'humidité (ceci comprend également la sueur provenant des doigts ou du front). Noter particulièrement les recommandations du manuel Parr, pages 25, 26 (13).

Broyer un mélange de 0.5 - 2.0 g d'échantillon (moins de 200 mailles) pesé avec précision et 1.0 g (pesé) de charbon de sucre finement divisé. À l'aide d'une brosse, verser ce mélange complètement dans une coupelle sèche et couvrir immédiatement d'un couvercle sec, muni d'un joint d'étanchéité.

Préparer le dispositif de mise à feu en attachant aux électrodes un fil fusible de 7 cm de longueur comme l'indique la figure 23. Introduire un bout de fil à travers l'oeillet d'une électrode et laisser dépasser de un quart de pouce.

- 32 - Rentrer cette portion du fil dans le crochet, enrouler l'extrémité libre autour de la partie étroite formée par le creux du crochet puis faire un tour additionnel pour maintenir l'autre extrémité. Étirer le fil dans le prolongement de l'électrode et attacher de la même façon l'extrémité libre à l'autre électrode. La boucle formée par le fil fusible ne doit pas être trop longue et doit pendre tout juste au-dessus de la surface de la charge.

Une fois la bombe prête à être assemblée, ajouter une cuillère (15 g) de peroxyde de sodium, placer immédiatement le couvercle et agiter énergiquement en imprimant un mouvement de rotation pendant au moins une minute.

Examiner le corps (n° 4, Figure 23) pour s'assurer que tous les orifices sont ouverts. Enlever le couvercle et à l'aide d'une brosse, entraîner toutes les particules qui y adhèrent dans la coupelle. Vérifier le joint d'étanchéité du couvercle (n° 2, Figure 23) pour s'assurer qu'il est bien placé. Sceller la bombe en serrant à la main le chapeau à vis (n° 3, Figure 23), puis la placer dans le socle de fixation et visser fermement le chapeau. Placer la bombe assemblée sous le levier de mise à feu, dans le récipient à circulation d'eau (n° 8, Figure 22). Faire les raccords nécessaires et remplir le récipient d'eau jusqu'à ce que la bombe soit complètement immergée. S'assurer qu'un courant d'eau froide circule continuellement dans le récipient durant les périodes de mise à feu et de refroidissement.

Relier les fiches d'une des extrémités du fil de raccord (n° 10, Figure 22) aux deux bornes à vis de l'appareil à circulation d'eau. Relier l'autre extrémité du conducteur aux bornes de l'appareil de mise à feu qui doivent être utilisées avec un fusible de 7 cm. Étirer le conducteur pour que le dispositif de mise à feu soit à une distance appréciable de la bombe. Allumer la charge en pressant sur le bouton et en le gardant dans cette position jusqu'à ce que la lampe-témoin s'éteigne (moins de 5 secondes). Laisser refroidir la bombe pendant 5 minutes puis l'enlever du bain.

Démonter la bombe et laver le couvercle à l'eau distillée, en recueillant les eaux de lavage dans un bēcher de 600 ml. Diluer les eaux de lavage à environ 150 ml avec de l'eau chaude et à l'aide de pinces à creuset, placer la coupelle dans le bēcher et couvrir immédiatement d'un verre de montre à bord lisse. Dissoudre complètement le produit fondu, en réchauffant si nécessaire lorsque la réaction ralentit. Enlever la coupelle et laver avec environ 200 ml d'eau distillée chaude.

Neutraliser la solution avec soin mais rapidement avec de l'acide nitrique et ajouter un excès d'acide pour former une solution finale à 5 % d'acide nitrique. Ajouter environ 10 ml d'acide fluorhydrique pour transformer la silice en silicofluorure. Porter à l'ébullition pour éliminer le peroxyde puis filtrer. Couvrir et faire fondre de nouveau tout résidu non attaqué.

*Fusion au pyrosulfate (en présence de titane, de niobium et de tantale)*

Placer une prise de 2 g dans un creuset Vycor de 60 ml. Ajouter environ 15 g de pyrosulfate de potassium et faire fondre au-dessus d'un brûleur Méker avec dispositif auxiliaire d'alimentation en air, d'abord à feu doux, jusqu'à ce que la réaction diminue. Chauffer pendant 15 minutes environ, puis augmenter les débits d'air et de gaz pour obtenir une flamme très forte. Maintenir cette température élevée pendant 15

minutes. Laisser refroidir, puis placer le creuset dans un bécher de 400 ml et dissoudre le produit fondu dans 200 ml d'eau. Enlever et rincer le creuset, en recueillant les eaux de lavage dans le bécher. Faire bouillir la solution du produit fondu pendant  $1\frac{1}{2}$  heure pour hydrolyser les acides titanique, tantalique et niobique. Verser la solution et le précipité dans une fiole jaugée de dimension convenable et diluer au trait de jauge (*avec de l'eau uniquement*). Mélanger soigneusement et laisser le précipité se déposer complètement. Filtrer un volume suffisant à travers un papier sec en recueillant le filtrat dans un bécher sec et à l'aide d'une pipette, en prélever une partie aliquote qui sera diluée une deuxième fois dans une fiole jaugée de volume approprié. Diluer au trait de jauge avec de l'acide nitrique à 5 % et bien mélanger.

#### Échantillons de liquide organique

##### *Décomposition acide*

Pipetter une partie aliquote convenable (*voir* Tableau 2 A) dans un erlenmeyer de 250 ml. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique (1:1). Évaporer aux fumées au-dessus d'un brûleur, en remuant pour éviter les éclaboussures et faire fumer jusqu'à ce que l'échantillon soit carbonisé. Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide nitrique concentré, faire fumer, tout en remuant après chaque addition jusqu'à la disparition complète de la couleur noire. Laisser refroidir, diluer soigneusement

avec environ 10 ml d'eau et verser dans un bécher de 250 ml. Sécher sur une plaque chauffante et faire fumer l'acide sulfurique. Reprendre dans suffisamment d'acide nitrique pour obtenir une solution à 5 % d'acide après dilution au volume désiré.

#### *Fusion au pyrosulfate*

Pipetter une partie aliquote convenable dans un erlenmeyer de 250 ml. Évaporer le kérosène sur une plaque chauffante recouverte d'amiante. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique concentré et 1 ou 2 grammes de pyrosulfate de potassium. Évaporer aux fumées pendant 2 ou 3 minutes sur la plaque chauffante, puis sur un brûleur Méker jusqu'à l'obtention d'un produit fondu, clair et incolore. Laisser refroidir, ajouter 25 ml d'eau et tiédir pour dissoudre. Ajouter suffisamment d'acide nitrique pour former une solution à 5 % d'acide après dilution au volume désiré.

#### *Fusion au carbonate*

Pipetter une partie aliquote convenable (voir Tableau 2) dans un creuset en porcelaine, Coors n° 1A. Insérer une bande de papier filtre enroulé (1" de long,  $\frac{1}{2}$ " de large) qui servira de mèche. Placer sous une hotte et calciner. Laisser brûler jusqu'à ce que toute la matière organique se soit consumée et qu'il ne reste que du charbon (remplacer la mèche si nécessaire). Enfin, brûler complètement le charbon

en plaçant le creuset dans un moufle chaud (400 - 900 °C) pendant 2 ou 3 minutes. Enlever le creuset, laisser refroidir et ajouter 1 ou 2 grammes de carbonate de sodium. Faire fondre au-dessus d'un brûleur pendant plusieurs minutes. Refroidir. Verser avec soin de l'acide nitrique concentré dans le creuset par portion de 1 ou 2 ml jusqu'à ce que cesse toute réaction. Rincer à l'aide du jet d'un flacon laveur; recueillir les eaux de rinçage dans une fiole jaugée de volume approprié. Ajouter un excès d'acide nitrique pour obtenir une solution finale à 5 % d'acide.

*Extraction par une solution de carbonate de sodium*

Pipetter 25 ml d'échantillon de matière organique dans une ampoule à décanter de 125 ml et agiter pendant 1 minute avec 50 ml de carbonate de sodium à 10 %. Recueillir la couche aqueuse dans un bécher et rincer la tige de l'ampoule avec une petite quantité d'eau distillée. Recueillir les eaux de rinçage dans le bécher. Répéter l'extraction avec deux portions de 10 ml de carbonate de sodium. Neutraliser avec soin la solution avec de l'acide nitrique et en ajouter un excès pour obtenir une solution finale à 5 % d'acide.

*Extraction par l'acide nitrique (pour amines uniquement)*

Pipetter 25 ml de la solution d'échantillon dans une ampoule à décanter de 60 ml. Ajouter 10 ml d'acide nitrique à 5 % et agiter pendant 30 secondes. Faire couler la couche

aqueuse dans un bécher de 250 ml et rincer la tige de l'ampoule avec de l'eau distillée en recueillant les eaux de rinçage dans le bécher. Répéter deux fois de plus l'extraction avec 10 ml d'acide nitrique à 5 %. Diluer au volume désiré avec de l'acide nitrique à 5 %.

#### Échantillons de solutions

Tous les échantillons de solutions sont traités comme les solides dissous, avec la seule exception qu'on utilise la table de dilution des solutions plutôt que celle des solides. Utiliser de l'acide nitrique à 5 % pour les dilutions.

Si l'échantillon solide (dissout en suivant une des méthodes précédentes) ou encore l'échantillon de solution reçu est exempt d'inhibiteurs, passer à l'étape "Dilution" décrite plus loin. En présence d'inhibiteurs, traiter les échantillons en employant une des méthodes suivantes.

#### b) Élimination des inhibiteurs

##### *Extraction du manganèse interférent*

Verser 50 ml d'acide nitrique concentré dans le bécher renfermant l'échantillon en solution dans de l'acide nitrique à 5 ou 10 %. Agiter et ajouter des portions de 0.5 g de chlorate de sodium solide en faisant bouillir après chaque addition. (Une ou deux portions devraient suffire). Passer à l'étape "Dilution".

*Extraction par l'acétate d'éthyle*

Dans une fiole jaugée de volume approprié, diluer la solution d'échantillon préparée précédemment pour obtenir une solution finale à 5 % d'acide nitrique. (S'il faut deux dilutions, ceci correspondra à la première). Dans un bécher de 100 ml, pipetter une partie aliquotée appropriée (par exemple le volume requis pour les dilutions subséquentes, c'est-à-dire 5 ou 10 ml si deux dilutions sont nécessaires). Si l'échantillon ne nécessite qu'une seule dilution, choisir les parties aliquotées et les degrés de dilution de sorte que la concentration finale soit dans la même gamme que celle des échantillons non traités. Il ne faudra jamais prélever plus de 10 ml pour l'extraction. Ajouter 3 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 4 % et chauffer le bécher. Verser la solution contenue dans le bécher dans une ampoule à décanter\* de 60 ml (dont le robinet a été lubrifié avec de la graisse de silicone) et rincer le bécher avec un volume équivalent d'acide nitrique à 5 %. À l'aide d'une pipette graduée, ajouter 6.5 ml de nitrate d'aluminium (à 110 °C) par 5 ml de mélange solution échantillon - eau de rinçage. Laisser refroidir la solution à la température ambiante et verser 20 ml d'acétate d'éthyle (qui peut servir d'abord à rincer le bécher). Placer un bouchon en polyéthylène ou en caoutchouc prétraité sur l'ampoule

---

\*Il existe actuellement des ampoules avec robinet en Teflon qui s'utilisent sans graisse.

et agiter pendant 45-60 secondes. S'il se produit une cristallisation au voisinage du robinet, immerger la partie inférieure de l'ampoule dans un b cher d'eau chaude jusqu'à ce que le solide se dissolve.

Après la séparation des phases, faire couler puis jeter la couche aqueuse (couche inférieure).  viter d'entraîner la portion trouble qui se forme à l'interface des couches. Rincer l'intérieur de la tige de l'ampoule à l'aide du jet d'une pissette et jeter l'eau de rinçage.

Verser 15 ml d'eau dans l'ampoule à décanter renfermant l'acétate d'éthyle, boucher l'ampoule et agiter le mélange pendant 1 minute environ. Après avoir rincé le bouchon avec de l'eau, faire couler la couche aqueuse dans une fiole jaugée de volume convenable (Tableau 2). Rincer 4 ou 5 fois l'ampoule et la couche d'acétate d'éthyle avec des portions de 5 ml d'eau provenant du jet d'un flacon laveur et recueillir les eaux de rinçage dans la fiole jaugée.

#### *Extraction du thorium (concentrés de thorium)*

  environ 150 ml de solution échantillon dont tout l'uranium a été oxydé en  $UO_2^{++}$ , ajouter 10 gouttes d'acide fluorhydrique concentré pour chaque gramme de  $ThO_2$ . Porter à l'ébullition, refroidir et diluer tel que décrit. Filtrer ou centrifuger une fraction et prélever une partie aliquote selon les besoins.

## c) Dilution

Après cette extraction par l'acétate d'éthyle, diluer l'échantillon dans la gamme de concentration voulue.

Transvaser complètement les échantillons qui ne nécessitent aucun traitement (la majeure partie des échantillons reçus) et les filtrats obtenus après l'extraction du manganèse dans une fiole jaugée de volume convenable (*voir* Tableau 2) de même que le résidu solide et une quantité d'acide nitrique suffisante pour donner une solution finale à 5 % d'acide nitrique; ajouter de l'eau du robinet pour remplir le corps de la fiole. Mélanger, laisser le contenu de la fiole, refroidir à la température ambiante puis diluer au trait de jauge.

(Il est possible d'écourter cette étape en utilisant une grande tourie ou un baril rempli d'eau, muni d'un siphon et d'une soupape à remplissage rapide (par exemple la soupape Crane no. 432, de  $\frac{1}{2}$ " en laiton) et en remplissant la bouteille chaque soir pour qu'elle soit à la température ambiante. Mélanger soigneusement le contenu de la fiole jaugée et laisser déposer.

S'il faut effectuer deux dilutions, prélever une partie aliquote dans cette fiole et la verser dans une autre de volume approprié, ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré par 100 ml et diluer de nouveau au trait de jauge, à la température ambiante. Indépendamment du traitement antérieur, filtrer 10 ou 20 ml de la solution obtenue après la dernière dilution à travers un papier-filtre Whatman no. 3, de 11 cm de diamètre en recueillant le filtrat dans un flacon de 30 ml, à large ouverture et à bouchon en verre. Placer chaque groupe d'échantillons et la feuille de données correspondante sur un plateau qui sera transporté dans la salle de pipettage.

d) Disposition des échantillons dans les coupelles en platine

Disposer l'ensemble de coupelles propres (22 en tout) sur le plateau (Figure 24) en utilisant des pinces à bouts de platine. Placer le plateau dans un séchoir à infrarouge pendant plusieurs minutes.

Figure 24 Disposition des coupelles sur le plateau

1. Tableau 2
2. A-Dilution des échantillons de solutions
3. Gamme de concentrations (g/l)
4. Dilution (volume initial sur volume après dilution)
5. Facteur
6. Aucun

36 -

1. Tableau 2 (suite)
2. B-Dilution des échantillons de solides
3. Gamme de concentrations (%)
4. Dilution (masse initiale sur volume après dilution)
5. Facteur

1. Tableau 3
2. Larges gammes de dilution (analyse approximative rapide des solutions)
3. Gamme de concentrations (g/l)
4. Dilution

volume. (Time required for this step can be reduced if a large carboy or aspirator bottle of water, fitted with a siphon and quick-fill valve (e.g. Crane No. 432,  $\frac{1}{2}$ " brass) is used and the bottle filled each night so that it will be at room temperature.) Mix the contents of the volumetric flask thoroughly and let settle.

If two dilutions are required, aliquot from this flask to a second volumetric flask of the proper size, add 5 ml concentrated nitric acid for each 100 ml of volume and again dilute to the mark at room temperature. Regardless of previous treatment, decant 10 or 20 ml of the final dilution through an 11-cm Whatman No. 3 filter paper into a glass-stoppered, 30-ml, wide-mouth bottle. Take the completed assay sheet for each group of samples and place the sheet and the samples that it covers, on a tray for transfer to the pipetting room.

d) Aliquotting the Samples into the Platinum Dishes

Lay out the set of clean dishes (22 in all) on the tray (Figure 24) using platinum-tipped forceps. Place the tray in the infra-red drier for several minutes.

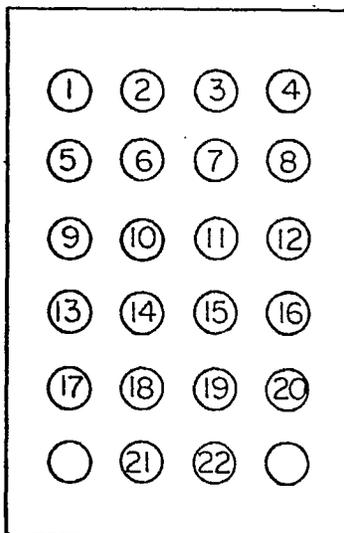


FIG. 24—ORDER OF DISHES IN TRAY

Table 2

A—Dilution for Solution Samples

Range gm/l	Dilution orig. vol. to dil. vol.	Factor	
		0.05 ml	0.10 ml
<0.001	none	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
0.001-0.005	10/50	$1 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$
0.005-0.02	10/100	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
0.02-0.03	10/250	$5 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$
0.03-0.06	5/250	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$
0.06-0.12	5/500	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
0.12-0.03	5/1000	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
0.3-0.7	2/1000	$1 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$
0.7-1.5	2/2000	$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$
1.5-3.0	5/500 $\times$ 5/100	$4 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-2}$
3.0-6.0	5/1000 $\times$ 5/100	$8 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-2}$
6.0-15.0	5/1000 $\times$ 5/250	$2 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-1}$

① Table 2—Concluded  
② B—Dilution for Solid Samples

③ Range %	④ Dilution orig. wt. to dil. vol.	⑤ Factor	
		0.05 ml	0.10 ml
0.001-0.002	5/100	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
0.002-0.005	1/50	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$
0.005-0.01	1/100	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
0.01-0.03	1/250	$5 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$
0.03-0.06	1/500	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$
0.06-0.1	1/1000	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
0.1-0.3	1/500 × 5/25	$5 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$
0.3-0.6	1/500 × 5/50	$1 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$
0.6-1.2	1/500 × 5/100	$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$
1.2-2.5	1/1000 × 5/100	$4 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$
2.5-6.0	1/1000 × 5/250	$1 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-2}$
6.0-10.0	1/1000 × 5/500	$2 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-1}$
10.0-25.0	0.5/1000 × 10/1000	$4 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-1}$
25.0-70.0	0.3/1000 × 10/1000	$6.6 \times 10^{-1}$	$3.3 \times 10^{-1}$
70.0-100.0	0.3/1000 × 5/1000	$1.32 \times 1$	$6.6 \times 10^{-1}$

① Table 3  
② Wide Range Dilutions for Rapid Approximate Analysis of Solutions

③ Range gm/l	④ Dilution	⑤ Factor	
		0.05 ml	0.10 ml
⑥ less than 0.2	2/250	$2.5 \times 10^{-4}$	$1.25 \times 10^{-4}$
⑦ 0.2 to 0.6	2/1000	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$
⑧ above 0.7	2/2000	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$

Remove the tray of dishes from the drier and let it cool. (Never stack the trays on top of one another.) Using a rubber bulb to draw up the solution, pipette the samples onto the dry dishes using a clean 0.3-ml pipette (or a 0.2-ml pipette, if these are not available) graduated in 0.05-ml divisions, for each sample. In pipetting, let the bulk of the solution run into one corner of the dish, then stop the flow at the desired mark, and touch the tip of the pipette to a dry corner of the dish to remove the small drop adhering to the tip. Note particularly that the solution level in the pipette does not drop down below the mark in doing this. If there is a tendency for solution to creep up the outside of the pipette, it can be corrected by occasionally wiping the tip with a Dow-Corning "Sight-Saver" (silicone impregnated tissue).

Pipette two 0.05-ml aliquots and two 0.10-ml aliquots from the same sample, one aliquot to each of four dishes. Proceed in the same manner for four samples to each set of 22 dishes, using 16 of the dishes. Then in four of the remaining dishes pipette 0.10 ml of the standard uranium solution, (i.e. 100 mγ U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Use the middle row of four dishes for these standards (see Figure 24). Finally leave the last two dishes (the last row) with no solution, for use as blanks.

This is the general procedure. However for samples where only an approximate answer is required, or a large throughput of samples is needed, only two aliquots may be pipetted. On the other hand, for composite head and tailing

5. Facteur
6. Moins de 0.2
7. 0.2 à 0.6
8. Supérieur à 0.7

Enlever le plateau de coupelles du séchoir et laisser refroidir. (Ne jamais empiler les plateaux). À l'aide d'une poire en caoutchouc, aspirer chaque échantillon de solution dans une pipette propre de 0.3 ml (ou encore de 0.2 ml) graduée en 0.05 ml. Durant le pipettage, laisser couler la solution sur un des côtés de la coupelle jusqu'à ce que le liquide atteigne le niveau désiré puis appuyer la pointe de la pipette contre un côté sec de la coupelle pour enlever la petite goutte qui y adhère. S'assurer que la solution ne descend pas plus bas que le niveau voulu durant cette opération. Si elle tend à remonter sur l'extérieur de la pipette, on peut parfois essayer son extrémité à l'aide d'un "Sight-Saver" de Dow-Corning (tissu imprégné de silicone).

Dans quatre coupelles, verser à l'aide d'une pipette deux parties aliquotes de 0.05 ml et deux de 0.10 ml du même échantillon. Procéder de la même façon avec quatre échantillons différents et remplir ainsi 16 des 22 coupelles de chaque plateau. Puis, dans quatre des coupelles restantes, pipetter 0.10 ml de la solution étalon d'uranium (c'est-à-dire

100 mg de  $U_3O_8$ ). Placer ces étalons dans les quatre coupelles de la rangée médiane (voir Figure 24). Finalement, laisser vides les deux dernières coupelles (la dernière rangée) qui serviront pour les blancs.

Il s'agit là de la méthode générale. Toutefois, lorsqu'on ne recherche qu'un résultat approximatif ou lorsqu'on veut analyser une très grande quantité d'échantillons, on peut pipetter deux parties aliquotes uniquement. D'autre part, avec des échantillons composites, formés de riches et de stériles ou pour un travail de très grande précision, on effectue habituellement deux déterminations (8 perles) dans deux plateaux différents (c'est-à-dire deux fusions séparées).

#### *Utilisation des micropipettes*

Pour les dosages de très grande précision, utiliser tout un plateau par échantillon; avec une même micropipette de 100 $\gamma$ , verser alternativement la solution d'échantillon et la solution étalon (c'est-à-dire remplir d'abord chaque deux coupelles de solution échantillon; rincer soigneusement la pipette puis l'utiliser pour verser la solution étalon dans les coupelles restées vides). Rincer la micropipette avec la solution avant usage, et avec une solution d'acide chlorhydrique (1:1) et de l'eau distillée avant de la ranger. L'emploi d'un seul volume de solution suppose qu'il ne se produira aucune inhibition. Placer de nouveau le plateau avec les échantillons

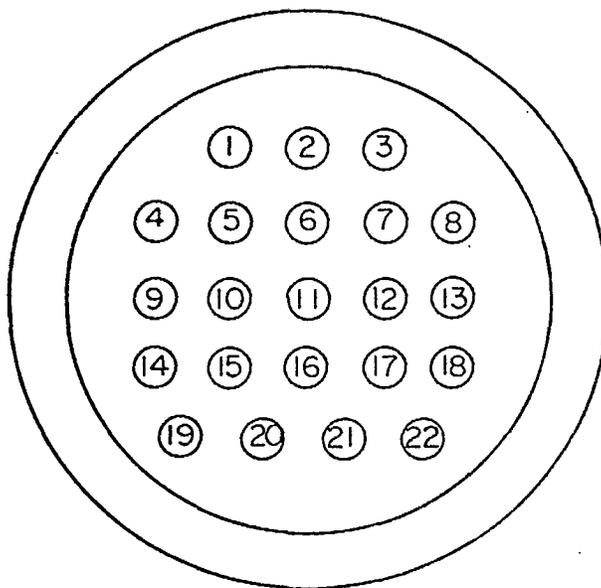
samples or in other cases where higher accuracy is required, two determinations are usually made (8 beads) on each of two trays (i.e. two separate fusions are used.)

#### Use of Micropipettes

If the highest accuracy is required, pipette one complete set of dishes per sample, using a 100 $\gamma$  micropipette throughout, and alternating sample and standard solution (i.e. pipette every other dish with the sample, then rinse thoroughly and pipette the standard in the intervening dishes with the same pipette). Rinse the micropipette with the solution before pipetting and rinse with 1:1 hydrochloric acid followed by distilled water, before putting it away. Use of a single volume of solution presumes that no quenching will occur. Return the tray of dishes containing the samples and standards to the infra-red drying oven and let them dry slowly so that they do not spit. Take particular care with samples that have been taken into solution by fusion methods since due to their high salt content they tend to decrepitate, spoiling both the samples themselves and adjacent samples. Turn down the Powerstat control when drying these samples.

Remove the tray of dry dishes to the fluoride dispensing fume hood and dispense a pellet of sodium fluoride (from a pelletizer which has been adjusted to deliver a  $0.7 \pm 0.25$  gram pellet) into each dish. Alternatively, use a pre-formed mixed flux tablet. Transfer the tray to the fusion fume hood.

Using the platinum-tipped forceps, remove the dishes from the tray and arrange them on the burner according to a scheme similar to that shown in Figure 25.



① FIGURE 25

② ORDER OF LAYING OUT DISHES ON BURNER

et les étalons dans le séchoir à infrarouge et laisser sécher lentement pour éviter les éclaboussures. Accorder un soin particulier aux échantillons mis en solution par fusion, car en raison de leur forte teneur en sel, ils tendent à décré-piter et à contaminer ainsi tant les échantillons eux-mêmes que des échantillons adjacents. Baisser l'autotransformateur durant le séchage de ces échantillons.

Transporter le plateau de coupelles sèches sous la hotte de prélèvement du fluorure et placer une pastille de fluorure de sodium dans chacune des coupelles (l'appareil à pastiller doit être réglé pour donner des pastilles de  $0.7 \pm 0.25$  g). On peut aussi employer des pastilles toutes faites de fondant mixte. Transporter le plateau sous la hotte de fusion.

À l'aide de pinces à bouts de platine, enlever les coupelles du plateau et les placer au-dessus du brûleur en les disposant comme l'indique la figure 25.

1. Figure 25

2. Disposition des coupelles au-dessus du brûleur

e) Fusion (brûleur alimenté en air par un aspirateur)

Ouvrir le gaz et allumer le brûleur avec la veilleuse. Régler le débit du gaz pour amener la lecture du manomètre au niveau obtenu durant la détermination des vitesses de fusion appropriées (voir APPAREILLAGE: Description et réglage du brûleur).

Mettre l'aspirateur en marche et régler le robinet à pointeau de l'alimentation en gaz jusqu'à ce que le brûleur commence à "gronder", augmenter suffisamment le débit du gaz pour que cesse ce "grondement".

Si le brûleur est bien réglé, les pastilles devront fondre en  $1\frac{1}{2}$  minute environ. Noter la durée de la fusion à l'aide d'un chronomètre. Poursuivre la fusion pendant  $1\frac{1}{2}$  minute additionnelle (mesurée avec le chronomètre)\*.

Durant la fusion de l'échantillon, mettre le générateur de vapeur en marche. Une fois la fusion terminée, couper l'arrivée de gaz et d'air puis répandre immédiatement un jet de vapeur au-dessus du brûleur et des perles jusqu'à ce que disparaisse la couleur rouge des perles.

Éloigner les coupelles du brûleur en les manipulant avec des pinces à bout de platine et les placer de nouveau sur le plateau dans le bon ordre. Laisser refroidir les perles à la température ambiante puis mesurer leur fluorescence à l'aide d'un fluorimètre.

---

\*La méthode suivante élimine, semble-t-il les bulles qui se forment dans les perles:

Procéder comme nous l'avons indiqué jusqu'ici. Puis augmenter légèrement le débit du gaz pour obtenir une plus grande flamme, moins chaude, pendant 30 secondes ou jusqu'à la disparition des bulles. Ramener la flamme dans l'état recommandé pendant 30 secondes additionnelles et procéder tel que décrit précédemment.

## f) Utilisation du fluorimètre - (Fluorimètre MIT, Modèle 3)

Mettre en marche le ventilateur et faire couler l'eau de refroidissement dans l'instrument. S'assurer que le shunt est à sa plus forte valeur. Mettre en marche le bloc d'alimentation et les lampes ultraviolettes. Accorder un temps de mise en température de 15 - 20 minutes. Pendant cette période, s'assurer que le logement des perles est propre et exempt de toute substance fluorescente. Après la mise en température, placer l'étalon en position de lecture et régler la tension fournie par le bloc d'alimentation pour obtenir une déviation appropriée sur le galvanomètre (la Direction des mines utilise 800 mm). À l'aide de pinces à bout de platine, placer les coupelles dans le logement des perles de l'instrument puis noter les lectures (c'est-à-dire le produit du coefficient multiplicateur du shunt par la lecture du galvanomètre en millimètres) à l'endroit approprié sur la feuille de données qui accompagne le plateau. Vérifier de nouveau l'étalon lorsque tout l'ensemble a été analysé.

## g) Utilisation du fluorimètre - Fluorimètre GM

Placer l'étalon (blanc) de 100 mγ en position: pour cela, enlever le dispositif d'arrêt avant et tirer la lame d'échantillon pour exposer l'étalon (position arrière), puis insérer l'étalon et replacer la lame comme avant.

Relier l'arrière de l'instrument au bloc d'alimentation à l'aide des deux fiches à six broches placées aux extrémités des fils de raccord du bloc d'alimentation. Relier la ligne à l'arrière de l'instrument à l'aide de la fiche à quatre broches puis relier la fiche fusible à une source de courant alternatif, de 110 volts, 60 cycles. Tourner complètement les réglages fin et grossier de la tension dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Mettre l'instrument en marche à l'aide de l'interrupteur "on - off" et accorder une période de mise en température de 15 minutes. Tirer la lame (ce qui revient à placer l'étalon sous le photomultiplicateur). Régler le zéro du microampèremètre en appuyant sur l'interrupteur de zéro et en réglant le bouton de commande du zéro. Tourner le réglage grossier pour augmenter la tension appliquée au photomultiplicateur jusqu'à ce que le microampèremètre indique entre 30 et 40 microampères.

Amener la lecture du microampèremètre à 500 à l'aide du réglage fin.

39 - Régler de nouveau le zéro du microampèremètre, puis à l'aide des réglages grossier et fin, amener de nouveau la lecture à 500. Répéter ces deux opérations de sorte que le microampèremètre indique zéro lorsqu'on appuie sur l'interrupteur zéro et 500 lorsque cet interrupteur est relevé, sans qu'on ait plus à toucher aux réglages.

Si l'instrument est muni d'un dispositif de suppression du courant d'obscurité, la méthode suivante permet de le régler. Insérer la lame vide et appuyer sur l'interrupteur 0.001. Régler le courant d'obscurité de sorte que le microampèremètre indique de nouveau zéro. La lecture de base doit demeurer constante durant la journée. Toute variation est habituellement due à une contamination et doit être corrigée par un nettoyage plutôt que par un réglage du courant d'obscurité.

Tirer de nouveau la lame. À l'aide de pinces à bout de platine, mettre la perle échantillon en position et pousser complètement la lame vers l'intérieur (pour placer la perle sous le photomultiplicateur).

Noter l'indication du microampèremètre et fermer les interrupteurs l'un après l'autre de droite à gauche, jusqu'à l'obtention d'une lecture maximale sur l'échelle.

Vérifier le zéro et le maximum de l'échelle avant de mesurer la fluorescence de chaque perle. Observer toujours l'ordre d'utilisation des interrupteurs pour éviter d'endommager le microampèremètre.

Inscrire la lecture du microampèremètre sur la feuille de données qui accompagne les perles. Le résultat obtenu est le produit de la lecture du microampèremètre par le facteur de multiplication utilisé.

*Autres méthodes utilisables*

La méthode corrigée suivante permet de mesurer plus rapidement la fluorescence; elle repose sur le fait que l'instrument est aussi stable que l'émission fluorescente de l'étalon luminescent et que les réglages de tension ne deviennent parfois nécessaires qu'à cause d'erreurs de manipulation plutôt que de variations dues à l'instrument.

Enlever l'étalon (blanc) de 100 m $\mu$  de sa position; pour cela, enlever le dispositif d'arrêt avant de l'instrument, tirer la lame d'échantillon pour exposer l'étalon (position arrière) puis enlever l'étalon et replacer la lame comme avant. L'ancienne position de l'étalon (c'est-à-dire la lame complètement sortie) est employée pour le réglage du courant d'obscurité.

Brancher le bloc d'alimentation à l'arrière de l'instrument à l'aide des deux fiches à six broches placées aux extrémités des fils de raccord du bloc d'alimentation. Relier la ligne de 110 V et de 60 cycles à l'arrière de l'instrument à l'aide du conducteur à fiches de quatre broches. Tourner complètement les réglages grossier et fin de la tension dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Mettre l'instrument en marche à l'aide de l'interrupteur "on - off" et accorder une période de mise en température de 15 minutes. Tirer la lame et mettre une perle étalon ordinaire (renfermant 100 m $\mu$  de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) à la place de l'échantillon. Avec la lame rentrée

ou sortie, régler le zéro du microampèremètre en appuyant sur l'interrupteur de zéro. Noter qu'avec la lame sortie, le facteur de multiplication utilisé est automatiquement 0.01 et qu'il faut appuyer sur l'interrupteur de zéro pour que l'aiguille du microampèremètre s'éloigne du zéro. Avec la lame rentrée, le facteur de multiplication employé est automatiquement 10 et l'aiguille se déplace presque aussi loin que lorsqu'on appuie sur l'interrupteur de zéro. On peut donc accélérer les mesures courantes en réglant le zéro avec la lame rentrée, ce qui n'entraîne d'ailleurs aucune erreur ni aucun endommagement de l'instrument).

- 40 -  
Avec la lame rentrée, (c'est-à-dire avec la perle étalon dans la position de l'échantillon sous le photomultiplicateur, fermer l'interrupteur 0.01 et à l'aide des réglages grossier et fin, amener le microampèremètre à environ 50 microampères.

Régler de nouveau le zéro du microampèremètre, et encore une fois amener la lecture à 50 microampères à l'aide des réglages grossier et fin.

Si l'instrument est muni d'un dispositif de suppression du courant d'obscurité, la méthode suivante permet de le régler. Tirer la lame vers l'extérieur, plaçant ainsi le logement vide de l'étalon sous le photomultiplicateur et régler le courant d'obscurité jusqu'à ce que le microampèremètre indique zéro.

Il n'est pas nécessaire de fermer les interrupteurs du shunt, car lorsque la lame est sortie, le facteur de multiplication employé est automatiquement 0.01. (Avec la méthode précédente, la sensibilité du réglage du courant d'obscurité est plus élevée, car on peut utiliser l'interrupteur 0.001. Cet interrupteur ne peut servir dans la méthode corrigée mais la sensibilité demeure suffisante).

Avec la lame sortie, placer la perle échantillon dans son logement à l'aide de pinces à bouts de platine. Introduire la lame (plaçant ainsi la perle échantillon en position) et noter la lecture du microampèremètre. Avec la lame rentrée, le microampèremètre est automatiquement relié à une résistance qui réduit de 10 fois le courant qui traverse l'instrument. La lecture obtenue peut être multipliée par 10. Fermer successivement les interrupteurs, de droite à gauche, jusqu'à l'obtention d'une lecture maximale sur l'échelle. Enregistrer la lecture du microampèremètre sur la feuille qui accompagne les perles. La valeur obtenue est le produit de la lecture du microampèremètre et du facteur de multiplication utilisé.

U-1

Noter en même temps la position de l'aiguille par rapport au zéro. Avec la lame rentrée, on peut simplement observer et régler le zéro sans fermer aucun interrupteur comme nous l'avons déjà mentionné.

Tirer la lame pour enlever la perle déjà analysée et en insérer une nouvelle. Noter en même temps la lecture du courant d'obscurité et régler si nécessaire. Encore une fois, il n'est pas nécessaire de fermer d'interrupteur.

Continuer à analyser les perles et à vérifier le réglage du zéro et du courant d'obscurité. Une fois l'instrument réglé, il faut l'étalonner de nouveau s'il a été éteint ou si la tension a été modifiée. De temps à autre, il peut être nécessaire d'effectuer un léger réglage du zéro et du courant d'obscurité; toutefois, si l'aiguille s'éloigne considérablement du zéro, il faudra soigneusement en rechercher la cause.

Après toutes les analyses de la journée, ouvrir l'interrupteur du secteur et laisser la lame (vide) à l'intérieur, ce qui permet de garder une résistance en circuit avec le microampèremètre et par conséquent de la protéger.

Voir les documents de référence (11), (12) et (14)  
pour de plus amples informations sur le dosage fluorimétrique de  
l'uranium à l'aide du fluorimètre GM.

## CALCULS

*Échantillons solides*

$$\text{de } U_3O_8 = \frac{1^{\text{ère}} \text{ dilution (ml)}}{\text{masse d'échantillon}} \times \frac{2^{\text{e}} \text{ dilution}}{\text{partie aliquote}} \times \frac{\text{m}\gamma \text{ de } U_3O_8 \text{ dans la perle}}{\text{partie aliquote}} \times \frac{100}{10^9}$$

après 1<sup>ère</sup> dilution      après 2<sup>e</sup> dilution

*Échantillons de solution*

$$\text{de } U_3O_8/l = \frac{1^{\text{ère}} \text{ dilution (ml)}}{\text{partie aliquote}} \times \frac{2^{\text{e}} \text{ dilution}}{\text{partie aliquote}} \times \frac{\text{m}\gamma \text{ de } U_3O_8 \text{ dans les perles}}{\text{partie aliquote}} \times \frac{1000}{10^9}$$

d'échantillon      après 1<sup>ère</sup> dilution      après 2<sup>e</sup> dilution

Le facteur  $10^9$  permet de transformer le m $\gamma$  en grammes

41 -

Le "nombre de m $\gamma$ " dans la perle est  
donné par la formule:

$$\frac{(L \text{ (éch.)} - L \text{ (blanc)})}{(L \text{ (étalon de 100 m}\gamma) - L \text{ (blanc)})} \times 100$$

X 100

$$(L \text{ (étalon de 100 m}\gamma) - L \text{ (blanc)})$$

où L est la lecture du galvanomètre.

Effectuer ces calculs avec chacune des quatre valeurs obtenues: deux avec les parties aliquotes de 0.05 ml et deux autres avec celles de 0.10 ml. Si la moyenne des résultats obtenus avec les volumes de 0.10 ml est bien plus faible (plus de 10 % de la valeur) qu'avec les volumes de 0.05 ml, il se produit probablement une inhibition de la fluorescence. Dans ce cas, analyser de nouveau l'échantillon en effectuant une plus grande dilution si la teneur en uranium est élevée ou une extraction par l'acétate d'éthyle si le résultat est faible. Dans le cas contraire, enregistrer la moyenne des quatre résultats avec deux chiffres significatifs au maximum, la reproductibilité étant trop faible pour qu'un troisième chiffre soit précis.

Si pour un échantillon la lecture du galvanomètre ne dépasse pas le double de la valeur obtenue avec le blanc, la quantité d'uranium doit être considérée comme "inférieure" au minimum décelable avec le degré de dilution employé plutôt que d'utiliser l'expression "non décelée". On peut considérer 2 m $\mu$  comme minimum décelable avec la perle échantillon, et le résultat sera "inférieur" à la concentration calculée avec cette valeur, en utilisant la méthode de calcul précédente.

*Méthode de calcul rapide*

Au lieu de calculer chaque valeur séparément, on peut utiliser le tableau des facteurs correspondant aux diverses dilutions (Tableau 2). Dans ce cas, déterminer le nombre de "mg dans la perle" et multiplier par le facteur pour obtenir le titre.

## Références

1. Nichols E. L., and Slattery, M.K.: J. Optical Soc. Am., 12, 449. 1926.
2. Zimmerman, J.B.: Mines Br., Ottawa, Memorandum Series 114, 1951.
3. Hernegger, F., and Darlid, B.: Silzber. Akad., Wiss. Wien, Math-Natury Klasse. Abt 11a, 144, 217-25, 1935.
4. Price, G.R., Rerretti, R.V., and Schwartz, S.: AECD 2282, June 1945, Anal. Chem., 25, 322, 1953.
5. Norhrup, M.A.: Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 17, 664-70, 1945.
6. Grimaldi, F.S., and Levine, H.: AECD 2824, 1948.
7. Zimmerman, J.B., and Guest, R.J.: Radioactivity Division, Mines Br., Ottawa, Topical Report Tr 96/52. 1952.
8. Jacobs, S.: CRL/AE 54, April 1950.
9. Okladek, V.: Can. Metals, 19. No. 4, 25, april 1956.
10. Haberlandt, H., Hernegger F., and Scheminsky, F.: Spectrochim. Acta 4, 21-35, 1950.
11. The Jarrell Ash Co., Operating Manual, GM Fluorimeter n-d.

12. Centanni, F., Ross, A.M., and De Sesa, M.A.: WIN 34, 1957.  
Anal. Chem., 27, 1651. 1956.
13. Parr Manual No. 121, Peroxide Bomb Apparatus and Method,  
1950.
14. Centanni, F., and Morrison, T.J. Jr.: WIN 63, 1957.

DOSAGE DE L'URANIUM "SECONDAIRE":  
LIXIVIATION PAR LE CARBONATE-FLUORIMÉTRIE  
MÉTHODE U-2

---

PORTÉE

La présente méthode permet de doser approximativement les substances uranifères altérées contenues dans les minerais (a) pour déterminer s'il s'agit d'un minerai de surface ou souterrain, et (b) pour évaluer les pertes possibles durant la séparation hydraulique ("par gravité"). (Règle générale, les minéraux d'uranium secondaires sont plus friables et plus facilement solubles dans l'eau que les minéraux primaires). Il s'agit également d'une méthode d'analyse des résidus de la lixiviation acide qui permet de déterminer si le faible degré d'extraction est dû à une lixiviation incomplète ou à une nouvelle précipitation de l'uranium durant la lixiviation et la filtration.

DOMAINE D'APPLICATION

La limite inférieure est la même qu'en fluorimétrie ( $1 \times 10^{-4}$  % de  $U_3O_8$ ); on peut également employer cette méthode avec des concentrations d'uranium "secondaire" (en  $U_3O_8$ ) allant

jusqu'à 0.5 % environ.

#### PRINCIPE

La méthode repose sur le fait qu'une solution de carbonate de sodium ne renfermant aucun agent oxydant peut dissoudre facilement certaines substances uranifères altérées, sans attaquer de façon appréciable la pechblende (1). Il faut ajouter une petite quantité de bicarbonate pour éviter une nouvelle précipitation du diuranate de sodium.

On a expérimenté cette méthode en utilisant des mélanges de pechblende pure et de précipités de phosphate et d'arséniate d'uranyle synthétiques, avec des étalons de carnotite du New-Brunswick Laboratory. Elle permet, croit-on, de distinguer les minéraux de niobate-tantalate-titanate des minéraux secondaires de sulfate, vanadate, phosphate, molybdate, carbonate et arséniate, et des minéraux d'oxyde et de silicate lorsque l'uranium se retrouve à l'état hexavalent (+6). Avec cette méthode, près de 5 à 10 % de la teneur en uranium des minerais de la région de Bancroft sont considérés comme "secondaires". Ce pourcentage est plus élevé dans les minerais issus de la région de Blind River (jusqu'à 25 %) et de Beaverlodge (jusqu'à 50 %).

## APPAREILLAGE

Casseroles: Coors dimension 3A, 210 ml.  
 Verres de montre: 115 mm de diamètre  
 Entonnoirs Büchner: Coors n° 2.  
 Fioles pour filtration  
 sous vide: 250 ml  
 Papier-filtre: Whatman n° 1,7 cm de diamètre  
 Bêchers: 250 ml  
 Burette distri-  
 butrice: 250 ml  
 Fioles jaugées: Diverses dimensions.

## - 2 - RÉACTIFS

Solution de bicarbonate -

carbonate de sodium: 90 g de carbonate de sodium anhydre,  
 10 g de sodium par litre d'eau distillée.

Acide nitrique concentré:

## MODE OPERATOIRE

Placer une prise de 2 g de minerai dans une casserole  
 de dimension 3A. À l'aide d'une burette distributrice, verser  
 50 ml de solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ . (On peut utiliser une

masse d'échantillon supérieure ou inférieure à condition de respecter le rapport 25 ml de solution pour 1 g d'échantillon). Couvrir d'un verre de montre et laisser bouillir à feu doux sur une plaque chauffante recouverte d'amiante pendant 30 minutes (exactement); garder le volume à 50 ml en rajoutant de l'eau si nécessaire.

Filtrer sous vide à travers un papier-filtre Whatman n° 1 (ou deux si nécessaire) dans un entonnoir Büchner. Dans la fiole à filtration neutraliser avec de l'acide nitrique et en ajouter un excès suffisant pour obtenir après la dilution finale une solution à 5 % d'acide nitrique. Transvaser dans une fiole jaugée de capacité appropriée et diluer en employant les valeurs du tableau de la Méthode U-1. Compléter le dosage en suivant le mode opératoire donné dans cette dernière méthode (2,3).

#### CALCULS

On effectue les mêmes calculs que dans la Méthode U-1.

Si la lecture finale est du même ordre de grandeur que le blanc, le résultat sera considéré comme "inférieur" au minimum décelable, valeur trouvée à partir de la masse d'échantillon

prélevée et du degré de dilution utilisé, La façon d'enregistrer les résultats est également décrite dans le méthode U-1. Le résultat est exprimé en pourcentage de  $U_3O_8$  soluble (lixiviation par  $CO_3$ "),

#### Références

1. Rabbits, F.T.: Radioactivity Division, Mines Br., Ottawa, Topical Report TR-67/50.
2. Zimmerman, J.B.: Mines Br., Ottawa, Memorandum Series 114, 1951.
3. METHOD U-1.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE L'URANIUM -  
EXTRACTION PAR LE TRIBUTYLPHOSPHATE ET L'ACÉTATE  
D'ÉTHYLE  
MÉTHODE U-3

---

PORTÉE

La présente méthode s'applique au dosage des solutions et des minerais à faible teneur en uranium. Elle vise à remplacer la fluorimétrie (7) lorsqu'il faut avoir des résultats donnés par une autre méthode ou lorsqu'on ne dispose pas du matériel de fluorimétrie nécessaire. Les méthodes de séparation données peuvent aussi servir à purifier grossièrement des échantillons altérés en vue d'une analyse fluorimétrique.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode couvre la gamme de 0.005 à 1.0 % ou g/l de  $U_3O_8$ . On peut l'utiliser avec des quantités inférieures en employant des cuves de spectrophotomètre de 5 cm.

PRINCIPE

Par extraction à l'acétate d'éthyle, on sépare les contaminants d'une solution d'acide nitrique renfermant de fortes quantités de nitrate d'aluminium (1,2,3). Avec un

échantillon à très faible teneur en uranium, on extrait au préalable l'uranium d'une solution d'acide nitrique concentré (4) par du tributylphosphate dans le n-hexane pour le séparer de la masse des impuretés, qui autrement tendent à former des émulsions durant l'extraction par l'acétate d'éthyle. On effectue le dosage final de l'uranium soit par colorimétrie à l'hydroxyde de sodium et au peroxyde d'hydrogène, soit par colorimétrie au thiocyanate (4,5,6) ou par fluorimétrie (7).

#### APPAREILLAGE

Spectrophotomètre Beckman DU

avec cuves Corex de 1 cm

ou de 5 cm:

Ampoules à décanter,

(Squibb, forme poire):

60 ml, 125 ml

Bouchons n° 0:

En polyéthylène ou en caoutchouc.

Faire bouillir les bouchons en caoutchouc deux fois dans l'acétate d'éthyle pendant 10 minutes.

Chauffe-réacteur:

Semblable au Ace 6478

Réacteur (1000 ml):

Semblable au Ace 6476,6486.

- 2 -

#### REACTIFS

Solution de "relargage"

Placer environ 450 g de nitrate

au nitrate d'aluminium:

d'aluminium  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$

qualité réactif (Mallinckrodt) dans

un bécher de 600 ml et ajouter 25-30 ml d'eau distillée. Couvrir le bécher et chauffer le mélange sur une plaque chauffante jusqu'à ce que la solution devienne claire. Enlever le couvercle en verre et faire bouillir la solution jusqu'à ce que la température d'ébullition atteigne 130 °C. Verser dans un réacteur de 1 000 ml à trois tubulures placées dans un chauffe-réacteur. Régler le chauffage de sorte que la solution demeure à environ 80 °C. Placer le réfrigérant dans une tubulure, un thermomètre dans une autre et un bouchon amovible en verre rodé dans la troisième. Cette troisième tubulure sera utilisée pour prélever l'agent de "relargage" avec une pipette. On recommande de garder cette solution de relargage à 110 °C au minimum avant de la pipetter dans l'ampoule à décanter. Si la température est inférieure, le produit peut cristalliser dans le robinet de

l'ampoule. Si la solution doit reposer jusqu'au lendemain sans être chauffée, y ajouter 35 ml d'eau par 100 ml de solution et agiter soigneusement.

#### Solution de lavage

(nitrate d'aluminium):

Mélanger 100 ml de la solution de "relargage" au nitrate d'aluminium (température d'ébullition 130 °C) à 73 ml d'eau distillée et à 4 ml d'acide nitrique concentré.

Acétate d'éthyle

(Merck, qualité réactif):

Peroxyde d'hydrogène, 30 %

(qualité réactif):

Solutions étalons

d'uranium:

Dissoudre des quantités appropriées d'oxyde d'uranium pur de concentration en  $U_3O_8$  connue dans une solution d'acide nitrique (1:1) et diluer au trait de jauge dans des fioles de capacités appropriées. La teneur finale des solutions d'uranium doit être de 5 % en acide nitrique.

Préparer les solutions de sorte que chaque millilitre renferme de 0.1 mg à 1.0 mg de  $U_3O_8$ . Si nécessaire, sécher l'étalon d'oxyde d'uranium à 105 °C pendant 24 heures avant de le peser, ou effectuer une détermination de l'humidité et corriger en conséquence les résultats obtenus avec les solutions étalons.

Hydroxyde

de sodium

à 20 %:

Dissoudre 200 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau distillée et compléter à 1 000 ml avec de l'eau distillée.

Tributylphosphate à 22 %

dans le n-hexane:

Diluer 22 ml de tributylphosphate à 100 ml avec du n-hexane.

Solution d'hydroxyde de sodium

à 20 % et de peroxyde

d'hydrogène à 1 %:

Mélanger 1 ml de peroxyde d'hydrogène à 30 % à 99 ml d'hydroxyde de sodium à 20 %.

Solution de thiocyanate

d'ammonium à 50 %:

Dissoudre 50 g de thiocyanate d'ammonium dans de l'eau distillée,

filtrer et amener le volume à 100 ml.  
Préparer une nouvelle solution chaque  
jour.

Solution de chlorure  
stanneux à 10 %

Dissoudre 10 g de chlorure stanneux dans 10 ml d'acide chlorhydrique concentré tout en réchauffant sur une plaque chauffante. Refroidir et diluer à 100 ml avec de l'eau distillée. Préparer une nouvelle solution chaque jour.

Acide sulfurique  
dilué:

1:1, (v/v).

#### MODE OPÉRATOIRE

Analyser les échantillons à moins de 0.1 % ou 0.05 g/l d'oxyde d'uranium en effectuant une extraction par le tributylphosphate et une par l'acétate d'éthyle, suivie d'un dosage final soit par colorimétrie à l'hydroxyde de sodium et au peroxyde d'hydrogène (en l'absence de thorium) soit par colorimétrie au thiocyanate en présence de thorium. Avec les échantillons renfermant plus de 0.1 % ou 0.05 g de  $U_3O_8$ , omettre l'extraction par le tributylphosphate. Cette étape peut être utilisée seule pour purifier les échantillons en vue de l'analyse fluorimétrique (Méthode U-1).

#### 3 Échantillons solides

Avec une balance, peser une masse appropriée d'échantillon (1-10 g) et placer dans un bécher de 250 ml. Faire bouillir l'échantillon pendant 10 minutes avec 20 ml d'acide chlorhydrique (1:1) dans un bécher couvert. Enlever le couvercle et ajouter 10 ml d'acide nitrique, 5 ml d'acide perchlorique et 10-20 ml d'acide sulfurique 1:1. Si nécessaire, verser quelques millilitres d'acide fluorhydrique. Enfin, évaporer l'échantillon à siccité et dissoudre le résidu dans l'acide nitrique à 10 %. Si on ne prévoit qu'une extraction par l'acétate d'éthyle, verser la solution et le résidu dans une fiole jaugée de capacité appropriée, amener l'acidité de la solution à 5 % d'acide nitrique et diluer au trait de jauge. Verser une partie aliquote convenable (voir ANNEXE) directement dans une ampoule à décantier de 60 ou de 125 ml et procéder immédiatement à l'extraction par l'acétate d'éthyle.

Si le titre de l'échantillon est inférieur à 0.1 % ou à 0.05 g/l, il faut effectuer une extraction préalable par le tributylphosphate. Lixivier le résidu avec de l'acide nitrique 5 N et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 3 dans un entonnoir Büchner. Laver le papier et le précipité trois fois avec de l'acide nitrique 5 N.

### *Extraction par le tributylphosphate*

Transvaser le filtrat et les eaux de lavage dans une ampoule à décantier avec de l'acide nitrique 5 N et ajouter 50 ml d'une solution de tributylphosphate à 22 % par 100 ml de solution échantillon. Placer un bouchon en verre rodé sur l'ampoule et agiter pendant 3 minutes. Faire couler la couche aqueuse dans une autre ampoule à décantier et répéter l'extraction avec un deuxième volume de 50 ml de solution de tributylphosphate. Jeter la couche aqueuse et réunir les couches organiques. Extraire l'uranium du mélange de liquides organiques avec des portions de 10 et de 5 ml d'un mélange d'hydroxyde de sodium à 20 % et de peroxyde d'hydrogène à 1 % et laver deux fois avec des volumes de 5 ml d'eau. (Attention: il se produit un dégagement de gaz. Diminuer souvent la pression!). Recueillir les liquides d'extraction dans une ampoule à décantier de 60 ou de 125 ml. Acidifier avec de l'acide nitrique et verser 1 ml d'acide nitrique concentré en excès. Amener le volume à 20 ml. Analyser des étalons tout comme les échantillons. Poursuivre l'analyse en employant la méthode suivante ou la méthode U-1.

### *Extraction par l'acétate d'éthyle*

À l'aide d'une pipette graduée, prélever 6.5 ml de nitrate d'aluminium par 5 ml de solution échantillon. Refroidir. Ajouter 10-20 ml d'acétate d'éthyle et agiter le mélange pendant 1 minute. Placer un bouchon de polyéthylène sur l'ampoule. Faire couler et jeter la couche aqueuse. Éviter d'entraîner la partie trouble qui peut se former à l'interface des couches aqueuse et organique. Verser dans l'ampoule 10 ml de la solution de nitrate d'aluminium (solution de lavage) et agiter le mélange pendant 1 minute. Faire couler et jeter la couche aqueuse en évitant encore une fois d'entraîner la partie trouble qui peut se former à l'interface des deux couches. Répéter le lavage. Enfin, rincer l'intérieur de la tige de l'ampoule avec l'eau d'un flacon laveur.

*Extraction par l'eau de l'uranium contenu dans la couche d'acétate d'éthyle, suivie d'un dosage final par colorimétrie au peroxyde d'hydrogène et à l'hydroxyde de sodium (à utiliser en l'absence de thorium)*

Verser 10 ml d'eau distillée dans l'ampoule à décantier renfermant l'acétate d'éthyle, boucher, agiter le mélange pendant 1 minute environ. Après avoir lavé le bouchon avec de l'eau, faire couler la couche aqueuse dans une fiole jaugée de capacité appropriée. Répéter l'extraction par l'eau en utilisant de nouveau 5 ml d'eau distillée. Réunir les fractions aqueuses.

Avec les échantillons à faible teneur en uranium (moins de 0.005 g/l ou % de  $U_3O_8$ ), procéder comme suit: Évaporer les eaux d'extraction à siccité sur une plaque chauffante, verser 10 ml d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 1 % et d'hydroxyde de sodium à 20 % et chauffer jusqu'à la dissolution complète de l'échantillon. Lire l'absorbance de la solution directement avec un spectrophotomètre tel que décrit plus loin.

Autrement, verser 10 ml d'hydroxyde de sodium à 20 % et 0.25 ml de peroxyde d'hydrogène à 30 % par 25 ml de volume final. Diluer la solution au volume avec de l'eau distillée. Agiter et déterminer l'absorbance après 15 minutes à l'aide du spectrophotomètre Beckman DU à 370 m $\mu$  en employant comme référence un blanc qui aura été soumis à l'extraction. Comparer les absorbances des solutions échantillons à celles d'une courbe d'étalonnage ou aux absorbances des solutions étalons d'uranium analysés en même temps que les échantillons.

*Extraction par l'eau de l'uranium contenu dans l'acétate d'éthyle, suivie d'un dosage final par colorimétrie au thiocyanate (à utiliser en présence de thorium)*

Verser 5 ml d'eau distillée dans l'ampoule à décanter renfermant l'acétate d'éthyle, boucher, agiter le mélange pendant environ 1 minute. Après avoir rincé le bouchon à l'eau, faire couler la couche aqueuse dans une fiole jaugée de capacité appropriée. Répéter l'extraction par l'eau en utilisant cette fois 5 ml d'eau distillée. Réunir les fractions aqueuses.

Neutraliser la solution avec une solution d'hydroxyde de sodium dilué, verser de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à ce que le précipité se dissolve puis ajouter un excès de 2.5 ml d'acide chlorhydrique à 20 % par 25 ml de solution finale. Ajouter 0.5 ml de solution de chlorure stanneux à 10 % et 7 ml de thiocyanate d'ammonium par 25 ml de volume final. Diluer au trait de jauge avec de l'eau distillée et laisser la couleur se développer pendant 15 minutes. Lire l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DU à 370 m $\mu$  en utilisant comme référence un blanc qui aura été soumis à l'extraction. À partir des absorbances, déterminer les concentrations des échantillons à l'aide d'une courbe d'étalonnage ou par comparaison avec les absorbances de solutions étalons d'uranium analysés en même temps que les échantillons.

#### Échantillons de solution

S'il faut effectuer une extraction par le tributylphosphate, prélever une partie aliquote d'un échantillon de solution, neutraliser par de l'hydroxyde de sodium dilué et amener la solution à une concentration 5 N d'acide nitrique,

Poursuivre l'extraction par le tributylphosphate comme dans le cas des échantillons solides.

Si l'extraction par le tributylphosphate n'est pas nécessaire, prélever une partie aliquote et l'échantillon de solution, ajouter 5 gouttes d'acide nitrique concentré par 5 ml de solution d'échantillon et poursuivre l'extraction par l'acétate d'éthyle comme dans le cas des échantillons solides.

#### CALCULS

##### *Solides*

$$\frac{\% \text{ de } U_3O_8 \text{ par } 25 \text{ ml (tiré du graphique)}}{1000} \times \frac{\text{volume de solution}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

##### *Solutions*

$$\frac{\text{g de } U_3O_8/1 \text{ par } 25 \text{ ml (tiré du graphique)}}{1000} \times \frac{1000}{\text{partie aliquote prélevée}}$$

Si l'échantillon donne approximativement le même résultat que la solution de référence, considérer la concentration de  $U_3O_8$  comme "inférieure" au minimum décelable (valeur calculée à partir des masses d'échantillons et des volumes utilisés). Le minimum décelable est de 0.20 mg par 25 ml de volume final dans la méthode au peroxyde d'hydrogène et de 0.10 mg par 25 ml de volume final dans la méthode au thiocyanate, avec des cuves de 1 cm. Par exemple, dans ce dernier cas, la valeur à enregistrer pour un échantillon solide serait:

$$\% \text{ de } U_3O_8 = \text{inférieur à } \frac{0.10}{1000} \times \frac{\text{volume de solution}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{1000}{\text{masse d'échantillon}}$$

## ANNEXE

## Masse d'échantillon et méthodes suggérées

(cuves de 1 cm - colorimétrie à l'hydroxyde de sodium et au peroxyde d'hydrogène - 25 ml de solution\*)

1. Gamme de concentrations, (g/l ou % de  $U_3O_8$ )
2. Masse d'échantillon ou volume de partie aliquote (g ou ml)
3. Dilution (ml)
4. Extractions par tributylphosphate + acétate d'éthyle
5. Extractions par l'acétate d'éthyle
6. g/l

---

\* Puisque la sensibilité de la colorimétrie au thiocyanate est environ deux fois plus élevée que celle de la colorimétrie à l'hydroxyde de sodium et au peroxyde d'hydrogène, avec la première méthode, il faut corriger en conséquence les valeurs précédentes. Le tableau précédent est conçu pour des concentrations de 1.0 - 3.0 mg de  $U_3O_8$  dans 25 ml. Dans cette gamme de concentrations, les absorbances se situent à 0.200 - 0.650 environ lorsqu'on emploie un spectrophotomètre Beckman DU et des cuves de 1 cm dans la colorimétrie à l'hydroxyde de sodium et au peroxyde d'hydrogène.

## Références

1. Grimaldi, F.S., and Levine, Harry: A.E.C.D.-2924, U.S. Geol. Sur., 1950.
2. Guest, R.J., and Zimmerman, J.B.: Mines Br. Ottawa, Technical Paper No. 8, 1954.
3. METHOD U-4.
4. Guest, R. J.: Radioactivity Division, Mines Br., Ottawa, Tropical Report No. TR-128/55, 1955.
5. Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw-Hill Book Co., Inc. 1950.
6. Currah, J.E. and Beamish, F.E.: Anal. Chem., 19, 609-12, 1947
7. METHOD U-1.

If the sample gives approximately the same reading as the reference solution, the amount of  $U_3O_8$  shall be reported as "less than" the minimum amount detectable, (an actual figure based on the sample weights and volumes used). The minimum amount detectable may be taken as 0.20 mg per 25 ml volume for the hydrogen peroxide colour and 0.10 mg per 25 ml volume for the thiocyanate colour using 1-cm cells. As an example, the figure to report for a solid sample in the latter case would be

$$\% U_3O_8 = \text{less than } \frac{0.10}{1000} \times \frac{\text{solution volume}}{\text{aliquot taken}} \times \frac{100}{\text{sample wt.}}$$

## APPENDIX

## Suggested Choice of Sample Size and Procedure

(1-cm cells—Sodium Hydroxide-Hydrogen Peroxide finish—25 ml vol.\*)

① Range gm/l or % $U_3O_8$	② Sample wt. or aliq. gm or ml	③ Dil. ml	④ Tributyl phosphate +ethyl acetate extractions	⑤ Ethyl acetate extractions
<0.03%	10 gm	—	✓	—
0.03-0.06%	5 gm	—	✓	—
0.06-0.10%	2 gm	—	✓	—
0.10-0.30%	10 gm	250/25	—	✓
0.30-0.60%	5 gm	250/25	—	✓
0.60-1.0%	2 gm	250/25	—	✓
<0.03 gm/l	100 ml	—	✓	—
0.03-0.05 gm/l	50 ml	—	✓	—
0.05-0.12 gm/l	25 ml	—	—	✓
0.12-0.30 gm/l	10 ml	—	—	✓
0.30-0.60 gm/l	5 ml	—	—	✓
0.60-0.10 gm/l	2 ml	—	—	✓

\* As the sensitivity of the thiocyanate finish is approximately double that of the sodium hydroxide-hydrogen peroxide finish, the above values should be corrected accordingly if the former finish is being used. The table above is designed to detect, where possible, 1.0-3.0 mg  $U_3O_8$  in 25 ml volume. This range gives absorbance readings between approximately 0.200-0.650 using the Beckman DU spectrophotometer and 1 cm cells, with the sodium hydroxide-hydrogen peroxide colorimetric method.

## References

1. Grimaldi, F. S., and Levine, Harry: *A.E.C.D.—2824, U.S. Geol. Sur.*, 1950.
2. Guest, R. J., and Zimmerman, J. B.: *Mines Br. Ottawa*, Technical Paper No. 8, 1954.
3. METHOD U-4.
4. Guest, R. J.: Radioactivity Division, *Mines Br., Ottawa*, Topical Report No. TR-128/55, 1955.
5. Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1950.
6. Currah, J. E., and Beamish, F. E.: *Anal. Chem.*, 19, 609-12, 1947.
7. METHOD U-1.

Dosage de l'uranium dans les solutions et les concentrés  
d'uranium par colorimétrie à l'hydroxyde de sodium  
et au peroxyde d'hydrogène après extraction  
par l'acétate d'éthyle

Méthode U-4

---

PORTÉE

La présente méthode s'applique au dosage de l'uranium dans les concentrés et les produits et dans les solutions riches en uranium. On doit utiliser la fluorophotométrie, méthode U-1, pour doser l'uranium dans les solutions et les minerais pauvres.

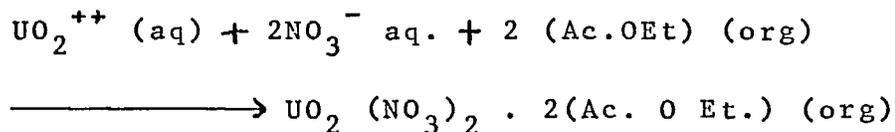
DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de doser l'uranium dans des échantillons solides renfermant plus de 5 % d'oxyde d'uranium et dans des échantillons de solution renfermant plus de 1 g/l d'oxyde d'uranium.

PRINCIPE

L'uranium d'une solution d'acide nitrique est extrait par l'acétate d'éthyle, en utilisant du nitrate d'aluminium comme agent de "relargage". Après une extraction par l'eau de l'uranium de la couche organique, le dosage final est effectué par colorimétrie à l'hydroxyde de sodium et au peroxyde d'hydrogène (1).

La molécule de nitrate d'uranium forme des complexes appelés solvates avec de nombreux composés organiques oxygénés, dont l'acétate d'éthyle. La réaction est, croit-on, la suivante;



Le complexe solvaté est plus soluble dans la phase organique que dans la couche aqueuse. Le mécanisme de l'extraction a été étudié en détail par Mackay et par d'autres (2-7).

La solubilité du complexe solvaté augmente lorsque la couche aqueuse renferme des agents de "relargage"; dans la méthode décrite, on utilise à cette fin une solution saturée de nitrate d'aluminium, qui agit de diverses façons. Une augmentation des ions nitrate tend à inhiber l'ionisation du nitrate d'uranyle et à favoriser la formation du complexe solvaté. Toutefois, d'autres nitrates métalliques sont extraits lorsque la concentration d'acide nitrique est élevée. Avec du nitrate d'aluminium, la concentration d'ions nitrate peut augmenter considérablement sans que la teneur en ions hydrogène ne devienne trop élevée. Ce composé se lie aux molécules d'eau (en raison de la tendance de l'aluminium à former des composés d'hydrolyse) et permet de cette façon de réduire la concentration d'eau "libre" qui pourrait former des complexes "aquo" et des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle. L'aluminium donne également des complexes avec le phosphate, l'arséniate, le fluorure et le sulfate qui dans le cas contraire formeraient des complexes avec l'uranium et entraveraient son extraction. La très grande solubilité du nitrate d'aluminium dans l'eau et le fait qu'il ne crée pas d'interférences dans la colorimétrie au peroxyde - hydroxyde ou au thiocyanate ni même dans la méthode fluorimétrique sont aussi des propriétés fortement appréciables.

### *Théorie de l'extraction par solvant*

Si on mélange un soluté à deux solvants non miscibles et si sa configuration moléculaire est la même dans ces deux solvants, alors à une température donnée

$$\frac{\text{La concentration du soluté dans le solvant A}}{\text{La concentration du soluté dans le solvant B}} = \frac{C_A}{C_B} = E_B^A \quad (\text{constante})$$

$E_B^A$  est appelé *coefficient de partage*.

On peut en déduire que, dans la présente méthode, si on peut extraire une certaine quantité d'uranium de la solution aqueuse avec un volume égal d'acétate d'éthyle, on ne parviendra pas à en extraire le double avec deux fois plus d'acétate d'éthyle en gardant le même volume de solution aqueuse. Ceci contribue plutôt de façon approximative à réduire de moitié la concentration d'uranium dans la couche aqueuse. En guise d'exemple supposons que le coefficient de partage soit  $E_B^A = 50$ , qu'on extrait l'uranium de 11.5 ml de solution aqueuse par 20 ml d'acétate d'éthyle. Si la couche aqueuse renferme 0.020 g de  $U_3O_8$ , on peut déterminer comme suit la quantité qui y demeure après extraction: soit  $X_1$  cette quantité (masse en grammes). La concentration de l'uranium dans la couche aqueuse sera  $\frac{X_1}{11.5}$  et

dans la couche organique  $0.020 - X_1$  et sa concentration  $\frac{0.020 - X_1}{20}$ .

D'après la loi de distribution,

$$\frac{\frac{0.020 - X_1}{20}}{\frac{X_1}{11.5}} = 50$$

d'où

$$X_1 = 0.00022 \text{ g}$$

La quantité d'uranium dans la couche organique sera donc de 0.01978 g, c'est-à-dire un degré d'extraction de 98.9 %.

Si on utilise de préférence 40 ml d'acétate d'éthyle, la quantité extraite sera de 0.019943, c'est-à-dire un degré d'extraction de 99.4 %.

Si par contre on effectue une deuxième extraction avec 20 ml d'acétate d'éthyle, la distribution est donnée par:

$$\frac{\frac{0.00022 - X_1}{20}}{\frac{X_1}{11.5}} = 50$$

$$X_1 = 0.0000025 \text{ g}$$

c'est-à-dire que la quantité extraite est de 0.0199975 g ou un degré d'extraction de 99.99 %.

La discussion précédente n'est pas rigoureusement exacte puisque, comme nous l'avons vu, la substance extraite est en réalité du nitrate d'uranyle solvaté. Nous avons alors supposé qu'il s'agissait de la seule espèce présente. En fait, on peut s'attendre à ce qu'il se dissocie dans une certaine mesure dans la phase aqueuse et que l'équilibre soit un peu plus complexe que nous ne l'avons indiqué ici (8).

Dans la méthode habituelle, on n'effectue qu'une seule extraction; on emploie les résultats obtenus avec des étalons soumis à l'extraction pour corriger les erreurs dues à une extraction incomplète.

Dans la méthode différentielle, on emploie une double extraction qui est, comme nous l'avons vu, plus efficace qu'une extraction unique par un volume d'acétate d'éthyle deux fois plus élevé et puisque dans ce cas, une extraction complète est bien entendu plus importante.

Le coefficient de partage réel ne semble pas être connu dans le cas de cette extraction. Toutefois, des études récentes effectuées dans notre laboratoire et ailleurs (9) ont prouvé que 20 ml d'acétate d'éthyle permettent d'extraire en une seule opération jusqu'à 200 mg de  $U_3O_8$  de 11.5 ml d'une solution à 2.5 % d'acide nitrique, renfermant près de 10 g de nitrate d'aluminium ennéahydraté. On emploie de l'eau pour extraire quantitativement l'uranium de la solution d'acétate d'éthyle.

#### *Extraction des impuretés*

Grimaldi et Levine ont effectué des recherches sur l'extraction du thorium, du zirconium, du vanadium, du fer et de l'aluminium. Parmi ces éléments, seul le thorium est extrait en quantité appréciable,  $E_a^O$  étant d'environ 1.5 (12). Ce résultat a été confirmé par Guest (1) dont les recherches ont révélé qu'aucun des éléments suivants n'est extrait : molybdène, cuivre, arsenic, phosphore, cobalt, calcium, magnésium et manganèse. Il a également étudié les interférences créées par les éléments précédents et par le cérium (III), le nickel et le chrome dans la méthode globale; il n'a décelé aucune interférence. Ce résultat indiquait donc que le cérium (3) n'était pas extrait. Zimmerman et Guest (11) ont également effectué des travaux sur l'extraction du cérium.

En l'absence d'agent de "relargage", le nitrate d'uranyle est facilement "extrait par retour" de l'acétate d'éthyle à l'eau.

#### *Dosage colorimétrique*

On emploie la colorimétrie pour le dosage final de l'uranium : on utilise alors couleur qui se développe lorsqu'on ajoute du peroxyde d'hydrogène et de l'hydroxyde de sodium à la solution de nitrate d'uranyle dans l'eau.

Rodden (12) résume de façon admirable la littérature qui traite du sujet. La couleur n'étant pas intense, la méthode n'est pas très sensible, mais elle est toutefois extrêmement reproductible et stable pendant au moins 12 heures à condition que le milieu ne renferme pas d'ions provoquant la décomposition catalytique du peroxyde.

Il existe un certain nombre d'agents interférents dont la plupart sont éliminés durant l'extraction par l'acétate d'éthyle décrite précédemment. Parmi les anions, le chlorure, le nitrate, et le sulfate ne créent pas d'interférences. Lorsque les concentrations de phosphate, de silicate et de fluorure sont supérieures respectivement à 10 g/l, 0.6 g/l, et 0.1 g/l, il se produit un affaiblissement de l'intensité de la couleur (13). Le chromate et le vanadium créent des interférences graves. Dans la colorimétrie à l'hydroxyde de sodium et au peroxyde d'hydrogène, il est possible d'éliminer les interférences dues au vanadium en faisant bouillir puis en refroidissant la solution (14).

Nous n'utilisons pas ce dernier traitement dans la présente technique, mais il faut la garder en mémoire et l'employer lorsque les matériaux à analyser sont extrêmement riches en vanadium. Ordinairement, la couleur obtenue avec une certaine quantité de vanadium se rapproche de celle que donne une quantité équivalente d'uranium, à 370  $\mu$ .

Le manganèse crée des interférences en retenant et en absorbant l'uranium; de plus, il catalyse la décomposition du peroxyde. Le fer agit de la même façon, mais à un degré moindre. On obtient des résultats faibles lorsque le milieu renferme de grandes quantités de cuivre et de nickel, car ils provoquent une occlusion; même sous forme de traces, ils entraînent une rapide décomposition du peroxyde. Même si les résultats sont faibles à cause de la baisse de concentration du peroxyde due à cette décomposition, le principal inconvénient demeure la présence dans la solution de bulles de gaz qui nuisent à la détermination de la densité optique du composé coloré.

Le molybdène crée de légères interférences qu'on peut toutefois réduire considérablement en laissant reposer la solution pendant 4 heures. (Il faut noter que le molybdène crée de très fortes interférences dans la colorimétrie au thiocyanate; il s'agit donc de la méthode de choix si le milieu renferme du molybdène).

Le calcium, le magnésium, le cérium et le thorium précipitent. Ils peuvent être éliminés par centrifugation, mais les deux derniers peuvent retenir l'uranium. Seul le thorium n'est pas extrait par l'acétate d'éthyle; aussi pour le dosage de l'uranium dans les

matériaux renfermant du thorium, recommandons-nous la méthode au thiocyanate.

Cette méthode comprend la description d'une technique modifiée qui permet d'analyser des concentrés riches en uranium, avec un coefficient de variation d'environ 0.1 % (pour analyse par un arbitre). Elle permet aussi de doser rapidement et avec précision d'autres échantillons importants. La théorie a été présentée en détail au début du présent manuel et dans certains des documents de référence (15-20). Nous ne donnerons ici qu'un exemple pour illustrer l'augmentation de précision possible.

Supposons qu'il soit possible de déterminer par colorimétrie (c'est-à-dire à l'aide d'un spectrophotomètre dont le zéro de l'échelle des densités optiques a été réglé avec un blanc exempt d'uranium) la teneur en uranium d'une solution renfermant 0.0200 g de  $U_3O_8$  dans 250 ml de solution, avec un écart-type ( $\sigma$ ) de 0.00005 g.

Si, par contre, nous voulons employer la méthode différentielle (de grande précision), nous choisirons de préférence un échantillon qui donnera une solution finale renfermant (supposons-nous, pour ce cas particulier) 0.1300 g de  $U_3O_8$  dans 250 ml. Nous déterminons par la suite la densité optique de cette solution avec le même spectrophotomètre, mais au lieu de régler le zéro avec le blanc comme précédemment, nous utilisons de préférence une solution étalon qui renferme exactement 0.1100 g de  $U_3O_8$  dans 250 ml. De cette façon, la solution à 0.1300 g de  $U_3O_8$  aura la même densité optique qu'une solution à 0.020 g analysée par colorimétrie ordinaire (en supposant que la couleur du milieu uranium - peroxyde - hydroxyde de sodium suit la loi de Beer, ce qui semble être le cas ici). La lecture et l'erreur seront donc exactement les mêmes que précédemment, et s'il n'existe aucune autre source d'erreur, l'écart-type sera aussi de 0.00005 g. L'*erreur relative* (coefficient de variation), c'est-à-dire l'écart-type exprimé en pourcentage de la moyenne, est assez différent dans les deux cas. En colorimétrie ordinaire, le coefficient de variation est de  $\frac{0.00005}{0.020} \times 100$  ou 0.25 %. En colorimétrie différentielle, il devient de  $\frac{0.00005}{0.130} \times 100$  ou 0.04 %, soit une erreur six fois plus faible; puisque l'écart-type représente une évaluation de l'erreur possible dans une détermination unique, on peut donc diminuer encore

plus l'erreur relative en répétant les essais, puisque l'écart-type de la moyenne de n observations est donné par  $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ .

Cela signifie que l'écart-type de la moyenne de quatre dosages sera la moitié de celui d'un dosage unique. Il est intéressant de noter qu'il faudrait effectuer 36 dosages par colorimétrie ordinaire pour arriver à réduire l'erreur au même degré qu'avec un dosage unique par colorimétrie différentielle.

Cette discussion ne s'applique qu'à la précision de la lecture du spectrophotomètre, et l'erreur globale de la méthode sera supérieure à celle qui est indiquée ici. En réalité, un coefficient de variation global de 0.18 a été obtenu avec la colorimétrie différentielle, comparée à 0.46 pour la colorimétrie ordinaire.

On a observé que des variations de température influent sur les résultats obtenus; aussi le logement de lampe est-il refroidi à l'eau et le compartiment de la cuve maintenu à la température ambiante grâce à deux chemises d'eau ("diviseurs thermostatiques") placés de part et d'autre de ce compartiment. Dans cette technique, on réserve un ensemble de *cuves bien appariées* qu'on utilise également avec les solutions étalons, analysées comme les échantillons, ce qui diminue la nécessité d'apporter des corrections tenant compte du trajet optique. On détermine toutefois des corrections pour les cuves, corrections qui sont appliquées à la lecture. Le calcul de ces facteurs de correction a été présenté au début du présent manuel. Le type d'ustensiles jaugés en verre, les pipettes, en particulier, doit correspondre aux spécifications du U.S. National Bureau of Standards (Kimble Normax ou l'équivalent) et doivent être étalonnés avant usage. (Ces pipettes diffèrent des pipettes ordinaires, car elles ont un temps d'écoulement plus long, ce qui diminue le degré de "rétention" ou les erreurs dus à l'écoulement) (21).

Lorsque la température ambiante est élevée, les dilutions doivent être effectuées à 25 °C dans un bain-marie.

#### APPAREILLAGE

Creusets en nickel :	50 ml
Couvercles de creuset en nickel :	avec en son centre un trou de 1/8 "
Pièges à fumée :	en verre, conception spéciale, voir figure 1.
Plateau et support (pour refroidissement) :	Voir Figure 1
Mèche, gros cordon :	saturer de $\text{KNO}_3$ à 25 % et laisser sécher dans un endroit propre.

Chauffe-réacteur : semblable au Ace 6478.  
 Réacteur (1000 ml) : semblable aux Ace 6476, 6486.  
 Réfrigérant à l'eau :  
 Ampoules à décantier,  
 (Squibb, forme poire) : 60 et 120 ml (il existe des ampoules  
 avec robinets à clé qui ne nécessitent  
 aucune lubrification).  
 Bouchons en caoutchouc  
 n° 0 : (pour ampoules à décantier). Faire  
 bouillir deux fois dans l'acétate  
 d'éthyle pendant 10 minutes chaque  
 fois.  
 ou  
 Bouchons en polyéthylène  
 n° 1 : Catalogue Fischer n° 14-645  
 Pipettes : 5, 10 et 15 ml  
 Pipettes, grande précision: Normax ou l'équivalent, 5, 10, 15, 20  
 et 25 ml (pour dosage colorimétrique  
 de grande précision).  
 Fioles jaugées : 25, 50 et 100 ml  
 Fioles jaugées, Giles : 500-550 et 1000-1100 ml  
 Fioles jaugées, Normax : 200, 250, 500 et 1000 ml  
 Spectrophotomètre,  
 Beckman DU : (avec un compartiment pour cuve de  
 1 cm, logement de lampe n° 2360  
 refroidie directement par l'eau  
 courante et "chemises d'eau" n° 2021  
 où circule de l'eau à la température  
 ambiante).  
 Réservoir d'eau : Grande tourie en verre ou en polyéthyl-  
 ène contenant de l'eau à la température  
 ambiante; cette eau sera envoyée dans  
 les "chemises d'eau" avec l'aide d'une  
 petite pompe centrifuge.

Cuves spectrophotométriques : lcm, deux ensembles appariés, (un réservé à la spectrophotométrie de grande précision).

## REACTIFS

Solution de "relargage"  
(nitrate d'aluminium) :

Placer environ 1500 g de nitrate d'aluminium  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ , qualité réactif (Mallinckrodt), dans un bécher de 2 litres et ajouter 80 - 150 ml d'eau distillée. Couvrir le bécher et chauffer le mélange sur une plaque chauffante. Si la solution n'est pas claire après avoir bouillie pendant 5-10 minutes, ajouter 60 ml d'eau et faire bouillir pendant 5 minutes additionnelles. Répéter cette étape jusqu'à l'obtention d'une solution claire après ébullition. Enlever le couvercle en verre et concentrer la solution jusqu'à ce que la température d'ébullition atteigne 130 °C. On obtient ainsi environ 1 litre (1060 ml) de solution; 6.5 ml de cette solution équivalant à 9 g de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Placer un verre de montre sur le bécher et verser la solution dans un contenant à température constante ou encore garder la solution tiède et chauffer finalement à environ 110 °C avant usage. Si on laisse refroidir la solution à environ 60 °C, le nitrate d'aluminium cristallise de nouveau. Il est donc nécessaire de diluer la solution de "relargage" à un tiers environ pour éviter cette nouvelle cristallisation au cas où la solution se refroidirait à la température ambiante. Par conséquent, s'il faut la conserver jusqu'au lendemain, ajouter 35 ml d'eau distillée par 100 ml de solution de "relargage", bien agiter et couvrir.

La méthode suivante convient assez bien s'il faut stocker cette solution : amener la solution à la concentration appropriée (température d'ébullition de 130 °C) puis la verser dans un réacteur de 1000 ml, à trois tubulures, placé dans un chauffe-réacteur. Régler le chauffage pour que la température se

maintienne à environ 80 °C. Dans une des tubulures, placer un réfrigérant à l'eau dans une autre, un thermomètre et dans la troisième, un bouchon amovible en verre rodé. Cette troisième tubulure sera utilisée pour pipetter la solution de relargage. Nous recommandons d'amener cette solution à une température de 110 °C avant de la pipetter dans l'ampoule à décanter. Aux plus basses températures, il peut se produire une cristallisation dans le robinet de l'ampoule à décanter (Voir Méthode U-1 pour liste détaillée de l'appareillage).

Solution de lavage  
(nitrate d'aluminium) :

Mélanger 100 ml de la solution de relargage de nitrate d'aluminium (température d'ébullition 130 °C) à 73 ml d'eau distillée et à 4 ml d'acide nitrique concentré.

Solution d'hydroxyde de sodium à 20 % :

Dissoudre dans de l'eau distillée 400 grammes d'hydroxyde de sodium, qualité réactif et diluer à 2 litres.

Peroxyde d'hydrogène à 30 %  
(qualité réactif) :

Acétate d'éthyle  
(Merck, qualité réactif) :

Acide nitrique dilué : 1:1(v/v)

Acide chlorhydrique dilué : 1:1(v/v)

Acide sulfurique dilué : 1:1(v/v)

Acide nitrique à 5 %: Diluer 50 ml d'acide nitrique concentré à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Acide nitrique à 10 %: Diluer 100 ml d'acide nitrique concentré à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Acide fluorhydrique  
(48 %) :

Oxyde d'uranium: Oxyde d'uranium étalon (MSST), à 99.93 % de  $U_3O_8$  ou l'équivalent.

Solutions étalons  
d'uranium:

Dissoudre des quantités appropriées d'oxyde d'uranium MSST ou un étalon secondaire de laboratoire dans de l'acide nitrique 1:1 et diluer les solutions au trait de jauge dans des fioles jaugées de capacité appropriée. Les solutions finales devraient avoir une concentration de 5 % d'acide nitrique. Préparer les solutions de sorte que 5 ml renferment entre 2-100 mg d'oxyde d'uranium. Déterminer l'humidité contenue dans l'oxyde d'uranium MSST et corriger en conséquence les résultats obtenue avec les solutions étalons.

#### *Tracé des courbes d'étalonnage spectrophotométriques*

Préparer trois courbes d'étalonnage, une à 370  $m\mu$  et deux à 4  $m\mu$  en utilisant des parties aliquotes de solution étalon d'uranium non soumise à l'extraction. A 370  $m\mu$  utiliser des étalons dont les concentrations couvrent la gamme de 10 à 30 mg de  $U_3O_8$  dans un volume final de 250 ml. Aux parties aliquotes contenues dans des fioles jaugées de 250 ml, ajouter une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium à 20 % (p/v) pour neutraliser la solution. Verser 25 ml en excès, puis 2.5 ml de peroxyde d'hydrogène à 30 % et diluer au trait de jauge avec de l'eau distillée. Déterminer l'absorbance après 20 minutes à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DU à 370  $m\mu$  en utilisant un blanc, des cuves Corex de 1 cm et une

ouverture de fente de 0.2 mm

Établir des courbes semblables à 400 m $\mu$  en utilisant (a) des étalons couvrant la gamme de concentrations 10-60 mg de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> et (b) des étalons couvrant la gamme de 110 à 150 mg, par colorimétrie différentielle (on règle le zéro avec l'étalon de 110mg).

Ces courbes, qui ne sont préparées qu'une ou deux fois par an, servent principalement à vérifier qu'un degré d'extraction raisonnable a été atteint. Elle permettent d'éviter les erreurs dues à un trop faible degré d'extraction ou à d'autres problèmes non décelés avec le blanc.

#### MODE OPÉRATOIRE

##### a) Traitement préalable

*Échantillons de Port Hope (analysés par arbitre)*

Des échantillons d'environ 10 grammes chacun sont préparés à Port Hope et sont fournis dans trois fioles à bouchon à vis, complètement scellées par la cire. Le contenu d'une seule fiole sera analysé par cette méthode.

Avant de peser l'échantillon, enlever la cire soigneusement et complètement sans toucher au bouchon. Sur une balance analytique, peser avec soin la fiole remplie, avec son bouchon. Enlever le bouchon et transvaser avec précaution l'échantillon dans un bécher de 400 ml (éviter de former de la poussière et de transvaser des fragments, de cire).

Peser de nouveau immédiatement le bouchon et la fiole en employant des pinces s'il le faut, et éviter les manipulations inutiles. (Noter qu'il n'est pas nécessaire de transvaser la petite quantité de particules qui adhèrent à la fiole). La masse réelle d'échantillon est donnée par la différence entre les deux masses. Dissoudre complètement l'échantillon et diluer selon sa teneur en uranium, en utilisant les facteurs de dilution et les parties aliquotes données au tableau 3.

*Autres concentrés chimiques destinés aux analyses ordinaires ou de grande précision*

*Analyse préalable* - Examiner attentivement les échantillons pour s'assurer qu'ils ont été convenablement broyés. Ceux qui renferment une quantité appréciable de particules d'une granulométrie de  $\pm 100$  mailles doivent être retournés à la section de préparation pour être de nouveau broyés.

*Mélange* - Mélanger l'échantillon pendant 30 minutes à l'aide d'un mélangeur Kendall, l'enlever et l'agiter deux ou trois fois durant cet intervalle. Utiliser un flacon à moitié rempli tout au plus. Si le flacon est trop rempli, transvaser complètement son contenu dans un flacon sec, bien étiqueté et de capacité appropriée, puis fermer hermétiquement. Il a été recommandé de fournir au laboratoire des échantillons solides riches d'environ 8 onces, convenablement broyés, dans des flacons de 16 onces hermétiquement fermés, pour éliminer toute manipulation avant le mélange.

*Dosage de l'uranium et détermination de l'humidité* - Placer environ 5 g d'échantillon dans un pèse-substance taré, à large ouverture et à bouchon en verre, préalablement séché à 105 °C puis refroidi à la température ambiante dans un dessiccateur. En même temps dans deux petits pèse-substance tarés, à bouchon en verre, placer la masse approximative d'échantillon nécessaire au dosage de l'uranium (voir Tableau 3) par chacune des méthodes d'analyse utilisées et boucher immédiatement les pèse-substances. Ces derniers doivent être des secs, tarés après avoir atteint un équilibre avec l'atmosphère en séjournant dans la cage de la balance. Effectuer toutes les manipulations aussi rapidement que possible, puis fermer hermétiquement le premier flacon d'échantillon. Peser tous les flacons d'échantillon puis soustraire leur tare pour trouver la masse de l'échantillon.

Placer des capsules évasées pour détermination de l'humidité dans un séchoir à 105 °C. Enlever les flacons du séchoir à 24 heures d'intervalle jusqu'à masse constante. Exprimer la teneur en humidité en pourcentage de la masse initiale.

b) Solution échantillon

*Échantillons solides*

Prélever une masse appropriée d'échantillon (voir Tableau 1). Les échantillons destinés à l'analyse par un arbitre doivent être traités d'abord comme nous l'avons décrit précédemment. Dissoudre l'échantillon en employant une des trois méthodes suivantes: -(1) traitement par un seul acide, (2) traitement par plusieurs acides et (3) fusion au peroxyde de sodium et au charbon de sucre.

#### *Traitement par un seul acide*

Faire bouillir l'échantillon dans un bêcher couvert de 400 ml pendant 20-30 minutes dans 40 ml d'acide nitrique 1:1. Ajouter 50 ml d'eau et faire bouillir l'échantillon pendant 10 minutes additionnelles avant de transvaser la solution et le résidu insoluble dans une fiole jaugée de capacité appropriée. Refroidir et diluer au trait de jauge après avoir amené la solution à une concentration d'environ 5 % d'acide nitrique. Diluer de sorte que la partie aliquote prélevée pour extraction renferme entre 10 et 30 mg d'oxyde d'uranium si la solution utilisée dans le dosage colorimétrique final doit être diluée à 250 ml (voir Tableau 1, 2 et 3).

#### *Traitement par plusieurs acides*

Si la décomposition de l'échantillon ne semble pas complète dans l'acide nitrique, y verser 5 ml d'acide chlorhydrique, 5 ml d'acide perchlorique et 10 ml d'acide sulfurique 1:1. Si nécessaire, ajouter quelques millilitres d'acide fluorhydrique. Évaporer l'échantillon à siccité et traiter le résidu avec 25 ml d'acide nitrique 1:1. Enfin, verser la solution et le résidu dans une fiole jaugée de capacité appropriée, et amener la solution finale à une concentration de 5 % d'acide nitrique tout comme dans le traitement par un seul acide.

#### *Fusion au peroxyde sodium et au charbon de sucre*

ATTENTION: MÉLANGE EXPLOSIF, PORTER DES LUNETTES DE PROTECTION

On peut utiliser la technique de Muehlberg (22). Dans un creuset en nickel de 60 ml, placer 0.5 g d'échantillon et entre 0.5 et 0.7 g de charbon de sucre. Faire la tare du creuset sur le plateau de la balance et ajouter 15 g de peroxyde de sodium. Mélanger. Tasser la mélange à l'aide d'un bouchon en verre, couvrir et placer le creuset dans le support d'un bain réfrigérant.

Par le trou du couvercle du creuset, introduire 4 pouces de la mèche, dont l'extrémité a été portée à l'incandescence. Couvrir rapidement à l'aide du piège à fumée en verre (Figure 1). Une fois refroidi, transvaser le produit fondu dans un béccher couvert sec de 600 ml en tapant légèrement sur le creuset. Ajouter de l'eau avec précaution jusqu'à ce que cesse la réaction violente. Verser lentement de l'acide nitrique jusqu'à ce que la solution devienne acide et ajouter un excès suffisant pour que la solution finale ait une concentration de 5 % d'acide nitrique.

La Direction des Mines utilise la méthode suivante: - Dans un mortier, 1 g minéral et une cuillerée rase (2 cm de large) de charbon de sucre. Placer le mélange dans un creuset de 60 ml en nickel, ajouter 6 cuillerées rases de peroxyde de sodium et mélanger soigneusement. Tasser à l'aide d'un bouchon en verre et continuer comme précédemment.

Dans la technique précédente, il est également possible d'utiliser une bombe de Parr s'il y a lieu. La façon de procéder est indiquée dans la METHODE U-1.

#### *Echantillons en solution*

Prélever directement des parties aliquotes, de solutions ou diluer selon les besoins (voir Tableau 2) en vue d'une extraction par l'acétate d'éthyle. Si la partie aliquote a été prélevée directement, y ajouter 5 gouttes d'acide nitrique concentré par 5 ml d'échantillon et d'étalon avant l'extraction. Si les échantillons doivent être dilués avant le prélèvement, amener la solution finale à une concentration de 5 % d'acide nitrique.

#### *Agents d'extraction organiques*

On emploie des solutions organiques comme agent d'extraction de l'uranium, principalement des solutions de 5 à 10 % d'amines aliphatiques, à longues chaînes ramifiées, ou des esters phosphatés dans le kérosène, le varsol, le solvant Stoddard ou le VMP naphtha; les échantillons destinés à l'analyse renferment de 0.1 à 10 g de  $U_3O_8$ /l. Si le type de solvant utilisé est connu, il est possible d'en extraire par la suite l'uranium en utilisant une solution particulière dont certaines ont été données dans

la MÉTHODE U-1.

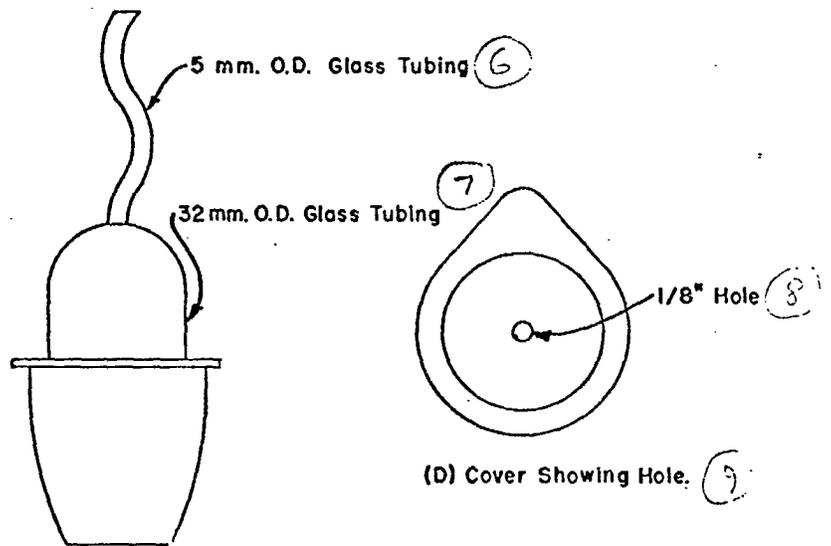
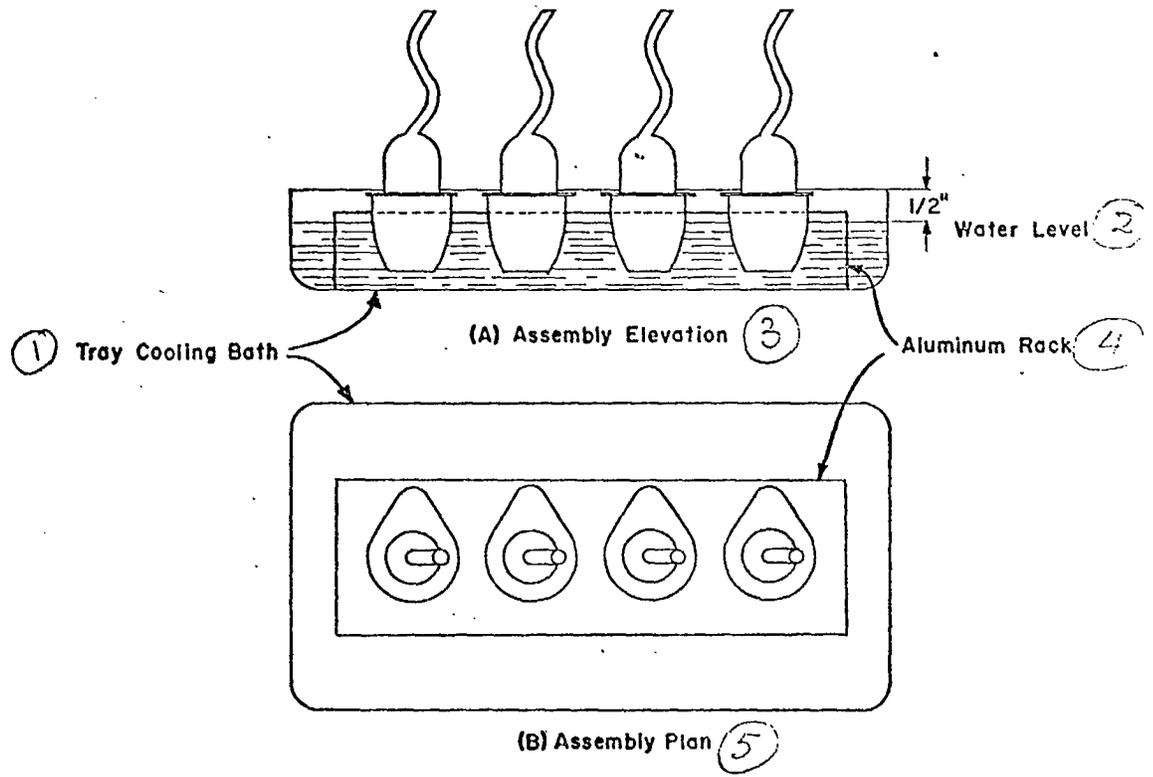
Si le solvant est inconnu ou durant les essais préalables, détruire complètement la substance organique en utilisant la méthode suivante.

Prélever un échantillon renfermant environ 20 mg de  $U_3O_8$  (pas plus de 15 ml à la fois dans chaque cas) et verser dans un erlenmeyer de 250 ml. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique 1:1. Chauffer directement l'erlenmeyer au-dessus d'un brûleur Méker, tout en tournant la fiole pour éviter des éclaboussures jusqu'à ce que la matière organique soit calcinée. Refroidir légèrement, ajouter de l'acide nitrique, deux ou trois gouttes à la fois, et faire fumer de nouveau au-dessus du brûleur. Ajouter de nouveau de l'acide nitrique et faire fumer jusqu'à ce que la solution devienne complètement claire, exempte de toute matière calcinée. Refroidir, ajouter avec soin 10-15 ml d'eau et transvaser complètement dans un bécher de 250 ml et rincer la fiole à l'aide du jet d'une pissette. Évaporer à siccité au-dessus d'une plaque chauffante, faire fumer l'acide sulfurique puis reprendre dans 10 ml d'acide nitrique et 10 ml d'eau. Évaporer jusqu'à l'obtention d'un volume de 5 ml environ, transvaser complètement dans une ampoule à décanter de 60 ml et rincer avec environ 10 ml d'eau. Ajouter environ 20 ml d'agent de "relargage" (6.5 ml par 5 ml de solution finale) et procéder à l'extraction.

- 1) Bain réfrigérant à plateau
- 2) Niveau de l'eau
- 3) (A) Vue en élévation de l'ensemble
- 4) Support en aluminium
- 5) (B) Vue en plan de l'ensemble
- 6) Tube en verre de 32 mm de diamètre extérieur
- 8) Trou de 1/8"
- 9) (D) Couvercle muni d'un trou
- 10) (C) Creuset en nickel de 50 ml, avec couvercle et piège à fumée
- 11) FIGURE 1 - DISPOSITIF DE FUSION AU CHARBON DE SUCRE

U-4

10



(10) (C) 50 ml. Nickel Crucible With Cover & Fume Trap In Place.

(11) FIG. 1- APPARATUS FOR SUGAR CARBON FUSION.

### *Autres méthodes de dissolution des échantillons*

La méthode U-1 donnent d'autres techniques de dissolution qui permettent d'obtenir des solutions appropriées à ce mode opératoire.

#### *Extraction par l'acétate d'éthyle*

Verser une partie aliquote appropriée (habituellement 5 ml) renfermant de 10 à 30 mg d'oxyde d'uranium dans une ampoule à décanter de 60 ml, dont le robinet a été lubrifié avec de la graisse de silicone.\* Au même moment, pipetter dans des ampoules semblables des fractions de solutions étalons d'uranium couvrant la même gamme de concentrations que les échantillons à analyser; employer un étalon par six échantillons environ. A l'aide d'une pipette graduée, ajouter 6.5 ml de nitrate d'aluminium par 5 ml de solution échantillon. La solution de "relargage" (nitrate d'aluminium) ajoutée doit être chaude (température supérieure à 110 °C). Refroidir la solution à la température ambiante et ajouter 20 ml d'acétate d'éthyle. Placer sur les ampoules à décanter des bouchons en caoutchouc préalablement traités. Agiter le mélange pendant 45-60 secondes. Une cristallisation se produit parfois dans l'ampoule à décanter au voisinage du robinet. Dans ce cas, placer la partie inférieure de l'ampoule à décanter dans un bécher d'eau chaude jusqu'à la dissolution de la partie solide.

Après la séparation des couches, faire couler la phase aqueuse (inférieure). Il se forme parfois une couche trouble à l'interface des deux phases; elle *ne doit pas* être entraînée. Verser dans l'ampoule 10 ml de solution de lavage au nitrate d'aluminium et agiter de nouveau le mélange pendant 45-60 secondes. Faire couler la couche aqueuse, en ayant soin une fois de plus de garder la partie trouble dans l'ampoule. Rincer l'intérieur de la tige de l'ampoule à l'aide du jet d'une pissette.

*Extraction par l'eau de l'uranium contenu de la couche d'acétate d'éthyle, suivie d'un dosage final par colorimétrie au peroxyde d'hydrogène et à l'hydroxyde de sodium (en l'absence de thorium)*

Verser 15 ml d'eau dans l'ampoule à décanter contenant l'acétate d'éthyle, boucher l'ampoule et agiter le mélange pendant 1 minute environ. Après avoir rincé

---

\* Il existe actuellement des ampoules à décanter avec robinet à clé en Téflon.

le bouchon avec de l'eau, faire couler la couche aqueuse dans une fiole jaugée de dimension appropriée puis rincer l'ampoule à décanter et la couche d'acétate d'éthyle 4 ou 5 fois avec des volumes de 5 ml d'eau à l'aide d'une pissette. Combiner les fractions aqueuses.

Ajouter une solution d'hydroxyde de sodium à 20 % (p/v) en quantité suffisante pour neutraliser la solution et dissoudre le précipité d'hydroxyde d'aluminium, puis ajouter un excès de 10 ml par 100 ml de volume final. Verser 1 ml de peroxyde d'hydrogène de 30 % par 100 ml de volume final et diluer au trait de jauge avec de l'eau distillée. Déterminer l'absorbance après 20 minutes à l'aide du spectrophotomètre Beckman DU, à 370 m $\mu$  en utilisant un blanc comme référence, des cuves Corex de 1 cm et une ouverture de fente de 0.2 mm. Comparer les absorbances des solutions échantillons à celles des solutions étalons d'uranium soumises à la même analyse. Pour le dosage colorimétrique, on emploie habituellement un volume final de 250 ml pour 10-30 mg d'oxyde d'uranium.

*Extraction par l'eau et développement de la couleur en présence de thorium (Élimination du thorium interférent)*

Après l'extraction, séparer l'uranium de l'acétate d'éthyle avec de l'eau et recueillir la fraction renfermant l'uranium dans un bēcher de 250 ml. Ajouter une solution d'hydroxyde de sodium à 20 % (p/v) en quantité suffisante pour neutraliser la solution et dissoudre de nouveau le précipité d'hydroxyde d'aluminium. Ajouter un excès de 10 ml d'hydroxyde de sodium à 20 % et 1 ml de peroxyde d'hydrogène à 30 % par 100 ml de volume final. Filtrer la solution à travers un papier filtre (Whatman 41H) de 11 cm, et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de dimension appropriée. Rincer le papier et le précipité une fois avec 5 ml d'une solution à 2 % d'hydroxyde de sodium et renfermant 0.1 ml de peroxyde d'hydrogène à 30 %. Dissoudre de nouveau le précipité en rinçant le papier avec 10 ml d'acide nitrique à 10 %, et recueillir l'eau de rinçage dans le premier bēcher. Neutraliser la solution avec de l'hydroxyde de sodium à 20 % et ajouter un excès de 2 ml. Verser 0.5 ml de peroxyde d'hydrogène à 30 % et filtrer sur le premier papier filtre, en rinçant comme précédemment et en recueillant les filtrats dans la fiole jaugée initiale. Si le précipité retenu sur le papier est jaune, répéter cette étape. Diluer la solution de

la fiole au trait de jauge et déterminer l'absorbance à l'aide du spectrophotomètre. Traiter des solutions étalons tout comme les échantillons.

*Double extraction de l'uranium par l'acétate d'éthyle, suivie d'une analyse colorimétrique de grande précision (colorimétrie différentielle).*

Lorsque le dosage de l'uranium exige une très grande précision, on peut effectuer une double extraction par l'acétate d'éthyle suivie d'une analyse colorimétrique différentielle comme l'ont décrit Hiskey et d'autres (2, 3, 4, 6). Dans ce cas, nous vous recommandons d'extraire entre 100 et 150 mg d'oxyde d'uranium et d'utiliser une longueur d'onde de 400 m $\mu$  durant le dosage colorimétrique. Le mode opératoire suivant s'est révélé satisfaisant.

Verser une partie aliquote de solution échantillon renfermant de 110 à 150 mg d'uranium (*Voir tableau 3*) dans les ampoules à décanter de 60 ml à l'aide de pipettes Normax ou d'autres pipettes réétalonnées.

Le volume de cette partie aliquote est normalement de 10 ml. S'il faut prélever une plus grande quantité, en raison des difficultés que pose parfois la dilution de cette partie aliquote, la pipetter dans un bécher de 50 ou de 100 ml, faire évaporer jusqu'à un volume de 5 ml et verser complètement dans l'ampoule à décanter. Rincer le bécher avec de l'eau puis avec la solution de "relargage". Il est également possible d'employer des ampoules à décanter de 120 ml pour l'extraction.

En même temps, pipetter dans des ampoules semblables des parties aliquotes de solutions étalons renfermant 110, 130, 140 et 150 mg de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Ajouter proportionnellement des volumes de solution de "relargage". Procéder à l'extraction en utilisant 20 ml d'acétate d'éthyle, tout comme dans la méthode ordinaire décrite précédemment.

Faire couler la couche aqueuse dans une deuxième ampoule à décanter renfermant 10 ml d'acétate d'éthyle. Boucher l'ampoule et agiter le mélange pendant 45-60 secondes. Faire couler puis jeter la couche aqueuse. Verser 10 ml de solution de lavage au nitrate d'aluminium dans le premier extrait d'acétate d'éthyle, boucher et agiter le mélange pendant 45-60 secondes. Faire couler la couche aqueuse dans l'ampoule à décanter contenant le

deuxième extrait d'acétate d'éthyle, boucher et agiter le mélange pendant 45-60 secondes. Faire couler puis jeter la phase aqueuse. Si l'échantillon est fortement contaminé, répéter cette étape. Combiner les fractions d'acétate d'éthyle. Rincer la deuxième ampoule à décantier avec 20 ml d'eau et recueillir les eaux de lavage dans l'ampoule renfermant les diverses fractions d'acétate d'éthyle. Agiter le mélange pendant 1 mn. Effectuer l'épuration par l'eau, comme précédemment en recueillant les diverses fractions dans une fiole jaugée de dimension appropriée. Pour finir, procéder à la mesure colorimétrique comme précédemment, en laissant reposer la solution fortement colorée pendant 1 à 2 heures pour qu'elle se stabilise avant la lecture, car avec les solutions fraîchement préparées on a parfois noté un affaiblissement de la couleur entraînant une variation d'absorbance d'environ 0.005 unités.

- 13 -

Déterminer l'absorbance de la solution échantillon à l'aide du spectrophotomètre Beckman DU à 400  $\mu$  avec comme référence une solution de teneur en uranium connue, traitée exactement comme l'échantillon (extraction et développement de la couleur).

Déterminer l'absorbance des autres étalons de concentrations encadrant celle de l'échantillon. Établir la correction pour la cuve en employant une des méthodes suivantes.

*Corrections pour la cuve (Méthode approximative)*

Remplir les quatre cuves de la solution de référence se rapprochant le plus des solutions échantillons. Régler le zéro de l'échelle d'absorbance avec la cuve de référence, puis lire les absorbances des cuves employées pour les échantillons. Affecter ces valeurs des signes "+" ou "-" si elles sont respectivement supérieures ou inférieures à zéro. Ce sont les facteurs de correction. Soustraire le facteur correspondant de toutes les lectures prises avec la cuve (c'est-à-dire soustraire les facteurs positifs et additionner les négatifs) et employer ces lectures corrigées dans les calculs si une erreur (due à la cuve) de moins de 0.1 % est acceptable.

### Corrections pour les cuves (Méthode précise)

Remplir les quatre cuves d'eau. Régler le zéro de l'échelle d'absorbance avec la cuve de référence puis déterminer les absorbances des cuves employées pour les échantillons. Affecter ces valeurs des signes "+" ou "-" si elles sont respectivement supérieures ou inférieures à zéro. Désigner ce facteur par  $f_1$ .

Remplir les quatre cuves d'une solution de référence dont la véritable absorbance a été déterminée (soit par calcul à partir du facteur ou par mesure directe en utilisant le multiplicateur 0.1 du commutateur). Désigner cette absorbance réelle par  $A_r$ . Régler l'échelle des absorbances à zéro avec la cuve de référence, puis déterminer l'absorbance des cuves employées pour les échantillons. Affecter ces valeurs des signes "+" ou "-" si elles sont respectivement supérieures ou inférieures à zéro. Désigner ce facteur de correction par  $f_1 + f_2$  (car il comprend les corrections pour la transparence des cuves et pour le trajet optique). Déterminer  $f_2$  séparément en soustrayant  $f_1$ .

Soit  $A_s$  l'absorbance d'un échantillon déterminée par colorimétrie différentielle avec une cuve donnée, et avec la même solution de référence (absorbance =  $A_r$ ), l'expression suivante montre comment appliquer les facteurs de correction pour obtenir une mesure plus précise de l'absorbance réelle de la solution échantillon par rapport à la solution de référence.

$$A_s \text{ (corrigé)} = \frac{A_r}{A_r + f_2} (A_s - (f_1 + f_2))$$

Pour obtenir des résultats plus précis, employer cette valeur corrigée.

Déterminer la concentration de l'uranium soit à l'aide de la courbe d'étalonnage ou par la méthode des corrections (20). (Voir "CALCULS"). Si la teneur en uranium de l'échantillon est inconnue, effectuer un essai en prélevant une partie aliquote de solution échantillon et doser l'uranium par la méthode d'extraction simple la plus rapide. Les solutions étalons à employer peuvent alors être choisies selon le résultat obtenu.

- (1) Tableau 1
- (2) Tableau des dilutions, méthode ordinaire (solides)
- (3) Gamme de concentrations (%)
- (4) Masse à prélever (g)
- (5) Diluer à (ml)
- (6) Partie aliquote à prélever (ml)
- (7) ou
- (8) la solution au complet

- (1) Tableau 2
- (2) Tableau des dilutions, méthode ordinaire (solutions)
- (3) Gamme de concentrations (g/l)
- (4) Masse à prélever (ml)
- (5) Diluer à (ml)
- (6) Partie aliquote à prélever (ml)
- (7) ou
- (8) aucune dilution

#### CALCULS

Méthode ordinaire (volume final: 250 ml)

Déterminer les facteurs d'absorbance (absorbance par mg) de chaque solution étalon analysée en employant ce mode opératoire s'ils concordent entre eux et avec la courbe d'étalonnage, prendre leur moyenne. Ainsi

$$\% \text{ de } U_3O_8 = \frac{\text{absorbance de l'échantillon}}{\text{facteur d'absorbance}} \times \frac{1}{1000}$$

$$\times \frac{\text{volume de la première dilution} \times 100}{\text{partie aliquote prélevée} \quad \text{masse d'échantillon(g)}}$$

$$\text{g de } U_3O_8 / l = \frac{\text{absorbance de l'échantillon} \times 1}{\text{facteur d'absorbance} \quad 1000}$$

$$\times \frac{\text{volume de la première dilution} \times 1000}{\text{partie aliquote prélevée} \quad \text{volume d'échantillon}}$$

(où  $\frac{1}{1000}$  permet de transformer les mg en g)

① Table 1  
② Dilution Table, Regular Method, Solids

③ Range %	④ Take gm	⑤ Dilute to ml	⑥ Take Aliquot ml
1-2.5	⑦ 1 or 5	25	⑧ complete solution 5
2.5-5.0	⑦ 0.5 or 5	50	⑧ complete solution 5
5-10	1	25	5
10-20	1	50	5
20-50	1	100	5

① Table 2  
② Dilution Table, Regular Method, Solutions

③ Range gm/l	④ Take ml	⑤ Dilute to ml	⑥ Take Aliquot ml
1-2.5	10	⑧ do not --	dilute
2.5-5.0	5	⑧ do not --	dilute
5-10	⑦ 10 or 25	25 50	5 5
10-20	⑦ 5 or 10	25 50	5 5
20-50	⑦ 5 or 10	50 100	5 5

### CALCULATIONS

Regular Procedure (250 ml final volume)

Determine absorbance factors (absorbance per mg) for each of the standards carried through the procedure, and if these are reasonably consonant and in agreement with the standard curve, average them. Then

$$\Rightarrow \% \text{U}_3\text{O}_8 = \frac{\text{absorbance of sample}}{\text{absorbance factor}} \times \frac{1}{1000} \times \frac{\text{1st dil'n}}{\text{aliq. taken}} \times \frac{100}{\text{sample wt. (gm)}}$$

$$\Rightarrow \text{gm/l U}_3\text{O}_8 = \frac{\text{absorbance of sample}}{\text{absorbance factor}} \times \frac{1}{1000} \times \frac{\text{1st dil'n}}{\text{aliq. taken}} \times \frac{1000}{\text{sample vol.}}$$

(where  $\frac{1}{1000}$  is used to convert mg to grams)

#### Example

Three precipitates are to be analysed for uranium by the regular ethyl acetate-colorimetric procedure.  $\text{U}_3\text{O}_8$  estimations are: sample (a) 15%; sample (b) 40%; sample (c) 70%.

Sample weights — sample A. 5.0 gm  
sample B 3.0 gm  
sample C 2.0 gm

*Exemple*

On veut doser l'uranium de trois précipités par extraction par l'acétate d'éthyle suivie d'un dosage colorimétrique. Les concentrations approximatives de  $U_3O_8$  sont de: échantillon (a) 15 %; échantillon (b) 40 %; échantillon (c), 70 %.

Masses d'échantillon - échantillon A	5.0 g
échantillon B	3.0 g
échantillon C	2.0 g

- 15 -
- (1) Tableau 3
  - (2) Dilutions (échantillons destinés à l'analyse par un arbitre)
  - (3) Méthode de grande précision (colorimétrie différentielle)
  - (4) gramme de  $U_3O_8$ \*
  - (5) Diluer à (ml)<sup>8</sup>
  - (6) Partie aliquote à prélever (ml)
  - (7) Masse de  $U_3O_8$  correspondante (mg)
  - (8) \*Teneur, % X masse d'échantillon (g)
  - (9)\*\*Fioles jaugées, Giles
  - (10)† Amener à environ 5 ml par évaporation dans un petit bécher, laver puis verser dans une ampoule à décantier.

Après la dissolution de l'échantillon, on dilue toutes les solutions à 250 ml. Le but de cette opération étant de préparer une solution à 10-30 mg de  $U_3O_8$  par 250 ml de volume final destiné au dosage colorimétrique, les parties aliquotes seront choisies comme suit:

$$\begin{aligned} \text{ÉCHANTILLON A} &= \frac{12}{100} \times 5000 \text{ mg} = 600 \text{ mg de } U_3O_8 \\ &\text{dans 250 ml, donc 10 ml renferme-} \\ &\text{ront 24 mg de } U_3O_8. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ÉCHANTILLON B} &= \frac{40}{100} \times 3000 \text{ mg} = 1200 \text{ mg de } U_3O_8 \\ &\text{dans 250 ml, donc 5 ml renfermeront} \\ &\text{24 mg de } U_3O_8. \end{aligned}$$

① Table 3  
 ② Dilutions for Umpire Samples  
 ③ High Precision (Differential Colorimetric) Method

④ gm U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> *	⑤ Dilute to ml	⑥ Take aliquot ml	⑦ Gives mg
2.5	200	10	125
3.0	200	10	150
3.5	250	10	140
4.0	250	10	160
4.5	500	15†	135
5.0	500	15†	150
5.5	500	10	110
6.0	500	10	120
6.5	500	10	130
7.0	500	10	140
7.5	550**	10	135
8.0	550**	10	145
8.5	1000	15†	128
9.0	1000	15†	135
9.5	1000	15†	141
10.0	1000	15†	147
10.5	1100**	15†	144
11.0	1100**	15†	150

⑧ \* Grade, % × weight of sample, grams.

⑨ \*\* Available in Giles volumetric flasks.

⑩ † Evaporate to approx. 5 ml in a small beaker and wash into separatory funnel.

After dissolution of the sample, all sample solutions are made up to 250 ml. As the aim is to work with 10-30 mg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> per 250 ml final volume for colorimetric reading, the aliquots are chosen in the following manner:

→ SAMPLE A  $\frac{12}{100} \times 5000 \text{ mg} = 600 \text{ mg U}_3\text{O}_8$  in 250 ml, therefore a 10-ml aliquot would contain 24 mg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

→ SAMPLE B  $\frac{40}{100} \times 3000 \text{ mg} = 1200 \text{ mg U}_3\text{O}_8$  in 250 ml, therefore a 5-ml aliquot would contain 24 mg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

→ SAMPLE C  $\frac{70}{100} \times 2000 \text{ mg} = 1400 \text{ mg U}_3\text{O}_8$  in 250 ml, therefore a 5-ml aliquot would contain 28 mg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Three standards are chosen so that 5-ml aliquots contain respectively 20 mg, 25 mg and 30 mg U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

If absorbance readings of the three standards are respectively 0.420, 0.528 and 0.626, factors are calculated as follows:

→  $\frac{0.420}{20} = 0.0210, \frac{0.528}{25} = 0.0211, \frac{0.626}{30} = 0.0209$ , average factor = 0.0210

ECHANTILLON C =  $\frac{70}{100} \times 2000\text{mg} = 1400 \text{ mg de } \text{U}_3\text{O}_8$   
dans 250 ml, donc 5 ml renferme-  
ront 28 mg de  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

On utilise 5 ml de solution étalon renfermant respectivement 20 mg, 25 mg et 30 mg de  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Si les absorbances des trois solutions étalons sont respectivement de 0.420, 0.528 et de 0.626, les facteurs d'absorbance seront donc de:

$$\frac{0.420}{20} = 0.0210, \quad \frac{0.528}{25} = 0.0211, \quad \frac{0.626}{30} = 0.0209, \quad \text{moyenne} = 0.0210$$

Si les absorbances des échantillons A, B et C sont respectivement de 0.480, 0.535 et 0.600, les concentrations de  $U_3O_8$  (en %) seront calculées comme suit:

$$(A) \frac{0.480}{0.0210} \times \frac{100}{5.0} \times \frac{250}{10} \times \frac{1}{1000} = 11.4 \% \text{ de } U_3O_8$$

$$(B) \frac{0.535}{0.0210} \times \frac{100}{3.0} \times \frac{250}{5} \times \frac{1}{1000} = 42.5 \% \text{ de } U_3O_8$$

$$(C) \frac{0.600}{0.0210} \times \frac{100}{2.0} \times \frac{250}{5} \times \frac{1}{1000} = 71.4 \% \text{ de } U_3O_8$$

Méthode de grande précision (colorimétrie différentielle)

Nombre de mg de  $U_3O_8$  dans la partie aliquote d'échantillon

$$\text{prélevée (C)} = \frac{(C_d - B_d) A - B}{(A_d - B_d)} + B$$

où A = nombre de mg de  $U_3O_8$  dans l'étalon de plus forte concentration

B = nombre de mg de  $U_3O_8$  dans l'étalon de plus faible concentration

C = nombre de mg de  $U_3O_8$  dans l'échantillon

et

$A_d$  = absorbance de A corrigée

$B_d$  = absorbance de B corrigée

$C_d$  = absorbance de C corrigée

où A et B sont les solutions étalons dont les absorbances encadrent de plus près celle de l'échantillon (A correspondant à la valeur supérieure)

ainsi

$$\% \text{ de } U_3O_8 = \frac{\text{mg de } U_3O_8}{1000} \times \frac{\text{volume final}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

$$\text{g de } U_3O_8/1 = \frac{\text{mg de } U_3O_8}{1000} \times \frac{\text{volume final}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{1000}{\text{volume d'échantillon}}$$

*Exemple*

On veut doser l'uranium d'un précipité en l'extrayant d'abord par l'acétate d'éthyle puis en effectuant un dosage final par colorimétrie différentielle. La concentration approximative de  $U_3O_8$  est de 75 % et les masses d'échantillon (en double)  $D = 4.9000$  g,  $D_1 = 4.6100$  g. Après la dissolution de l'échantillon, on dilue la solution échantillon à 250 ml et on prélève des parties aliquotes appropriées comme précédemment. Le but de cette opération est de préparer des solutions à 100-150 mg de  $U_3O_8$  par 250 ml de solution finale destinée au dosage colorimétrique.

ÉCHANTILLON D:  $\frac{75}{100} \times 4900$  mg = 3675 mg de  $U_3O_8$  dans 250 ml,  
ainsi 10 ml renfermeront 147 mg de  $U_3O_8$

ÉCHANTILLON  $D_1$ :  $\frac{75}{100} \times 4610$  mg = 3458 mg de  $U_3O_8$  dans 250 ml,  
donc 10 ml renfermeront 138 mg de  $U_3O_8$ .

On choisit 10 ml de quatre solutions étalons renfermant respectivement 110 mg, 130 mg, 140 mg et 150 mg de  $U_3O_8$ .

En supposant que les absorbances corrigées des échantillons et des étalons sont les suivantes:

Solution étalon à 110 mg de  $U_3O_8$  — toutes les autres absorbances sont mesurées en employant cet étalon comme référence.

- 17

Solution étalon à 130 mg de $U_3O_8$	— 0.256
Solution étalon à 140 mg de $U_3O_8$	— 0.380
Solution étalon à 150 mg de $U_3O_8$	— 0.502
Échantillon D	— 0.460
Échantillon $D_1$	— 0.350

On calcule alors la teneur des échantillons D et  $D_1$  de la façon suivante: l'absorbance de l'échantillon D ( $A$  de l'échantillon D) tombe entre les absorbances des solutions étalons à 140 et à 150 mg de  $U_3O_8$ , le % de  $U_3O_8$  sera donc de

$$\left[ \left( \frac{A (\text{échantillon D}) - A (\text{étalon à 140 mg})}{A (\text{étalon à 150 mg}) - A (\text{étalon à 140 mg})} \times 10 \right) + 140 \right] \times$$

$$\frac{100}{4.90} \times \frac{250}{10} \times \frac{1}{1000} = \% \text{ de } U_3O_8$$

$$\left[ \left( \frac{0.080}{0.122} \times 10 \right) - 140 \right] \times \frac{100}{4.90} \times \frac{250}{10} \times \frac{1}{1000} = 74.77 \% \text{ de } U_3O_8$$

L'absorbance de l'échantillon D<sub>1</sub> (A de l'échantillon D<sub>1</sub>) se situe entre les absorbances des étalons à 130 mg et à 140 mg de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ainsi le % de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sera de

$$\left[ \left( \frac{A \text{ (échantillon D}_1\text{)} - A \text{ (étalon à 130 mg)}}{A \text{ (étalon à 140 mg)} - A \text{ (étalon à 130 mg)}} \times 10 \right) - 130 \right] \times \frac{100}{4.61} \times \frac{250}{10} \times \frac{1}{1000} = \% \text{ de } U_3O_8$$

$$\left[ \left( \frac{0.094}{0.124} \times 10 \right) - 130 \right] \times \frac{100}{4.61} \times \frac{250}{10} \times \frac{1}{1000} = 74.61 \% \text{ de } U_3O_8$$

Si après le développement de la couleur, on s'aperçoit que les résultats obtenus avec les échantillons sont plus faibles que la limite inférieure de cette méthode, la solution échantillon (déjà diluée) accompagnée des données pertinentes sur la masse ou le volume d'échantillon initial et sur le degré de dilution utilisé seront envoyées à la section de fluorimétrie et l'analyse complétée par fluorophotométrie (Méthode U-1).

Si une détermination de l'humidité est nécessaire, enregistrer le résultat en même temps que la teneur en U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Instructions particulières pour les analyses d'arbitrage

#### *Enregistrement des résultats*

Les deux échantillons (ou parties aliquotes) employés pour l'arbitrage doivent donner des résultats qui concordent entre eux à 0.6 % de la quantité présente (par exemple 74.8 % et 75.3 %). Si la différence est supérieure, il faut analyser de la même façon deux autres parties aliquotes. Si trois des quatre résultats concordent maintenant à 0.8 %, calculer et noter leur moyenne uniquement pour la comparer au résultat de l'autre méthode d'arbitrage (U-5).

Si les résultats des deux méthodes concordent à 0.6 % du résultat moyen, enregistrer ce résultat.

Si la différence est supérieure, analyser chacune des solutions échantillons en employant la méthode différente de celle qui aura été employée le première fois. Si les différences subsistent, le troisième échantillon sera pesé, dissous et une partie aliquote dosée en double par les deux méthodes.

### Détails des opérations

1) Les échantillons doivent être complètement dissous (on peut accepter une faible quantité de résidu blanc).

2) Au moins une fois toutes les deux semaines (ou une fois tous les dix échantillons, selon le cas qui se présente plus fréquemment), analyser la solution étalon d'uranium utilisée dans la méthode U-5. Enregistrer la valeur obtenue et la valeur spécifiée.

3) Au moins une fois toutes les deux semaines, (ou une fois tous les dix échantillons, selon le cas qui se présente plus fréquemment) analyser en utilisant la méthode U-5 les solutions étalons d'uranium employées dans la présente méthode. Enregistrer la valeur obtenue et la valeur spécifiée.

4) Chaque fois, jeter toutes les anciennes solutions étalons et en préparer de nouvelles (approvisionnement pour un mois environ).

### Références

1. Guest, R.J., and Zimmerman, J.B.: Mines Br., Ottawa, Technical Paper No. 8, 1954.
2. McKay, H.A.C., and Mathieson, A.R.: Trans. Faraday Soc. 47, 428, 1951.
3. Glueckauf, E., McKay, H.A.C., and Mathieson, A.R.: *ibid*, 47, 437, 1951.
4. Gardner, A.E., McKay, H.A.C., and Warren, D.T.: *ibid* 48, 997, 1952.
5. Gardner, A.W., and McKay, H.A.C.: *ibid*, 48, 1099, 1952.
6. McKay H.A.C.: *ibid*, 48, 1103, 1952.
7. Jenkins, I. L., and McKay, H.A.C. *ibid*, 50, 107-119, 1954.
8. Glasstone, S.: Text book of Physical Chemistry, pp. 735 ff., 2nd ed. 1946, New York, D. Van Nostrand Co., Inc.
9. Feinstein, H.I., U.S. Geol. Surv., Report T.E.I. 555, Sept. 1955.
10. Grimaldi, F.S.: and Levine, Harry: U.S. Geol. Surv, Bull 1006, 43-48, 1954.
11. Zimmerman, J.B., and Guest, R.J.: Mines Br., Ottawa, Radioactivity Div., Topical Report TR-96/52, 1952.
12. Rodden, C.J. Ed.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1950
13. Rasin-Streden, R.: Anal. Chim. Acta 4, 94, 1950.
14. Goldbeck, C. G., Petretic, G. A., Minthorn, M., and Rodden, C.J.: USAEC, Report A 1045. (n.d.)
15. Hiskey, C.F. Anal. Chem. 21, 1440-6, 1049.
16. Hiskey, C.F. Rabinowitz, J., and Young, I.G.: Anal. Chem., 22 1464-70, 1950

17. Milner, G.W. C., and Smales, A.A.: Analyst, 79, 414-24, 1954.
18. Bacon, A., and Milner, G. W.C.: Analyst, 81, 456-69, 1956.
19. Susano, C.D., Menis, O., and Talbott, C.K.: Anal. Chem., 28, 1072, 1956.
20. Neal, W. T. L.: Analyst, 79, 403-13, 1954.
21. Peffer, E.L., and Mulligan, G.C.: Corci;ar C434. National Bureau Stand., Washington, D.C.
22. Muehlberg, W.L.: Ind. End. Chem, 17, 690-1, 1925

Dosage de l'uranium dans les concentrés:  
Extraction par le cupferron et réduction par le sulfate  
titaneux

Méthode U-5

---

PORTÉE

Il s'agit d'une méthode d'arbitrage qui sert principalement à déterminer avec précision la teneur en uranium des produits et des minerais riches. Les analyses courantes des matériaux riches peuvent être effectuées par les méthodes à l'acétate d'éthyle (1) ou au thiocyanate (2).

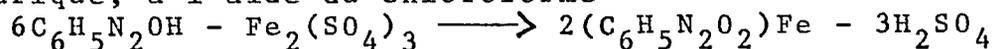
DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux échantillons renfermant plus de 5 % de  $U_3O_8$ .

PRINCIPE

Le mode opératoire décrit ici a été élaboré à partir des travaux de Wahlberg et coll. (3), modifiés par Guest (4).

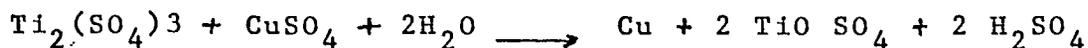
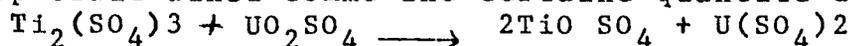
L'échantillon est dissout, dans des acides puis repris pour former une solution à 10 % d'acide sulfurique. Les principaux éléments qui créent des interférences au cours du titrage subséquent (le fer et le vanadium) sont extraits sous forme de cupferrates de la solution à 10 % d'acide sulfurique, à l'aide du chloroforme



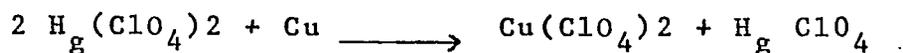
Cette opération doit avoir lieu à basse température, puisque le cupferron se décompose (en nitrosobenzène) s'il est chauffé, particulièrement en présence d'acides. L'acide nitrique et d'autres oxydants décomposent le réactif et doivent être absents (5,6).

On élimine l'excès de cupferron qui crée des interférences durant le titrage, et l'uranium est de nouveau repris dans de l'acide sulfurique. On emploie le sulfate de cuivre comme indicateur, et l'uranium est réduit par du sulfate titaneux en solution dans l'acide sulfurique. Le sulfate cuivrique est réduit après la transformation de tout l'uranium en uranium tétravalent. Il ne se produit aucune réduction de l'uranium à l'état trivalent: l'excès de sulfate titaneux sert complètement à réduire le cuivre cuivrique en métal. Si le milieu renferme du fer, il sera réduit avant l'uranium. Le fait que l'ion cuivrique soit réduit en métal est une particularité du milieu sulfaté. (Les ions cuivreux formés se

décomposent pour donner des ions cuivriques et le métal) (7). Pour cette raison, le milieu doit être strictement exempt de chlorure, car dans le cas contraire l'ion cuivreux formé serait titré par le bichromate (8) avant l'uranium et compterait ainsi comme une certaine quantité d'uranium.



On utilise du perchlorate mercurique pour dissoudre l'excès de cuivre métallique; on obtient une solution claire qui sera titrée.

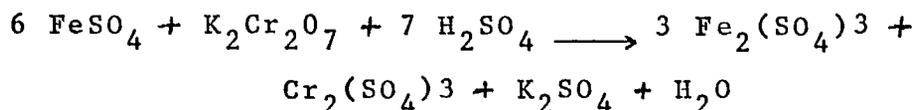


Le perchlorate mercurique formé n'est pas oxydé par le fer ferrique ou par le bichromate (9).

Une fois l'uranium réduit et l'excès de cuivre dissous de nouveau et oxydé, on ajoute un excès de sulfate ferrique. L'ion uraneux réduit stoechiométriquement le fer ferrique en fer ferreux.



On procède ainsi en raison de la lenteur du titrage direct bichromate-ion uraneux (10). Le fer ferreux formé est alors titré par une solution étalon de bichromate de potassium en présence de diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur.



On ajoute de l'acide phosphorique pour transformer le fer ferrique en complexe, réduisant ainsi sa couleur (11) et abaissant par le même fait le potentiel d'oxydation du couple fer ferrique - fer ferreux pour que l'oxydation soit complète avant que l'indicateur ne soit oxydé (12).

On détermine l'équivalent en uranium de la solution de bichromate de potassium en titrant une solution étalon d'uranium analysée tout comme les échantillons. On l'utilise au lieu de la normalité du bichromate, car on a observé (13, 14) que l'équivalent en uranium est une fonction du volume titré.

## APPAREILLAGE

Mélangeur Fisher-Kendall:

Balance analytique:

Plaque chauffante, oscillante: semblable au modèle du n° 11-492 du catalogue Fisher ou au Lowe Custom Model (Western Colorado Electric Co.)

Béchers, Pyrex, Griffin  
forme basse: 400 ml

Erlenmeyers, Pyrex,  
large ouverture: 500 ml

Évaporateurs de solution,  
Fisher-Moroney  
anti-soubresaut: Fisher n° 2-542, 400 ml

Ampoules à décantier Squibb, forme poire, 300 ml.  
(Il est préférable d'utiliser les ampoules avec robinets en Téflon)

Bain réfrigérant: Pouvant atteindre une température d'environ 5 °C.  
Un bain de 14" x 28" x 12" de profondeur pourra contenir 10 ampoules à décantier et les solutions de chloroforme et de cupferron.

Support pour ampoules à décantier:

Fioles jaugées, réétalonnées,  
avec bouchons  $\text{E}$  : Kimble 28017, 200, 250 et 500 ml

Fioles jaugées, Giles, avec  
bouchons  $\text{E}$ : Kimble 28070, 500-550 et 1000-1100.

Pipettes, réétalonnées: Kimble 37010, 10 ml 15 ml, 20 ml et 25 ml.

Burette, 25 ml. Pour addition du sulfate titaneux.

Cylindres gradués,  
employés en pharmacie: 10 et 25 ml.

Burette de précision,  
MCA n° 3, réétalonnée: Kimble 17097, 100 ml avec boule  
de 50 ml à sa partie supérieure.

Burettes automatiques,  
(distributrices  
d'acide): Capacité de 100 ml, avec bouchon  
vissé s'adaptant aux flacons  
d'acide (winchesters) ordinaires.

Lunettes de protection:

Gants en caoutchouc:

Pincés à fioles:

Pincés à béchers

Brûleur Méker:

#### REACTIFS

Acide nitrique concentré: chimiquement pur

Acide nitrique, 1:1 (v/v): Ajouter un litre d'acide nitri-  
que concentré à 1 litre d'eau  
dans un bécher de 4000 ml, en  
agitant continuellement.

Attention: Porter des lunettes  
de protection et des gants en  
caoutchouc.

Acide sulfurique,  
1:1 (v/v):

Préparer dans un bécher de 4  
litres en ajoutant 1 litre  
d'acide sulfurique concentré,  
chimiquement pur, à 1 litre  
d'eau en petites quantités, tout  
en agitant; refroidir selon les  
besoins.

Attention: Porter des lunettes  
de protection et des gants en  
caoutchouc.

Peroxyde d'hydrogène  
à 30 %:

Après refroidissement, diluer  
à 2 litres avec de l'eau.

chimiquement pur

Solution de cupferron à  
8 %:

Dans de l'eau distillée, dis-  
soudre 40 g de cupferron,  
qualité réactif, diluer à  
500 ml et filtrer si nécessaire.  
Conserver au réfrigérateur dans  
un flacon foncé et refroidir  
à 5 °C avant usage. Préparer  
une nouvelle solution toutes  
les semaines.

Chloroforme, qualité  
réactif:

Refroidir à 5 °C avant usage.

Solution saturée de  
permanganate de  
potassium:

Environ 7 % dans l'eau.

Solution diluée de  
permanganate de  
potassium:

1 partie de solution saturée  
diluée dans 1 partie d'eau.

Solution de sulfate de  
cuivre à 5 %:

Dissoudre 25 g du  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
dans de l'eau et diluer à  
500 ml.

Solution de sulfate  
titaneux à 10 %:

Préparer de préférence avec un  
produit renfermant moins de  
0.02 % de fer (par rapport à  
la quantité de titane).

Placer environ 5 g d'hydrure de  
titane (Métal Hydrides Incorpo-  
rated, Beverly Mass., Grade E)  
dans un bēcher sec de 50 ml et  
couvrir d'un verre de montre  
sec. Prēlever 200 ml d'acide  
sulfurique à 15 % (p/v) dans  
un bēcher de 400 ml. En mēme

temps, préparer une réserve d'environ 200 ml d'eau distillée bouillante. Porter à l'ébullition sur une plaque chauffante oscillante, et verser l'hydrure de titane par portions de 0.5 g pendant environ  $\frac{1}{2}$  heure.

(Remarque: Éviter toute flamme nue, car il se dégage de l'hydrogène). Une fois toutes les dix minutes environ, éloigner le bēcher de la plaque chauffante, laisser se dégager le gaz et amener de nouveau la solution à 200 ml avec de l'eau distillée bouillante. Une fois l'hydrure de titane ajouté et la réaction terminée en apparence, laisser refroidir la solution et décanter dans un flacon propre. Fermer à l'aide d'un bouchon muni d'un orifice d'échappement. Cette solution peut servir tant qu'on en utilise moins de 10 ml pour réduire 300 mg de  $U_3O_8$ ; s'il en faut une plus grande quantité, préparer une nouvelle solution.

4 - Solution de sulfate titaneux (autres préparations possibles):

- a) Placer environ 5 g de poudre ou d'éponge de titane métallique, à 99.5 % pur, dans environ 25 ml d'eau distillée dans un bēcher de 400 ml et graduellement, tout en chauffant, verser suffisamment d'acide fluorhydrique pour dissoudre le métal. Ajouter environ 80 ml d'acide sulfurique 1:1 et évaporer avec soin jusqu'à un faible volume, puis évaporer aux fumées

épaisses d'acide sulfurique, en utilisant une plaque chauffante oscillante et un évaporateur Moroney. Diluer la solution à 200 ml environ, en maintenant la concentration d'acide sulfurique à 15-20 %.

- b) Dissoudre 10 g de sulfate de titanyle ( $TiOSO_4$ ) dans environ 50 ml d'acide sulfurique 1:1 dans un bécher de 400 ml, en y ajoutant de petits volumes de peroxyde d'hydrogène à 30 % jusqu'à dissolution complète. Diluer à 100 ml, porter à l'ébullition, refroidir et faire passer à travers une colonne réductrice de Jones renfermant du zinc amalgamé à 1 % de mercure. Amener le volume à 200 ml et la concentration d'acide sulfurique à environ 15 %.

Solution de perchlorate  
mercurique à 8 %:

Mélanger 25 ml d'acide nitrique et 10 ml d'acide perchlorique à 40 g de nitrate mercurique dans un bécher de 250 ml. Placer sur une plaque chauffante et sous une hotte spéciale pour acide perchlorique et évaporer jusqu'à l'apparition des fumées épaisses d'acide perchlorique. Refroidir, rincer les parois du bécher et de nouveau évaporer aux fumées d'acide perchlorique et finalement évaporer à siccité. Reprendre le sel dans de l'eau distillée et suffisamment d'acide perchlorique pour que la dissolution soit complète. Diluer à 500 ml.

Solution de sulfate  
ferrique à 20 %:

Dissoudre 200 g de sulfate ferrique dans 20 ml d'acide sulfurique 1:1 (v/v) et suffisamment d'eau pour que la dissolution soit complète. Diluer à 1000 ml.

Solution d'acide  
phosphorique-acide  
sulfurique:

Mélanger 74 ml d'acide orthophosphorique (85 %) à 26 ml d'acide sulfurique concentré.

Solution de diphénylamine  
sulfonate de sodium:

Prélever 0.32 g de diphénylamine sulfonate de baryum et placer dans un bécher de 250 ml contenant 90 ml d'eau. Laisser reposer pendant au moins 2 heures, puis filtrer à travers un papier-filtre Whatman n° 42 en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml, et finalement diluer au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Solution étalon  
d'uranium:

Placer environ 13 g d'oxyde d'uranium étalon dans un flacon à dessécher, à large ouverture, convenablement taré. Laisser dans un four à 105 °C pendant 24 heures, refroidir dans un dessiccateur, boucher et peser. Verser complètement le contenu du pèse-substance dans un bécher de 400 ml, et rincer les parois avec 50 ml d'acide nitrique 1:1 (v/v). Tiédir pour dissoudre. Ajouter 100 ml d'acide sulfurique 1:1 (v/v), placer le bécher dans un évaporateur Moroney sur une plaque chauffante oscillante et évaporer aux fumées épaisses. Refroidir, diluer avec précaution dans environ 100 ml d'eau et refroidir de nouveau. Verser

complètement le contenu du bécher dans une fiole jaugée de 1 litre. Remplir la fiole d'eau tout près du trait de jauge. Bien agiter, laisser refroidir jusqu'à la température normale (20 °C) dans un bain thermostatique et diluer exactement au trait de jauge avec de l'eau distillée conservée dans le bain.

Une autre possibilité serait de dissoudre l'oxyde d'uranium directement dans de l'acide sulfurique 1:1 (v/v) en ajoutant selon les besoins plusieurs gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % à la solution chaude, puis en évaporant la solution jusqu'à l'apparition de fumées pour éliminer l'excès de peroxyde d'hydrogène.

Oxyde d'uranium étalon:

MSST (fourni par le New Brunswick Laboratory) ou le Temporary Standard No. 1, Raffinerie de Port Hope, Eldorado Mining and Refining Ltd.

En général, aucun de ces produits n'est offert dans le commerce. S'ils ne sont pas disponibles, on peut utiliser sans étalonnage un étalon primaire de bichromate de potassium.

On peut également mettre de côté un concentré d'uranium comme étalon secondaire, de concentration bien connue, semblable au concentré à analyser; une portion sera dosée en même temps que chaque lot d'échantillons pour vérifier le degré d'extraction.

Solution étalon de  
bichromate de potas-  
sium (0.025 N):

Broyer en une fine poudre du bichromate de potassium cristallin (qualité étalon primaire). Sécher dans un four à 150 °C. Prélever 1.2259 g de sel séché par litre de volume final et dissoudre dans de l'eau distillée renfermant 50 ml d'acide sulfurique concentré par litre de volume final. Transvaser dans une fiole jaugée de dimension appropriée et ajouter de l'eau tout près du trait de jauge. Bien agiter, placer la fiole dans un bain thermostatique à la température normale (20 °C) et diluer au trait de jauge avec de l'eau à cette température. Etalonner la solution à l'aide de l'étalon d'uranium.

*Étalonnage de la solution de bichromate de potassium*

(Remarque: Faire un essai à blanc en suivant la méthode décrite à la fin de la présente section)

Dans un erlenmeyer de 500 ml, pipetter 15, 20 et 25 ml (195, 260 et 325 mg de  $U_3O_8$ ) de la solution étalon d'uranium (à 20 °C, à l'aide de pipettes Normax). Ajouter 20 ml d'acide sulfurique 1:1 (v/v) et évaporer aux fumées sur la plaque chauffante. Refroidir, rincer les parois avec de l'eau distillée et ajouter 15 gouttes de solution saturée de permanganate de potassium. Évaporer de nouveau aux fumées sur la plaque chauffante puis au-dessus d'un brûleur jusqu'à ce que les fumées épaisses n'apparaissent que dans le col de la fiole. Laisser refroidir, verser 20 ml d'acide sulfurique 1:1 et diluer à 40 ml avec de l'eau distillée. Ajouter une ou deux gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % et porter à l'ébullition pour que la dissolution soit complète. Refroidir, ajouter 2 ml de sulfate de cuivre à 5 %. À l'aide d'une burette de 25 ml, ajouter du sulfate titané jusqu'à l'apparition d'une légère coloration foncée persistante due à la précipitation du cuivre métallique. Ajouter un excès de sulfate titané correspondant à environ 20 % du volume initial (par exemple pour 5 ml, ajouter 1 ml en excès. Remuer

continuellement la solution durant cette opération. (S'il faut utiliser plus de 10 ml de solution de sulfate titaneux, préparer une nouvelle solution). Par étapes successives, et sans perte de temps inutile, ajouter 10 ml de perchlorate mercurique à 8 %, 15 ml de sulfate ferrique à 20 % et 15 ml d'une solution d'acide sulfurique-acide phosphorique. Après l'addition de chaque réactif, rincer les parois de la fiole et bien mélanger. Diluer la solution à environ 250 ml avec de l'eau distillée et ajouter 5 gouttes de diphénylamine-sulfonate. Titrer avec la solution étalon de bichromate: le point d'équivalence est atteint lorsque l'addition d'une goutte de bichromate ne modifie plus la coloration violette de la solution. Le volume de titrant employé pour le blanc soumis aux diverses opérations, est soustrait du volume utilisé pour l'étalon.

#### Essai à blanc:

Verser 20 ml d'acide sulfurique 1:1 dans un erlenmeyer de 500 ml, et diluer à 40 ml avec de l'eau distillée. Ajouter 2 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 %, (en quantité suffisante pour réduire tout le sulfate titaneux rajouté, sauf 1 ml environ), mais éviter de faire bouillir. Ajouter 2 ml d'une solution de sulfate de cuivre à 5 %. Verser une quantité de sulfate titaneux égale en moyenne au volume utilisé avec les échantillons (excès compris). Remuer continuellement la solution durant cette étape. Poursuivre le reste de l'opération tout comme pour les échantillons et soustraire le volume ainsi obtenu du volume de titrant employé pour les échantillons.

L'équivalent en uranium de la solution de bichromate est donné par:

$$\begin{aligned} & \text{équivalent (nombre de ml de } K_2Cr_2O_7 \text{ 0.025 N par mg} \\ & \text{de } U_3O_8) \\ & = \frac{\text{volume de bichromate utilisé pour} \\ & \quad \text{le titrage de l'étalon} - \text{volume de} \\ & \quad \text{bichromate utilisé pour le blanc}}{\text{nombre de mg de } U_3O_8 \text{ dans la partie} \\ & \quad \text{aliquote prélevée}} \end{aligned}$$

#### 6 - MODE OPÉRATOIRE

1. Traitement avant analyse pour les échantillons autres que ceux de Port Hope servant à l'arbitrage

a) *Analyse préalable*

Examiner attentivement l'échantillon pour s'assurer qu'il a été convenablement broyé. S'il renferme apparemment une quantité appréciable de particules de granulométrie de +100 mailles, il doit être retourné à la section de préparation pour être pulvérisé. Noter également s'il renferme des substances étrangères.

b) *Mélange: Utilisation du mélangeur Kendall*

Mélanger l'échantillon pendant 30 minutes à l'aide d'un mélangeur Kendall, l'enlever et l'agiter deux ou trois fois dans cet intervalle. Utiliser un flacon à moitié rempli tout au plus (de préférence 7-8 onces d'échantillon dans un flacon de 16 onces). Si le flacon est trop rempli, transvaser complètement son contenu dans un flacon sec bien étiqueté et de dimension appropriée; puis fermer hermétiquement.

2. *Solution échantillon*

a) *Échantillons de Port Hope (analyses d'arbitrage)*

Des échantillons d'environ 10 g chacun sont préparés à Port Hope et sont fournis dans trois fioles en plastique à bouchon à vis complètement scellés par de la cire. Utiliser le contenu d'une seule fiole dans la présente méthode.

Avant de peser l'échantillon, enlever la cire soigneusement et complètement à l'aide d'un couteau sans toucher au bouchon. Enlever toutes les particules libres, bien essuyer avec un chamois et sur une balance analytique, peser soigneusement la fiole, bouchon et contenu compris. Enlever le bouchon avec précaution, et transvaser soigneusement l'échantillon dans un bécher de 400 ml en évitant de former de la poussière et de transvaser les particules libres de cire.

Une nouvelle fois, peser immédiatement la fiole et son bouchon en évitant des manipulations inutiles. (Noter qu'il n'est pas nécessaire de transvaser la petite quantité de particules qui adhèrent à la fiole). La masse réelle d'échantillon est donnée par la différence entre les masses de la fiole vide et de la fiole remplie.

Imprégner l'échantillon d'un peu d'eau et ajouter 60 ml d'acide nitrique 1:1. Faire bouillir pendant 5 minutes. Refroidir, rincer les parois du bécher et ajouter 50 ml d'acide sulfurique 1:1. Placer le bécher dans un évaporateur Moroney et évaporer aux fumées sur une plaque chauffante oscillante. Refroidir, ajouter avec précaution environ 100 ml d'eau distillée tout en agitant et tiédir jusqu'à la dissolution complète de tous les sels solubles. Si la substance se dissout difficilement, ajouter quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % pour accélérer la dissolution. Verser dans une fiole jaugée de dimension appropriée, selon la teneur du matériau (*voir* Tableau 1), ajouter suffisamment d'acide sulfurique 1:1 pour donner une solution finale à 5 % et diluer au trait de jauge à 20 °C.

b) *Autres concentrés chimiques*

Prélever rapidement un ou deux échantillons dans un pèse-substance taré de 12 ml, à bouchon en verre, en équilibre avec le milieu ambiant après avoir reposé dans la cage de la balance. Il est inutile de perdre du temps à peser exactement la quantité spécifiée; prélever de préférence une masse approximative à l'aide d'une cuillère appropriée. En même temps, prélever des échantillons qui serviront dans l'autre méthode d'arbitrage colorimétrie différentielle modifiée, méthode U-4) ainsi que l'échantillon qui servira à la détermination de l'humidité (modification de la méthode du four, méthode M-1). Boucher immédiatement le flacon d'échantillon et les pèse-substances; peser ces derniers exactement et déterminer par différence la masse d'échantillon prélevée. Peser une quantité (environ 10 g) suffisamment élevée pour être représentative du tout. Transvaser dans un bécher de 400 ml, rincer le flacon avec de l'eau puis avec 60 ml d'acide nitrique 1:1. Poursuivre le reste de la préparation en suivant la méthode décrite au quatrième paragraphe de la section 2(a) (échantillons de Port Hope (analyses d'arbitrage)), et utiliser des degrés de dilution et des parties aliquotes tels que la dernière portion prélevée pour le titrage renferme entre 280 et 350 mg de  $U_3O_8$ .

c) *Échantillons de minerai*

Peser les échantillons tel qu'indiqué au paragraphe précédent. Transvaser le contenu du pèse-substance dans un bécher de 250 ml et rincer ce pèse-substance avec 15 ml d'acide chlorhydrique. Couvrir le bécher et faire bouillir pendant 10 minutes. Refroidir, rincer les parois du bécher et ajouter 15 ml d'acide nitrique, 1 ml d'acide fluorhydrique à 40 % et 15-20 ml d'acide sulfurique 1:1. Placer le bécher dans un évaporateur Moroney et, sur la plaque chauffante oscillante, évaporer jusqu'à l'apparition des fumées d'acide sulfurique. Poursuivre l'analyse en suivant la méthode décrite au quatrième paragraphe de la section 2(a) (échantillons de Port Hope (analyses d'arbitrage)), en choisissant des degrés de dilution et des parties aliquotes tels que la dernière portion renferme entre 280 et 350 ml de  $U_3O_8$ .

3. *Extraction par le cupferron*

Pipetter en double des parties aliquotes renfermant entre 280 et 350 mg de  $U_3O_8$  (voir Tableau 1) dans une ampoule à décanter de 300 ml. En même temps, pipetter des

parties aliquotes de 25 ml d'une solution étalon d'uranium dans des ampoules semblables. Ajouter suffisamment d'acide sulfurique 1:1 pour que la teneur totale corresponde à 10 ml d'acide concentré. Diluer à 100 ml, ajouter du permanganate de potassium dilué jusqu'à l'apparition d'une coloration rose et refroidir à 5 °C.

Verser 30 ml d'une solution de cupferron à 8 % (refroidie à 5 °C) et agiter. Effectuer une extraction par une portion de 40 ml et deux portions de 30 ml de chloroforme froid, ou jusqu'à ce que la couche de chloroforme devienne claire après agitation. Ajouter un autre volume de 30 ml de cupferron à 8 %, agiter et traiter de nouveau avec du chloroforme. Si le précipité formé après l'addition du cupferron est blanc, la séparation est terminée. Si non, répéter l'étape d'extraction jusqu'à ce qu'il ne se produise aucune modification de la couleur du précipité après des additions successives de cupferron.

Après la dernière extraction par le chloroforme, laver la solution échantillon dans un erlenmeyer de 500 ml. Placer une perle de verre dans la fiole et évaporer la solution jusqu'à un volume d'environ 35 ml sur une plaque chauffante oscillante.

Verser 35 ml d'acide nitrique et évaporer jusqu'à l'apparition de fumées d'acide sulfurique sur la plaque chauffante. Refroidir, rincer les parois de la fiole avec de l'eau distillée et ajouter 15 gouttes d'une solution saturée de permanganate de potassium. Évaporer de nouveau aux fumées, et pour terminer faire fumer au-dessus d'un brûleur Méker jusqu'à ce que les fumées épaisses n'apparaissent plus que dans le col de la fiole. Les diverses étapes décrites dans ce paragraphe doivent être répétées jusqu'à l'élimination complète de toute la matière organique.

#### 4. Réduction et titrage

(Remarque: Faire un essai à blanc tel que décrit à la fin de la présente section)

Après refroidissement, amener la solution à une acidité équivalent à environ 20 ml d'acide sulfurique 1:1. Diluer la solution à 40 ml avec de l'eau distillée et ajouter une ou deux gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 %. Porter à l'ébullition pour dissoudre complètement. Refroidir et ajouter 2 ml de sulfate de cuivre à 5 %. À l'aide d'une burette de 25 ml, verser du sulfate titané jusqu'à l'apparition d'une légère coloration foncée persistante due à la précipitation de cuivre métallique. Ajouter un excès de

sulfate titaneux équivalent à environ 20 % du volume initial (pour 5 ml par exemple, ajouter un excès de 1 ml). Tourner continuellement la solution durant cette étape (s'il faut utiliser plus que 10 ml de la solution de sulfate titaneux, en préparer une nouvelle).

Par étapes successives, et sans perte de temps inutile, verser 10 ml d'une solution de perchlorate mercurique à 8 %, 15 ml de sulfate ferrique à 20 % et 15 ml d'une solution acide sulfurique - acide phosphorique. Après l'addition de chaque réactif, rincer les parois de la fiole et agiter soigneusement. Diluer la solution à environ 250 ml et ajouter 5 gouttes d'indicateur diphénylamine-sulfonate. Titrer avec la solution étalon de bichromate: le point d'équivalence est atteint lorsque l'addition d'une goutte de bichromate ne modifie plus la coloration violette de la solution. Le volume de titrant employé pour le blanc soumis à la réduction et au titrage, est soustrait des volumes utilisés pour les échantillons et les étalons.

#### Essai à blanc:

Verser 20 ml d'acide sulfurique 1:1 dans un erlenmeyer de 500 ml et diluer à 40 ml avec de l'eau distillée. Ajouter 2 gouttes de peroxyde d'hydrogène à 30 % (en quantité suffisante pour réduire tout le sulfate titaneux rajouté, sauf 1 ml environ), mais éviter de faire bouillir. Ajouter 2 ml d'une solution de sulfate de cuivre à 5 %. Verser une quantité de sulfate titaneux égale en moyenne au volume utilisé avec les échantillons (excès compris). Agiter continuellement la solution durant cette étape. Poursuivre le reste de l'opération tout comme pour les échantillons et soustraire le volume ainsi obtenu du volume de titrant employé pour les échantillons.

#### CALCULS

$$\% \text{ de } U_3O_8 = \frac{(\text{volume de bichromate utilisé pour le titrage de l'échantillon} - \text{volume de bichromate utilisé pour le blanc})}{\text{équivalent en uranium} \times 1000} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon (g)}} \times \frac{\text{degré de dilution}}{\text{partie aliquote prélevée}}$$

où l'équivalent en uranium est donné par:

$$\text{Nombre de ml de } K_2Cr_2O_7 / \text{mg de } U_3O_8 = \frac{\text{volume de bichromate utilisé pour le titrage de l'étalon} - \text{volume de bichromate utilisé pour le titrage du blanc}}{\text{nombre de Mg de } U_3O_8 \text{ dans l'étalon}}$$

S'il faut déterminer l'humidité, enregistrer le résultat en même temps que la teneur en  $U_3O_8$ .

### Instructions spéciales sur l'analyse d'arbitrage

#### *Enregistrement des résultats*

Les deux parties aliquotes employées pour l'arbitrage doivent concorder entre elles à 0.6 % de la teneur présente (par exemple 74.8 % et 75.3 %). Si la différence est supérieure, il faut analyser deux autres parties aliquotes en les soumettant à l'extraction par le cupferron et au titrage. Si trois des quatre résultats concordent maintenant à 0.8 %, calculer leur moyenne uniquement pour la comparer au résultat obtenu avec la colorimétrie différentielle modifiée, (méthode U-4).

Si les résultats des deux méthodes concordent à 0.6 % de la moyenne, enregistrer cette moyenne. Si la différence est supérieure, on dosera chacune des solutions échantillons en employant la méthode différente de celle qui aura servi à l'analyser la première fois. Si les différences subsistent, le troisième échantillon sera pesé, dissous, et une partie aliquote dosée en double par les deux méthodes.

#### *Détails des opérations*

1. L'échantillon doit être complètement dissous (on peut accepter une faible quantité de résidu blanc).

2. Au moins une fois toutes les deux semaines (ou une fois tous les dix échantillons, selon le cas qui se présente plus fréquemment), analyser toutes les solutions étalons d'uranium utilisées dans la méthode U-4 en employant la méthode U-5. Enregistrer la valeur obtenue et la valeur spécifiée.

3. Au moins une fois toutes les deux semaines (ou une fois tous les dix échantillons, selon le cas qui se présente plus fréquemment), analyser la solution étalon d'uranium utilisée dans la présente méthode en employant la méthode U-4. Enregistrer la valeur obtenue et la valeur spécifiée.

4. Chaque mois, jeter toutes les anciennes solutions étalons et en préparer de nouvelles.

1. Tableau 1
2. Degré de dilution des échantillons servant à l'arbitrage
3. G de  $U_3O_8^*$
4. Diluer à (ml)
5. Partie aliquote prélevée (ml)
6. Masse de  $U_3O_8$  correspondante (mg)
7. \*Teneur approximative de  $U_3O_8$  x masse d'échantillon
8. \*\*Fioles jaugées Giles

1. METHOD U-4
2. METHOD U-3
3. Wahlberg, J.S., Skinner, D.L., and rader, L.F. Jr.:  
Tittsburgh Conference on Analytical Chemistry and  
Applied Spectroscopy, Feb. 1956, Anal Chem., 29,954, 1957.
4. Guest, R.J., and Lalonde, C.R.: Mines Br., Ottawa,  
Radioactivity Division, TR-135/56, Oct. 1, 1956.
5. Rodden C.J.: Analytical Chemistry of Manhattan Project,  
p. 139, New York, McGraw Hill Book Co., 1950
6. Furman, N.H. Mason, W.B., and Pekola, J.S.: Anal. Chem.,  
21.1327 1949.
7. Cundall, J.T.: J. Chem. Soc., 105, 61, 1914
8. Sintl, E., and Schloffer, F.: Z Angew. Chem 41, 956, 1928.
9. Kelly, G.L., Spencer, M.C., Illingworth, C.B., and Gray,  
T.: J, Ind. Eng. Chem., 10, 19 1918.
10. Kolthoff, I M., and Lingane, J.J.: J. Am. Chem. Soc.,  
55,1871, 1933.
11. Knop, J.: J. Am. Chem. Soc., 46,263, 1924.
12. Kolthoff, I.M., and Sandell, E.B.: Text book of  
Quantitative Inorganic Analysis, p. 580.  
New York, The MacMillan Co., 1952, 3rd ed.
13. Rodden, C.J.: U.S.A.E.C., Tech. Inf. Serv. Extension,  
TID 7555,24, 1958.
14. De Sesa. M.A.: ibid, 57, 1958.

3. At least once every two weeks (or once every 10 samples, whichever is oftener) have the standard uranium solution used in this method checked by METHOD U-4. Report the value obtained, and the stated value.

4. Discard all old standard uranium solutions each month, and make up fresh solutions.

① Table 1  
② Dilution for Umpire Samples

③ gm U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> *	④ Dilute to, ml	⑤ Take ml	⑥ Gives, mg U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
2.5	250	25	250
3.0	250	25	300
3.5	250	20	280
4.0	200	15	300
4.5	200	15	340
5.0	250	15	300
5.5	250	15	330
6.0	200	10	300
6.5	200	10	325
7.0	200	10	350
7.5	500	20	300
8.0	500	20	320
8.5	500	20	340
9.0	550**	20	327
9.5	550**	20	345
10.0	500	15	300
10.5	500	15	315
11.0	500	15	330

⑦ \* Estimated U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> assay × weight of sample  
⑧ \*\* Available in Giles volumetric flask

#### References

- METHOD U-4.
- METHOD U-3.
- Wahlberg, J. S., Skinner, D. L., and Rader, L. F. Jr.: Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Feb. 1956, *Anal. Chem.*, 29, 954, 1957.
- Guest, R. J., and Lalonde, C. R.: *Mines Br., Ottawa*, Radioactivity Division, TR-135/56, Oct. 1, 1956.
- Rodden, C. J.: *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, p. 139, New York, McGraw Hill Book Co., 1950.
- Furman, N. H., Mason, W. B., and Pekola, J. S.: *Anal. Chem.*, 21, 1327, 1949.
- Cundall, J. T.: *J. Chem. Soc.*, 105, 61, 1914.
- Zintl, E., and Schloffer, F.: *Z. Angew. Chem.* 41, 956, 1923.
- Kelley, G. L., Spencer, M. G., Illingworth, C. B., and Gray, T.: *J. Ind. Eng. Chem.*, 10, 19, 1918.
- Kolthoff, I. M., and Lingane, J. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1871, 1933.
- Knop, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 263, 1924.
- Kolthoff, I. M., and Sandell, E. B.: *Text book of Quantitative Inorganic Analysis*, p. 580. New York, The MacMillan Co., 1952, 3rd ed.
- Rodden, C. J.: *U.S.A.E.C.*, Tech. Inf. Serv. Extension, TID 7555, 24, 1953.
- De Sesa, M. A.: *ibid*, 57, 1958.

Dosage rapide de l'uranium: colorimétrie au thiocyanate  
après séparation par le cupferron et l'acide chlorhydrique

Méthode U-6

---

PORTÉE

La présente méthode peut remplacer la méthode U-3. Elle est d'un emploi un peu plus facile et devient particulièrement utile avec les échantillons riches en thorium.

DOMAINE D'APPLICATION

Le domaine s'étend de 0.005 à 1.0 % ou g/l, avec des cuves de 1 cm. Pour 2 mg de  $U_3O_8$  (0.100 % de  $U_3O_8$ , échantillon de 2 g) l'intervalle de confiance à 95 % est de  $\pm 0.6$  % de la quantité présente (c'est-à-dire de 0.994 à 0.106 %).

PRINCIPE

Les principaux cations qui créent des interférences dans le dosage de l'uranium par colorimétrie au thiocyanate sont le molybdène, le vanadium, le titane (1), le cobalt, le plomb, le chrome, le nickel et probablement le bismuth (2)(3). On obtient des résultats élevés lorsque, durant le développement de la couleur, la solution finale a une concentration de fer supérieure à 0.2 g/l; il est possible de surmonter cette difficulté en augmentant la quantité de chlorure stanneux utilisée pour la réduction, mais on atteint par la suite un point où cette méthode n'est plus efficace. Le cuivre donne un précipité blanc si la concentration dans la solution finale est supérieure à 1 g/l, et une concentration supérieure à 10 g de Th/l affaiblit la couleur de la solution. Le zirconium crée également de légères interférences (3).

Le cobalt, le plomb, le nickel et le chrome ne sont pas éliminés durant l'extraction par le cupferron. Le cobalt et le plomb créent les plus fortes interférences qu'on peut toutefois éliminer (en diminuant quelque peu la sensibilité du dosage de l'uranium toutefois) en mesurant l'absorbance à 400 m $\mu$ .

Dans la technique donnée, le chrome se volatilise sous forme de chlorure de chromyle (5). Si la concentration de nickel est supérieure à celle de l'uranium, il en sera séparé en précipitant l'uranium à l'aide d'un support en présence d'ammoniaque exempt de carbonate; cette méthode n'est toutefois pas présentée dans le mode opératoire décrit ici.

Dans les solutions préparées à partir des minerais et des solutions employées dans le traitement (autres que le sulfate), le fluosilicate est le seul qui crée des interférences au cours du développement de la couleur du thiocyanate d'uranyle: à une concentration de 0.1 g/l dans le volume final, cet anion entraîne une réduction de 10 % de la couleur (3). On peut l'éliminer au cours de l'évaporation aux fumées en présence d'acide perchlorique qui volatilise l'acide fluosilicique.

Le développement de la couleur du thiocyanate s'effectue normalement dans de l'acide chlorhydrique en raison de l'affaiblissement dû à l'ion sulfate. Un moyen extrêmement pratique d'éliminer de la solution d'acide chlorhydrique les éléments interférents mentionnés précédemment est de les extraire sous forme de cupferrates. Il ne se produit aucune extraction de l'ion uranyle. Le titane, le molybdène, le vanadium (1), le zirconium, le cuivre, l'étain stannique et le fer ferrique sont complètement extraits. Le thorium et le cérium cérique sont extraits presque complètement, tandis que le bismuth, le tungstène et l'antimoine ne le sont qu'en partie (4,5).

#### APPAREILLAGE

Béchers, Griffin, forme basse: 250 ml

Ampoules à décanter, avec  
robinet à clé en Téflon : 125 ml

Pipettes: 1, 2, 5, 25 et 50 ml

Cylindres gradués, employés  
en pharmacie: 10, 35 et 60 ml

Support pour ampoules à  
décanter:

Spectrophotomètre, Beckman DU:

Cuves de spectrophotomètre,  
Corex: 1 cm et 5 cm

#### RÉACTIFS

Acide chlorhydrique, concentré,  
chimiquement pur:

Acide chlorhydrique, à 10 % (v/v):

Acide nitrique concentré:

Acide perchlorique concentré:

Solution saturée

de permanganate de potassium:

environ 7 % dans l'eau.  
Conserver dans un flacon  
compte-gouttes.

Solution de cupferron à 8 %:

Dissoudre 8 g de cupferron  
dans 100 ml d'eau filtrer si  
nécessaire. Préparer une nouvelle  
solution selon les besoins et  
conserver à 5 °C. Elle peut  
être conservée un peu plus long-  
temps dans un flacon en verre foncé.

Chloroforme, qualité réactif:

Refroidir à 5 °C si possible.

Chlorure stanneux à 10 %:

Sur une plaque chauffante, dis-  
soudre 10 g de chlorure stanneux  
dans 10 ml d'acide chlorhydrique  
concentré. Refroidir et diluer à  
10 ml avec de l'eau distillée.  
Préparer une nouvelle solution  
quotidiennement.

Solution de thiocyanate  
d'ammonium à 50 %:

Dissoudre 50 g de thiocyanate  
d'ammonium dans de l'eau distillée,  
filtrer et diluer à 100 ml. Préparer  
une nouvelle solution quotidienne-  
ment ou conserver dans un flacon  
en verre foncé.

U-6

Solution étalon

d'uranium: Dissoudre 0,500 g de  $U_3O_8$  à 99,9 % dans de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique puis évaporer à siccité. Reprendre dans 25 ml d'acide chlorhydrique 1:1, transvaser dans une fiole jaugée de 2 litres et diluer au trait de jauge avec de l'acide chlorhydrique à 10 %: - 1 ml = 0.25 mg de  $U_3O_8$ .

*Tracé de la courbe d'étalonnage spectrophotométrique*

Dans des fioles jaugées de 100 ml, verser des parties aliquotes de solution étalon de 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 et 25.0 ml (pour la courbe obtenue avec des cuves de 1 cm) et des parties aliquotes de 0.5, 1, 2, 3 et 5 ml (pour la courbe obtenue avec des cuves de 5 cm). Diluer à environ 50 ml avec de l'acide chlorhydrique à 10 %, ajouter 2 ml de chlorure stanneux à 10 % et tourner pour mélanger. Ajouter 25 ml de thiocyanate d'ammonium à 50 %, agiter, diluer au trait de jauge avec de l'eau distillée et bien agiter. Déterminer la densité optique à 370 m $\mu$  et à 400 m $\mu$  et tracer des courbes séparées de la densité optique en fonction de la teneur en uranium pour chacune des longueurs d'onde et chacune des cuves employées.

## MODE OPÉRATOIRE

### Préparation de l'échantillon

#### *Échantillons solides*

Peser 1 à 10 g de minéral dans un bécher de 250 ml. Imbibber d'un peu d'eau, ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique, couvrir et laisser macérer sur une plaque chauffante pendant 10 minutes. Ajouter 10 ml d'acide nitrique, couvrir et laisser macérer pendant 5 minutes additionnelles. Évaporer presque à siccité. Refroidir, ajouter 5 ml d'acide nitrique, 15 ml d'acide perchlorique et évaporer aux fumées d'acide perchlorique.

En présence de chrome, ajouter 1 g de chlorure de sodium et faire fondre jusqu'à l'élimination du chlorure. Faire fumer de nouveau et répéter l'opération 2 fois avec des portions de 0.5 g de chlorure de sodium dans environ 15 ml d'acide perchlorique.

Dans les deux cas, évaporer à siccité. Refroidir et laver le résidu avec plusieurs portions de 10 ml d'acide chlorhydrique 1:1 en laissant macérer dans un bain de vapeur. Filtrer dans un bécher de 150 ml et évaporer jusqu'à un volume d'environ 5 ml. Amener à environ 25 ml avec de l'eau.

#### *Échantillon en solution*

En l'absence de chrome et de fluorure, pipetter une partie aliquote de volume appropriée directement dans une ampoule à décanter. Dans le cas contraire, pipetter la partie aliquote dans un

bécher de 250 ml, évaporer à siccité et procéder comme dans le cas des échantillons solides.

#### Extraction par le cupferron

Verser la solution échantillon dans une ampoule à décanter de 125 ml, rincer le bécher avec de l'eau et diluer à environ 50 ml avec de l'eau. Dans le cas d'échantillons en solution, pipetter une partie aliquote de volume appropriée (1-10 ml) directement dans l'ampoule et ajouter de l'acide chlorhydrique à 10 % en quantité suffisante pour que le volume total soit d'environ 50 ml.

Bien agiter et ajouter une solution saturée de permanganate de potassium en quantité suffisante (goutte à goutte tout en agitant) pour que la solution ait une coloration rose persistante. Refroidir l'ampoule à décanter (de préférence à la plus basse température possible) mais de toute façon inférieure à la température ambiante), et ajouter 15 ml d'une solution froide de cupferron à 8 %. Bien agiter, verser 15 ml de chloroforme et agiter pendant 10 secondes. Laisser les phases se séparer, faire couler et jeter la couche organique. Reprendre trois autres fois l'extraction et l'addition de chloroforme. (Des traces de cupferron créent des interférences durant le dosage final par colorimétrie). Verser la couche aqueuse par la partie supérieure de l'ampoule à décanter (et non par le robinet) dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer l'ampoule avec de l'eau (5-10 ml) et verser l'eau de rinçage dans la fiole.

## Développement de la couleur

Dans la fiole jaugée, verser 2 ml de chlorure stanneux à 10 %, boucher et bien agiter. Ajouter 25 ml de thiocyanate d'ammonium à 50 %, bien agiter, diluer au trait de jauge avec de l'eau distillée et agiter de nouveau. Déterminer la densité optique des solutions à l'aide du spectrophotomètre Beckman DU, à 370 m $\mu$  en présence de cobalt ou de plomb), en utilisant des cuves Corex de 1 ou 5 cm. Enregistrer la densité optique et déterminer la teneur en uranium de la solution finale à l'aide d'un graphique de la concentration d'uranium en fonction de la densité optique, graphique obtenu avec la cuve et la longueur d'onde particulière.

- 4 - CALCULS

*Solides*

$$\% \text{ de } U_3O_8 = \frac{\text{mg de } U_3O_8 \text{ (tiré du graphique)} \times 100}{1\ 000 \text{ masse d'échantillon}}$$

*Solutions*

$$\text{g de } U_3O_8/1 = \frac{\text{mg de } U_3O_8 \text{ (tiré du graphique)} \times 100}{1\ 000}$$


---


$$\frac{1\ 000}{\text{volume d'échantillon prélevé}}$$

Si les résultats obtenus avec l'échantillon et le blanc sont les mêmes, considérer la teneur en uranium comme "inférieure" au minimum décelable. Cette quantité est de 0,1 mg de  $U_3O_8$ , avec des cuves de 5 cm, une longueur d'onde de 370 m $\mu$  (densité optique  $\approx$  0.100) et la valeur à enregistrer serait par exemple 0.005 % pour un échantillon de 2 g.

#### Références

1. Zimmerman, J.B.: *Mines Br., Ottawa*, Radioactivity Division Internal Report No. Ra - 288/58, July, 1958.
2. Currah, J.E., and Beamish F.E.: *Anal Chem.* 19, 609, 1947.
3. Crouthamel, C.E., and Johnson, C.E.: *Anal. Chem.* 24, 1780, 1952.
4. Furman, N.H., Mason, W.B., and Pekola, J.S.: *Anal. Chem.* 21, 1327, 1949.
5. Grimaldi, F.S.: "The Geological Survey Cupferron Precipitation - Extraction Method for the Determination of Very Small Amounts of Uranium in Naturally Occuring Materials", *U.S. Geol. Survey., TEI 31C*, 1946.

Dosage du thorium par gravimétrie et colorimétrie  
après précipitation par l'acide sébacique et  
extraction par l'oxyde de mésityle

Méthode Th - 1

	Page
1. Portée	3
2. Domaine d'application	3
3. Principe	3
Propriétés du Thorin	3
Séparation des fluorures	4
Emanation du thorium, méthode radiométrique	4
Séparation par l'acide sébacique	5
Séparation par l'oxyde de mésityle	5
Traitement des brûlures par l'acide fluorhydrique	6
4. Appareillage (incluant la description du dispositif de détection des émanations du thorium)	6
5. Réactifs (y compris la préparation des courbes d'étalonnage pour le colorimètre)	20
6. Mode opératoire - Description des méthodes analytiques	22
a) Préparation préalable	
1. Décomposition et mesure des émanations du thorium (minerais uniquement)	22
2. Décomposition et traitement préalable (s'il n'est pas nécessaire de mesurer les émanations) échantillons pauvres en zirconium, titane, niobium et tantale renfermant moins de 0,1 % de ThO <sub>2</sub> .	23
3. Décomposition et traitement préalable, échantillon riche en zirconium, titane, niobium et tantale, renfermant plus de 0,05 % de ThO <sub>2</sub>	23
4. Décomposition des minerais, concentrés et résidus renfermant plus de 0,1 % de ThO <sub>2</sub>	24
5. Décomposition et traitement préalable d'échantillons renfermant de grandes quantités de sulfate de calcium (gâteau de gypse) et/ou de terres rares	25
6. Décomposition des précipités d'hydroxyde et d'oxalate de thorium renfermant au moins 25 % de ThO <sub>2</sub>	25
7. Extraction et traitement préalable des solutions d'amine-kérosène	25
8. Traitement préalable des agents d'extraction organiques-Méthode générale	26
9. Traitement préalable des solutions aqueuses de lixiviation et d'extraction	26

b)	Séparation par l'acide sébacique	26
c)	Séparation par l'oxyde de mésityle	27
d)	Dosage colorimétrique	
	1. Dosage colorimétrique (après une séparation par l'oxyde de mésityle)	27
	2. Dosage colorimétrique (sans séparation par l'oxyde de mésityle)	28
e)	Dosage gravimétrique	28

2 -

7.	Calculs	
a)	Dosage colorimétrique	28
b)	Dosage gravimétrique	29

Références		29
------------	--	----

<i>Figures</i>	1A. Compteur à scintillations pour écoulement gazeux	7
	1B. Détails du compteur à scintillations pour écoulement gazeux	8
	2. Tube d'échantillon	10
	3. Gazomètre	11
	4. Schéma simplifié du dispositif de mesures des émanations du thorium	12
	5. Dispositif de mesures des émanations du thorium	13
	6. Ensemble photomultiplicateur - substance luminescente	14
	7. Courbe de débit du thoron	15
	8. Réglage du voltage optimal	16
	9. Courbe d'étalonnage	17
	10. Augmentation de la vitesse du comptage de fond	18
	11. Désintégration de fond avec période du thorium B	19
	12. Invariabilité de la vitesse de comptage du thorium avec la teneur de l'échantillon en uranium	20

## 1. PORTÉE

Ce chapitre présente un certain nombre de méthodes d'analyse de tous les types de matériaux thorifères après purification préalable par précipitation par l'acide sébacique et extraction par l'oxyde de mésityle. Nous décrivons également des méthodes de dosage du thorium (*dans les échantillons de minerais uniquement*) par radiométrie. Cette méthode utilise les émanations du thorium, contenu dans la solution analysée ici. Nous présentons également une méthode colorimétrique utilisée lorsque les concentrations sont plus faibles et un dosage gravimétrique employé avec les concentrations supérieures.

## 2. DOMAINE D'APPLICATION

En l'absence de grandes quantités de zirconium, de titane, de niobium et de tantale, la limite inférieure du dosage colorimétrique modifié est de 0.005 % ou de 0.005 g de  $\text{ThO}_2$ /l. Lorsque ces éléments prédominent, la limite inférieure est de 0.05 %. On peut employer le dosage colorimétrique final avec des concentrations allant jusqu'à 50 % de  $\text{ThO}_2$ , mais il est préférable d'utiliser la gravimétrie pour les concentrations égales ou supérieures à 25 % de  $\text{ThO}_2$ .

## 3. PRINCIPE:

### Propriétés du Thorin

En petite quantité dans les solutions acides, le thorium réagit avec le Thorin, composé orange, acide (hydroxy - 2 disulfo - 3, 6 naphtyl - azo 1) - 2 benzène arsonique, pour donner une solution rouge

qui se prête à la détermination spectrophotométrique d'une gamme de concentrations assez étendue (1, 2, 3). Le complexe coloré renferme un atome de thorium et deux molécules de "Thorin" et tend à précipiter lorsque sa concentration est élevée. Il demeure stable pendant plus d'un mois à la température ambiante, mais peut se décomposer lorsque la température dépasse 35° C. Le réactif est également très stable. Pour le développement de la couleur, le pH optimal se situe entre 0.5 et 1.5, et la couleur développée présente un coefficient de température légèrement positif (4).

Parmi les éléments qui se retrouvent le plus souvent dans les minerais canadiens, ce sont le titane et le zirconium qui créent les interférences les plus importantes, car tous deux forment des précipités rouges avec le réactif, aux faibles concentrations.

L'ion uranyle ( $UO_2^{++}$ ) ne crée qu'une légère interférence, 5 mg d'uranium dans 100 ml équivalant à environ 20 $\gamma$  de thorium. L'uranium uraneux crée de très graves interférences et le milieu doit en être exempt.

Le fer ferrique et le fer ferreux créent des interférences, le premier donnant lieu à une grave interférence non linéaire. L'emploi d'un réducteur approprié (c'est-à-dire un agent comme l'hydroxylamine qui réduirait le fer sans réduire l'uranium) diminuera les interférences dues aux faibles quantités de fer; toutefois il serait préférable que cet élément soit enlevé.

L'aluminium crée des interférences beaucoup moins importantes (10 mg équivalant approximativement à 6γ de  $\text{ThO}_2$ ), et de fait, il a été recommandé d'ajouter de l'aluminium pour contrecarrer l'interférence due au fluorure.

Les terres rares interfèrent de deux façons: (1) elles donnent un produit coloré avec le réactif et (2), lorsqu'elles se trouvent en grandes quantités, elles réduisent la concentration utile du réactif et affaiblissent la couleur. Il en résulte que si on trace une courbe d'étalonnage avec diverses concentrations de thorium, mais avec la même quantité de terres rares dans chaque cas, le point correspondant à une concentration nulle de thorium aura une ordonnée positive et la pente de la courbe sera plus faible. Analysées seules, les terres rares ne donnent pas une ligne droite. Ce(III), La, Sm et Y, (par ordre d'importance décroissante) sont les principales terres rares qui forment un complexe avec le réactif. En ce qui a trait au développement de la couleur, 5 mg de Ce(III) équivalent à 11γ de  $\text{ThO}_2$ , 5 mg de Y à 40γ de  $\text{ThO}_2$  et Nd ne donne aucune couleur, au moins jusqu'à 60 mg par 100 ml. Le milieu doit être exempt de  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  qui affaiblit la teinte. Tout comme pour le fer, il est possible de contrecarrer l'effet du  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  à l'aide de chlorhydrate d'hydroxylamine). À part cette seule exception, on peut atteindre une grande précision (16) même si le milieu renferme jusqu'à environ 5 mg de terres rares.

Les alcalis, les terres alcalines et l'ammoniaque créent des interférences en affaiblissant la couleur. Parmi eux, le lithium exerce l'effet le plus considérable, tandis que ce sont le sodium et l'ammonium

qui créent les interférences les moins importantes. Des concentrations de baryum allant jusqu'à 200 mg par 100 ml, n'exercent aucun effet, mais il se forme un précipité lorsque les concentrations sont supérieures.

L'étain, quel que soit son degré d'oxydation, crée une grave interférence et le milieu doit en être exempt. Le chlorure de plomb précipite dans le milieu chloruré utilisé pour le développement de la couleur; on peut toutefois en tolérer jusqu'à 125 mg par 100 ml. Parmi les anions, seuls le chlorure et le nitrate peuvent être acceptés. Le fluorure et le phosphate créent de très graves interférences, le sulphate doit aussi être éliminé, même s'il n'exerce pas un effet aussi considérable. Le nitrate crée une légère interférence, 1.5 g réduisant l'absorbance d'environ 1 %, tandis que le chlorure n'a aucun effet. Le sulfite et le thiosulfate, le carbonate, les acides organiques créent des interférences et le milieu doit en être exempt (1,5).

#### Séparation des fluorures

Il est possible d'éliminer un bon nombre de ces interférences en traitant l'échantillon au préalable (par fusion avec le fluorure de potassium anhydre puis dissolution dans l'acide fluorhydrique) ou par traitement à l'acide fluorhydrique uniquement). La centrifugation des précipités de fluorure, suivie d'une décantation et, d'un lavage, élimine la majeure partie du titane, du zirconium, du niobium, du tantale, du fer, de l'aluminium et du béryllium dont les fluorures sont solubles dans l'acide fluorhydrique. L'uranium tétravalent, les terres alcalines, les

terres rares, le plomb et l'indium demeurent avec le thorium (6,7).

Le fluorure de thorium est fortement insoluble et difficilement filtrable. Il se produit des pertes durant la centrifugation des petites quantités, mais l'emploi du fluorure de lanthane comme agent collecteur permet de surmonter cette difficulté, il devient alors possible de récupérer des quantités aussi faibles que 50 $\gamma$  de ThO<sub>2</sub> (8). La littérature signale même l'extraction de quantités aussi petites que 1 $\gamma$  (9).

On peut réduire la quantité d'oxyfluorure de thorium (qui se redissout difficilement) formé au cours de la fusion avec le fluorure de potassium en protégeant le produit fondu par une atmosphère de CO<sub>2</sub> formé par oxydation d'une couche de charbon de sucre placée sur le dessus et en ne prolongeant pas inutilement la fusion.

#### Émanation du thorium, méthode radiométrique

Avec les minerais *uniquement* et après l'attaque initiale (dissolution complète et aucune séparation permise), on dose le thorium par la méthode des émanations. Cette méthode (10) est rapide, précise et peut être utilisée seule si nécessaire. Elle repose sur la détection des particules alpha dans un courant de gaz ou d'air qui passe à travers la solution renfermant le thorium. Ces particules, détectées à l'aide d'un compteur à scintillations, proviennent du thoron dont la période est de 54,5 secondes, du thorium A, de période 0,16 secondes, du thorium C<sup>I</sup>, de période 0,3 micro-secondes, et du thorium C<sup>II</sup>, de période 3,1 minutes.

Au moins 98 % des particules proviennent du thoron et du thorium A.

Le radon, gaz correspondant de la série de l'uranium, a une plus longue période que le thoron (3,82 jours) et par conséquent il se désintègre très peu pendant le temps que mettra le gaz à traverser la chambre à scintillations. Une fois le radon accumulé, extrait par ébullition suivie d'une élimination supplémentaire des émanations avant comptage, ses vitesses de formation et de désintégration sont telles que ce gaz ne crée aucune interférence même lorsque le rapport uranium: thorium est aussi élevé que 100: 1.

Avec l'instrument utilisé par la Direction des mines, l'écart-type obtenu pour la solution étalon (environ 20 mg de  $\text{ThO}_2$  par 200 ml de solution) est de  $\pm 1.73 \%$ , pourcentage<sup>2</sup> de la moyenne obtenue avec cette concentration.

#### Séparation par l'acide sébacique

Après l'élimination du fluorure à l'aide des acides nitrique et perchlorique (ou avec la solution employée pour le dosage du thorium par la méthode des émanations), on peut effectuer une séparation par l'acide sébacique, à un pH compris entre 2.6 et 2.8, en présence d'oxalate et d'hydroxylamine. L'oxalate forme des complexes avec un certain nombre d'ions comme le titane, le zirconium et le bismuth qui, autrement, seraient hydrolysés et précipiteraient à ce pH. On utilise de l'oxalate de méthyle pour éliminer la tendance des oxalates de terres rares à précipiter jusqu'à ce que les complexes sébacates soient bien stables. Le degré de précipitation simultanée des terres rares (du cérium et du lanthane en particulier) et du calcium est néanmoins élevé (8).

L'addition d'hydroxylamine permet en même temps de réduire les ions cérique et ferrique et de former des complexes avec l'uranium (11). D'autres ions demeurent apparemment en solution sous forme de sébacates solubles (12, 13, 14). Là encore, on ajoute du lanthane en partie comme support et en partie parce qu'il semble déplacer une certaine quantité de thorium qui ne précipiterait pas dans le cas contraire.

Les sulfates créent de graves interférences et le milieu doit en être exempt. On y parvient habituellement par une précipitation par l'ammoniaque, en présence ou en l'absence d'acide sébacique. Ce traitement permet également d'éliminer le calcium.

Il a été démontré expérimentalement (8) qu'en gros la séparation, quoique assez imprécise, réduit la concentration de divers ions interférents, particulièrement du zirconium, du fer et de l'uranium à des valeurs qui peuvent être déterminées dans le dosage colorimétrique final. Un des désavantages de ce traitement est que le degré d'extraction est parfois faible.

#### Séparation par l'oxyde de mésityle

Le précipité de fluorure (ou le précipité de sébacate redissous dans le cas de la séparation par l'acide sébacique est repris dans de l'acide nitrique et dans la

solution de "relargage" au nitrate d'aluminium, l'aluminium formant un complexe avec le fluorure pour donner une solution claire. Le thorium est alors extrait complètement par l'oxyde de mésityle,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}_3$  (cétone aliphatique non saturée) renfermant 35<sup>2</sup>% d'hexane<sup>3</sup>.

L'addition d'hexane facilite la séparation des phases et diminue la tendance de l'oxyde de mésityle à devenir foncé ou carbonisé. Le thorium n'est pas extrait de façon efficace en présence d'oxyde de mésityle carbonisé. Cependant, des quantités considérables d'hexane diminuent aussi l'efficacité de l'extraction. On réduit également le degré de carbonisation en refroidissant les solutions utilisées pour l'extraction et en réduisant au minimum le temps de contact entre les solutions aqueuses acides et le solvant.

L'agent de "relargage", le nitrate d'aluminium, remplit presque les mêmes fonctions que dans l'extraction par l'acétate d'éthyle décrite dans la Méthode U-4; les aspects théoriques sont les mêmes que dans l'extraction.

Cette séparation élimine les alcalis, les terres alcalines, la plupart des terres rares (y compris le  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  qui est apparemment réduit en  $\text{Ce}^{\text{III}}$  par l'oxyde de mésityle et n'est par conséquent pas extrait), le plomb et l'indium. De petites quantités d'aluminium, de fer, d'yttrium et de vanadium sont extraites. L'uranium (<sup>VI</sup>) (et le zirconium qui n'a pas été éliminé lors du traitement par le fluorure) accompagnera le thorium (15).

-6-

Traitement des brûlures par l'acide fluorhydrique

Placer immédiatement la partie touchée sous l'eau. Garder toujours dans un endroit convenable un grand bœcher rempli d'une solution saturée de borax et s'en rincer régulièrement les mains. En appliquer sur les brûlures après avoir soigneusement rincé la partie touchée avec de l'eau.

Porter continuellement des lunettes de protection et des gants en caoutchouc, si possible. *Eviter* de porter des gants s'ils augmentent les risques de renverser l'acide.

En cas de brûlure grave, faire chercher *immédiatement* une aide médicale et jusqu'à son arrivée, garder la partie touchée sous l'eau des douches.

#### 4. APPAREILLAGE

Capsules en platine: 60 et 150 ml

Creusets en platine: 30 ml  
Agitateur: Fabriqué avec une baguette d'apport de soudure en nickel, de 1/8"

Béchers, Pyrex,  
Griffin, forme basse: 250, 400, et 600 ml.

Entonnoirs à filtration, Bunsen, tige longue:

Papiers-filtres,  
Whatman  
No 41 H:

No. 42: 7,9 et 12 cm

No. 50:

Feuille d'amiante: 7/16" d'épaisseur, percée de trous de 1" de diamètre, à 2" de distance des centres. Sert à recouvrir en simple et en double épaisseur, des parties de la plaque chauffante, afin d'obtenir diverses températures d'évaporation, pour éviter le gondolement de la plaque.

Ampoules à décanter:  
Squibb: 60 et 125 ml.

Bouchons en polyéthylène: Fisher 14-645

Pipettes jaugées: 5, 10, 25, 50 ml.

Fioles jaugées: 25, 100, 250 et 500 ml.

Centrifuge, International Type C:

Flacons en polyéthylène pour centrifuge, haute température: 250 ml (8 oz.), par exemple: Scientific Glass Cat. No. C-3355X.

Bain de vapeur:

Plaque chauffante: recouverte d'une simple et d'une double épaisseurs de feuille d'amiante de 1/16".

Lampe à infrarouge:

Gaz propane: pour alimenter le chalumeau.

Air comprimé:

Dispositif de filtration  
sous vide: semblable au Fisher Filtrator No.9-788  
Cat. Fisher.

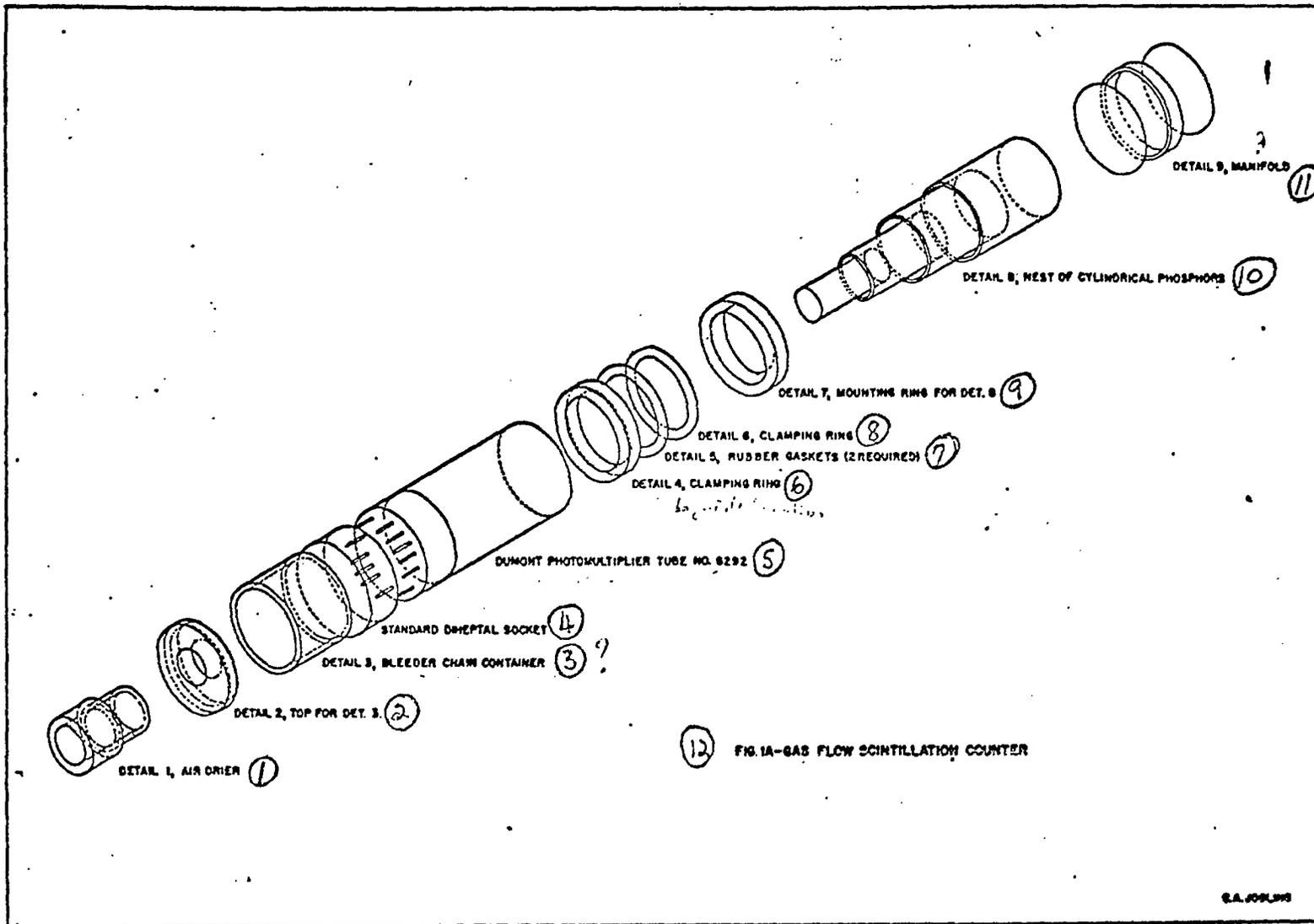
Chalumeau: semblable au No. 3-910-5.  
Cat. Fisher.

Lunettes de protection:

Gants en caoutchouc:

Compteur à scintillations  
(émanation du thorium): Voir Figures 1A, 1B, 2, 3, 4, 5 et 6.

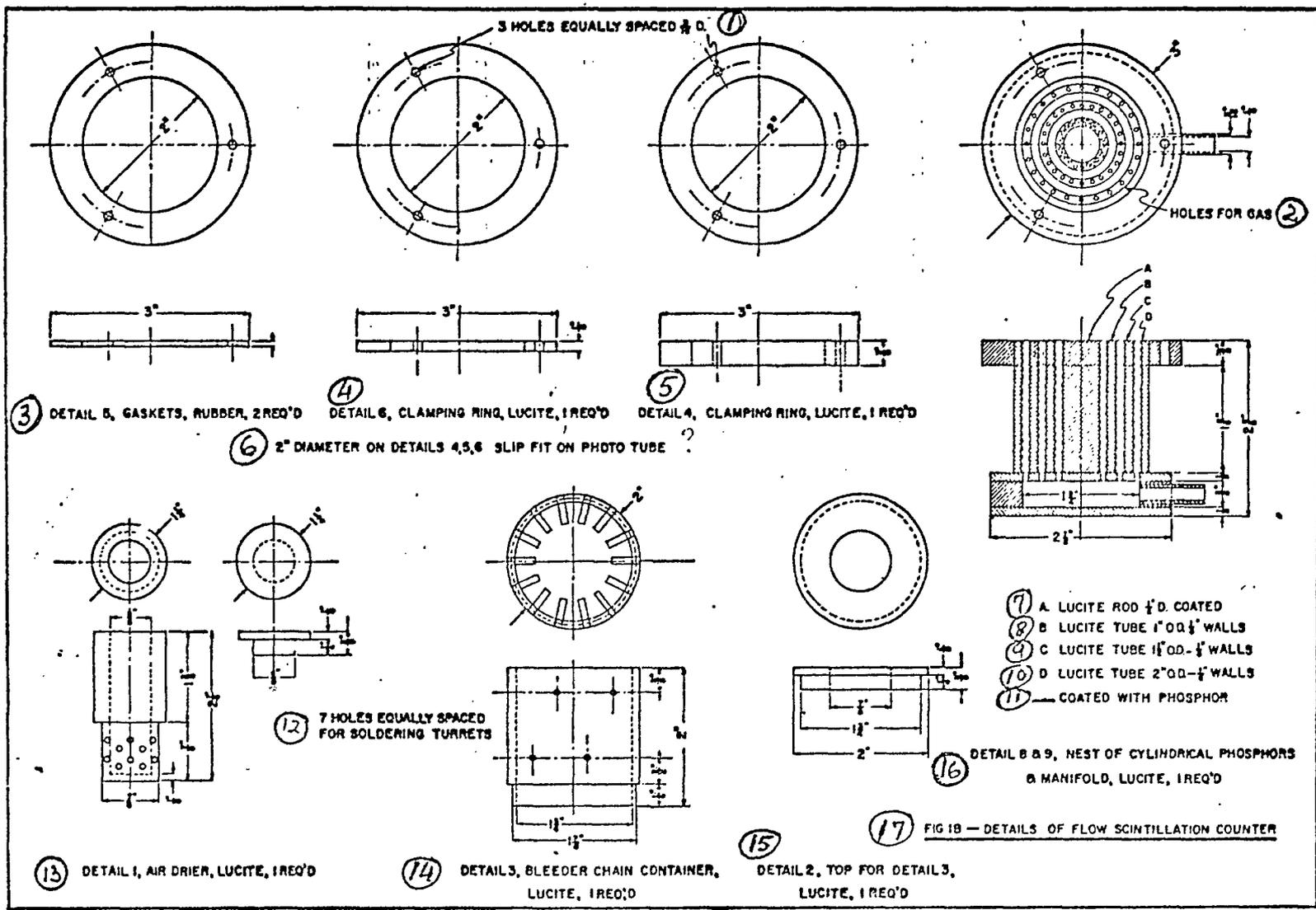
1. Partie 1, séchoir d'air
2. Partie 2, partie supérieure de la partie 3
3. Partie 3, contenant du diviseur de tension
4. Douille normalisée (14 broches)
5. Tube photomultiplicateur Dumont n<sup>o</sup>. 6292
6. Partie 4, bague de fixation
7. Partie 5, joints en caoutchouc (2)
8. Partie 6, bague de fixation
9. Partie 7, anneau de fixation de la partie 8
10. Partie 8, jeu de cylindres luminescents
11. Partie 9, manifold
12. Fig. 1A - Compteur à scintillations pour écoulement gazeux



TH-1

1. 3 trous également distancés (3/16" de diamètre)
2. Trous pour écoulement du gaz
3. Partie 5, joints en caoutchouc (2)
4. Partie 6, bague de fixation en Lucite (2)
5. Partie 4, bague de fixation en Lucite (1)
6. Parties 4, 5, 6 2" de diamètre montées sur le tube photomultiplicateur (montage glissant)
7. A. Tige de Lucite, enduite, 1/8" de diamètre
8. B. Tube de Lucite, 1" de diamètre extérieur, 1/8" d'épaisseur
9. C. Tube de Lucite, 1½" de diamètre extérieur, parois de 1/8" d'épaisseur
10. D. Tube de Lucite, 2" de diamètre extérieur, 1/8" d'épaisseur
11. ---revêtu de substance luminescente
12. 7 trous également distancés pour soudage des résistances

13. Partie 1, séchoir à air, Lucite (1)
14. Partie 3, contenant du diviseur de tension, Lucite (1)
15. Partie 2, partie supérieure de la partie 3, Lucite (1)
16. Partie 8,9 jeu de cylindres luminescents 8, manifold,  
Lucite (1)
17. Fig. 1B - Détails du compteur à scintillations pour  
écoulement gazeux



Pour détecter les particules alpha, on utilise une substance luminescente au sulfure de zinc et un tube photomultiplicateur, type Dumont 6292 (Figures 1A et 1B). La chambre à scintillations est composée d'un jeu de cylindres concentriques en Lucite de 2" de long, de 1/8" d'épaisseur et de 2", 1½" de diamètre, le centre étant occupé par une tige en Lucite de ½" x 2". Toutes les surfaces en Lucite, exception faite de la surface extérieure du cylindre de 2", sont revêtues d'une poudre de sulfure de zinc activée par l'argent.

Le revêtement de sulfure de zinc (New Jersey Zinc Co., sulfure de zinc n° 2330) est appliqué d'abord en enduisant les surfaces de Lucite d'un mélange fluide de ciment Glyptal et d'acétone, puis en saupoudrant de sulfure de zinc la surface enduite à travers un morceau de tissu propre.

Les cylindres sont montés sur un manifold en Lucite de 5/8" d'épaisseur et de 2½" de diamètre de sorte que le gaz qui traverse les trois rangées de petites perforations au sommet du manifold montent entre les parois des cylindres concentriques (pour détails, voir Figure 1B). Cette disposition présente les avantages suivants: une forme géométrique appropriée puisque grâce à la faible distance entre les parois adjacentes des cylindres, les possibilités que la particule alpha frappe la substance luminescente sont très élevées; le rapprochement des parois diminue l'effet de turbulence dans le gaz ascendant, et la surface luminescente exposée au rayonnement alpha est très grande; enfin, les parois étant enduites de substance luminescente, il ne se produit aucune perte de scintillations due à l'absorbance du thoron sur les parois du scintillateur.

Le jeu de cylindres luminescents est fixé au photomultiplicateur Dumont 6292 par un collet de raccordement en Lucite, avec un petit espace ménagé entre les luminophores et la "fenêtre" du tube pour permettre au gaz d'activation partiellement épuisé de s'échapper librement. Le collier de raccordement en Lucite est constitué de deux bagues de Lucite réunies par un morceau de caoutchouc lisse (Figure 1A). En serrant les écrous du collier, on comprime légèrement le caoutchouc entre les bagues, fixant ainsi fermement le collier sur le photomultiplicateur.

Le diviseur de tension est placé dans un contenant cylindrique en Lucite fermement fixé à la base

de la douille du tube. La partie supérieure du cylindre est formée par un contenant amovible dont le rôle est d'exposer un agent déshydratant comme le gel de silice au réseau de division de tension.

On place l'échantillon de thorium en solution acide dans un tube cylindrique en verre (Figure 2), fermé aux deux extrémités par des bouchons en caoutchouc. Un tube-filtre en verre fritté passe à travers le bouchon du bas et permet la diffusion dans l'échantillon de petites bulles d'air sous pression. Un morceau de tube en verre est introduit dans le bouchon du haut permettant ainsi au gaz ou à l'air enrichi de thoron de traverser d'abord un réfrigérant à l'eau puis un dispositif de détection des particules alpha (Figure 4).

On peut facilement remplir, vider et rincer le tube d'échantillon en le détachant des pinces et en enlevant un des bouchons, ou les deux.

Il faut maintenir un léger débit d'air en remplissant le tube pour éviter qu'une certaine quantité de solution ne pénètre dans le diffuseur en verre fritté.

L'air introduit dans le tube pour entraîner le thoron provient d'un gazomètre constitué de 2 touries de 13 gallons, en polyéthylène (Figure 3). On obtient ainsi une pression suffisamment constante pour le dosage du thorium.

On remplit d'eau la tourie du bas puis on y introduit de l'air provenant d'une conduite d'air comprimée ou d'une pompe mobile; l'air force alors l'eau à monter à travers le siphon dans la tourie du haut. Une fois toute l'eau transvasée dans cette tourie; (en en gardant suffisamment dans la première pour couvrir la partie inférieure du siphon), on arrête l'arrivée d'air. Lorsqu'on ouvre le robinet placé à la partie supérieure de la tourie du bas, l'air, à une pression correspondant à la hauteur d'eau dans le siphon, passe d'abord dans un Venturi modifié (5) puis dans la solution échantillon.

Il suffit de remplir une seule fois la tourie du haut pour les opérations d'une journée.

1. Sortie d'air et de thoron
2. Tube-filtre en verre fritté
3. Arrivée d'air
4. Fig. 2 - Tube d'échantillon

This arrangement gives a head of pressure which is sufficiently constant for a thorium determination.

*penetration* The bottom carboy is filled with water; then air from a compressed air line or portable pump is forced into it, raising the water through the siphon to the top carboy. When nearly all the water is raised, with sufficient left to cover the bottom end of the siphon, the air is turned off. Opening a valve on the top of the bottom carboy allows air under pressure from the head of water in the siphon to flow first through a modified Venturi flow-meter (5), then through the sample solution.

One filling of the top carboy is sufficient to run the apparatus for one day.

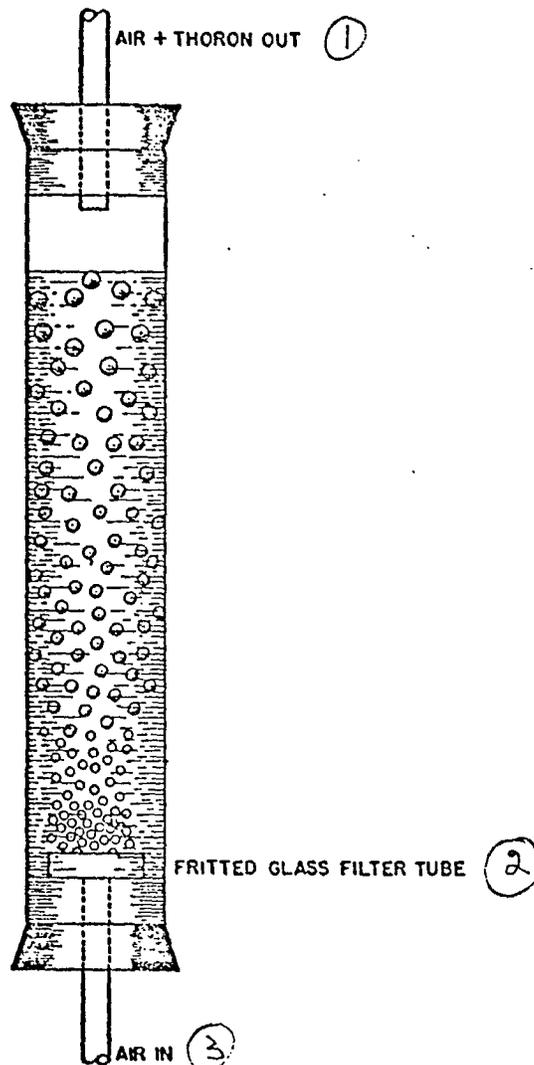
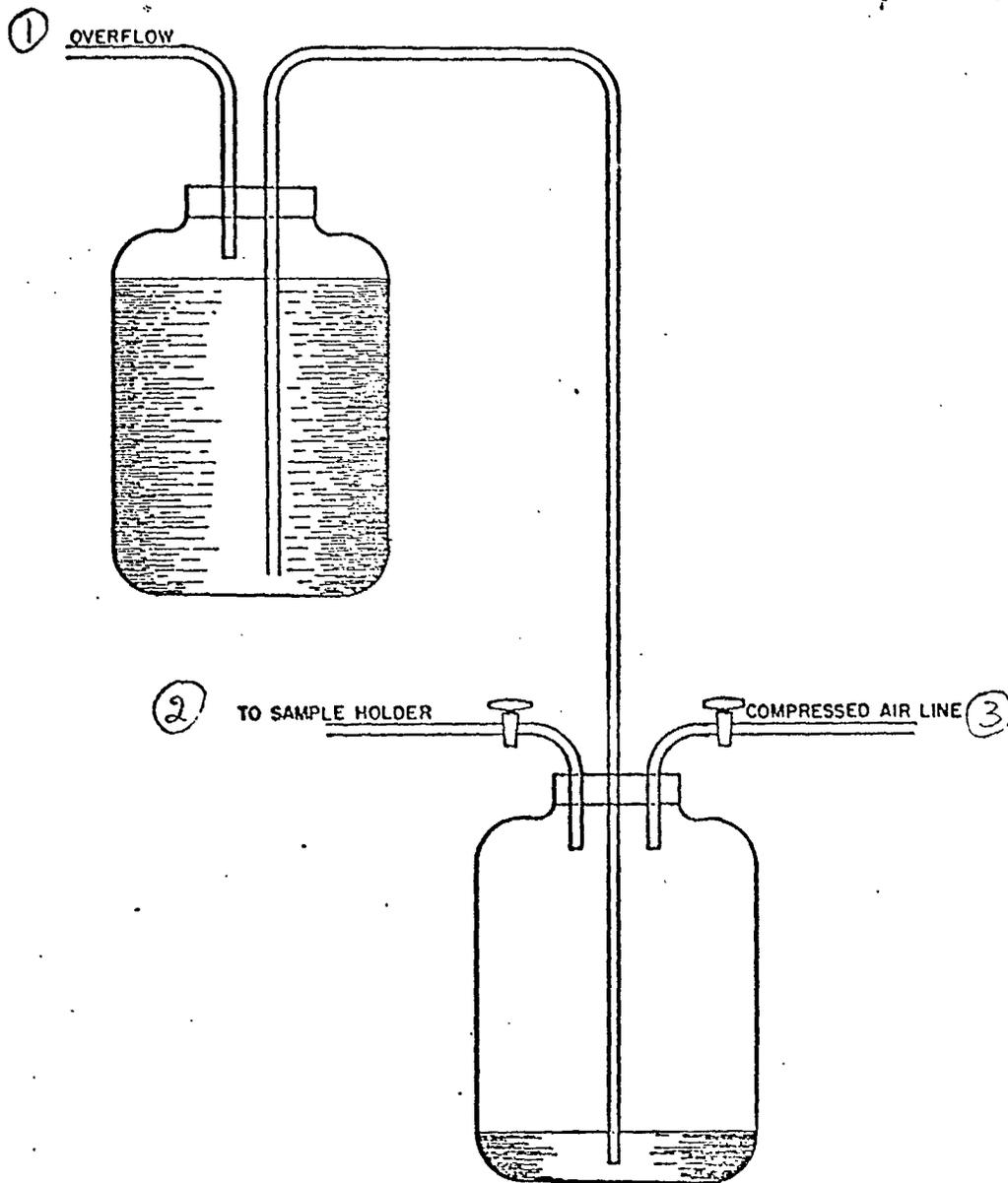


FIG. 2—SAMPLE HOLDER (4)

1. Trop-plein
2. Vers le tube d'échantillon
3. Conduite d'air comprimée
4. Fig. 3 - Gazomètre



(4) FIG. 3 — GAS PRESSURE SYSTEM

The scintillations from the phosphor are amplified by the photomultiplier tube and fed to a scaler, such as Nuclear Instrument Co. Model 182A.

After the apparatus has been set up (Figure 4), and a trial run made with a standard thorium solution, it is ready to be tested to determine the optimum working conditions.

Les scintillations émises par la substance luminescente sont amplifiées par le photomultiplicateur puis introduites dans un compteur comme le Nuclear Instrument Co., Modèle 182A:

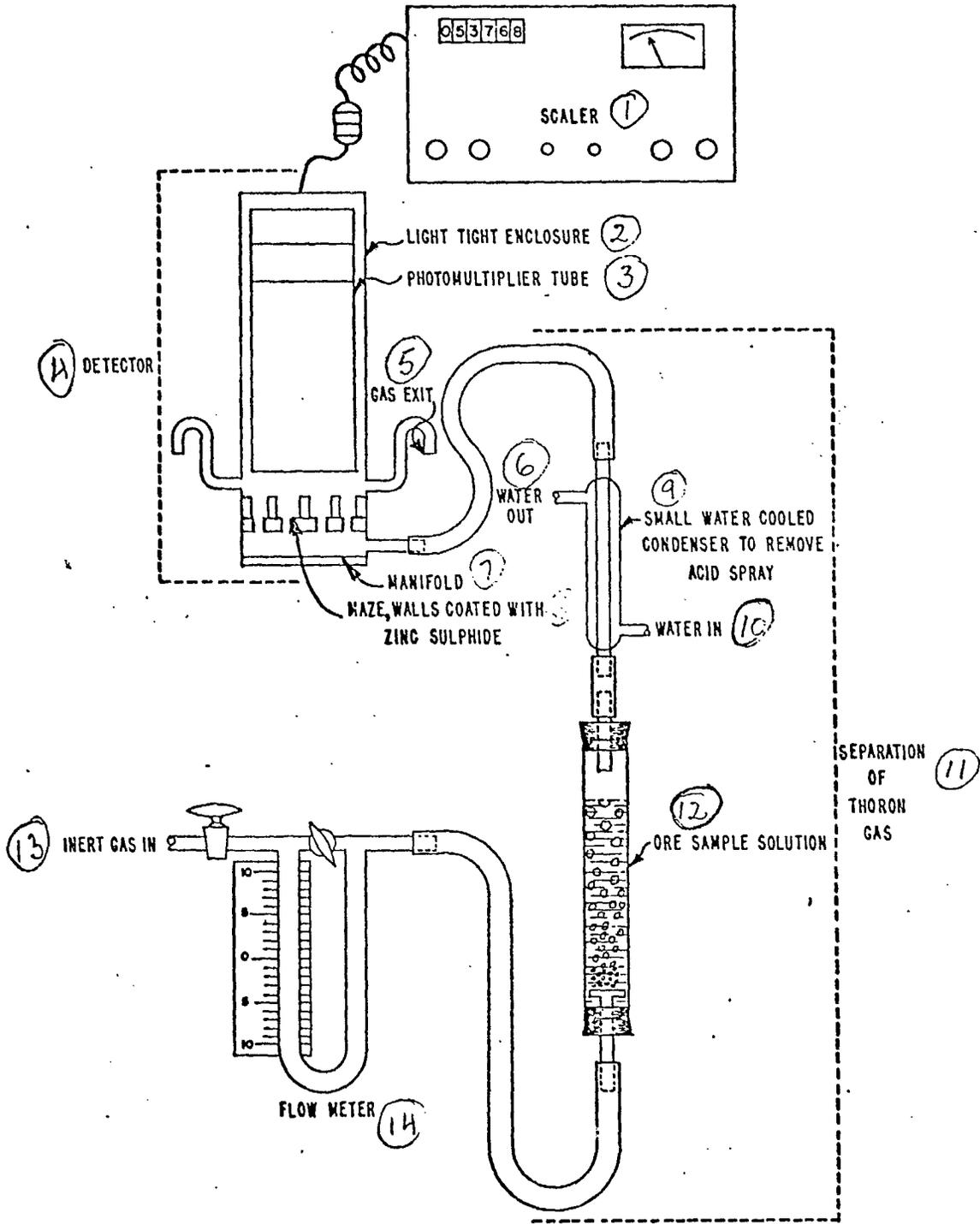
Une fois l'appareillage installé (Figure 4) et un cycle d'essai réalisé avec une solution étalon de thorium, on peut procéder à la détermination des conditions de travail optimales.

1. Compteur
2. Enceinte étanche légère
3. Photomultiplicateur
4. Détecteur
5. Sortie du gaz
6. Sortie de l'eau
7. Manifold
8. Dispositif de déviation, parois enduites de sulfure de zinc.
9. petit réfrigérant à l'eau pour l'élimination des particules  
d'acide pulvérisées
10. Entrée d'eau
11. séparation du thoron
12. solution d'échantillon de minerai

13. Arrivée du gaz inerte

14. Débitmètre

15. Fig. 4 - Schéma simplifié du dispositif de mesure des  
émanations du thorium



15 FIG. 4 - BLOCK DIAGRAM OF THORIUM EMANATION APPARATUS

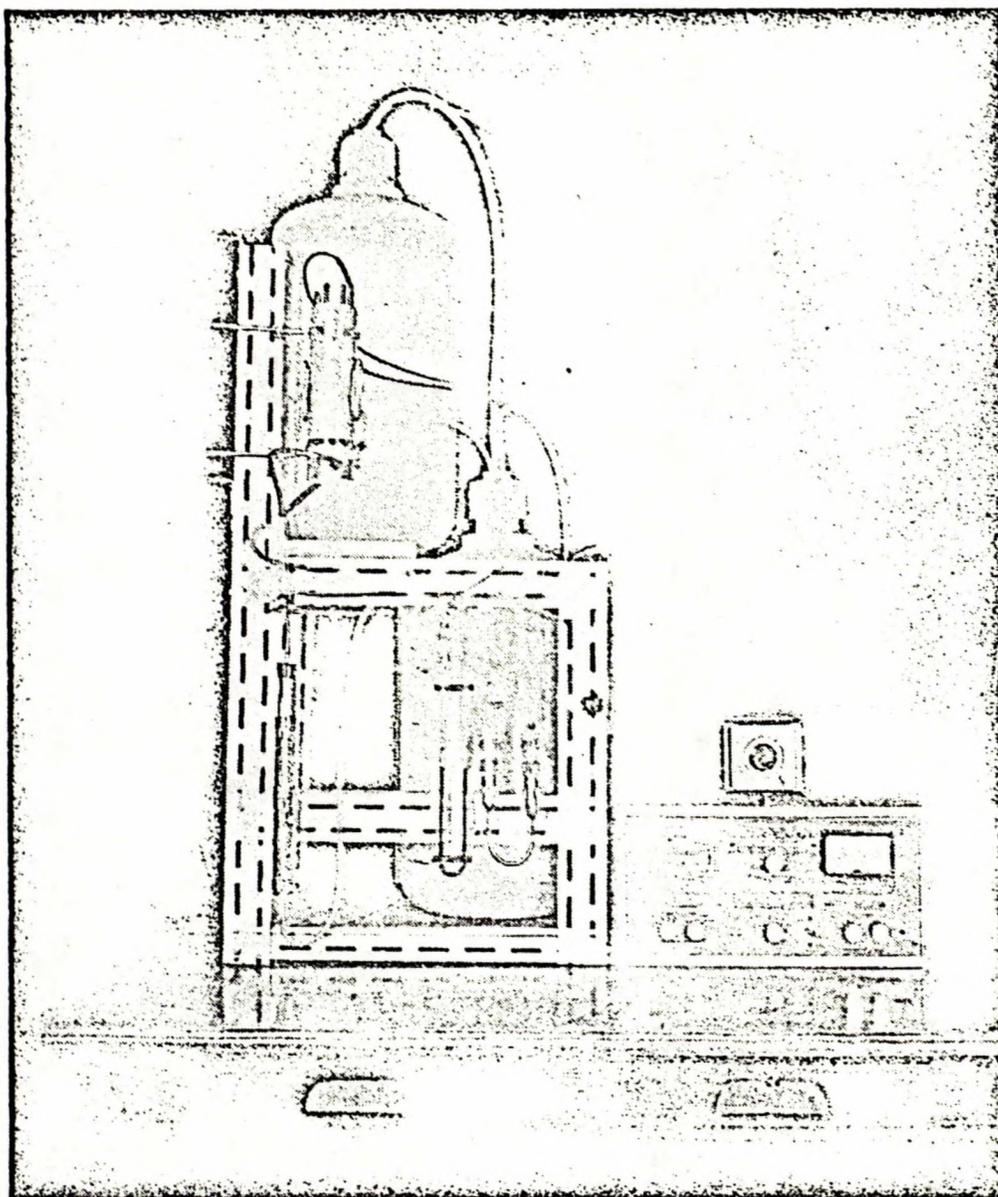
1. Fig. 5 - Dispositif de mesures des émanations du thorium

A cause de la faible période du thoron (54:5 secondes), il est impossible d'observer longuement un volume de gaz stationnaire. Il faut donc alimenter continuellement le scintillateur par un courant constant de gaz formé de façon continue par la désintégration du thorium X, produit de désintégration du thorium. Le débit d'arrivée du courant gazeux dans le scintillateur a toute son importance: s'il est trop faible, il favorisera la désintégration de la plupart des atomes de thoron avant qu'ils n'atteignent le scintillateur tandis que s'il est trop élevé, la plupart des atomes de thoron auront traversé le scintillateur avant de se désintégrer. Le débit optimal peut être déterminé mathématiquement (4) à partir des paramètres d'écoulement en utilisant la formule:

$$D_{\max} = \frac{\lambda V_1}{\log_e \left( 1 + \frac{V_1}{V_2} \right)}$$

où  $\lambda$  est la constante de désintégration du thoron,  $V_1$  le volume de la chambre de scintillations et  $V_2$  le volume du système entre la surface de la solution dans le tube d'échantillon et le scintillateur.

Un autre mode de détermination plus pratique du débit maximal est de tracer une courbe de débit (Figure 7) en variant la vitesse d'écoulement de l'air à travers l'échantillon: on porte en ordonnées la vitesse de comptage enregistrée par le compteur et en abscisses la lecture du débitmètre. Une caractéristique des courbes de débit est leur forme élargie au voisinage du maximum, ce qui permet une variation considérable de part et d'autre du débit optimal.

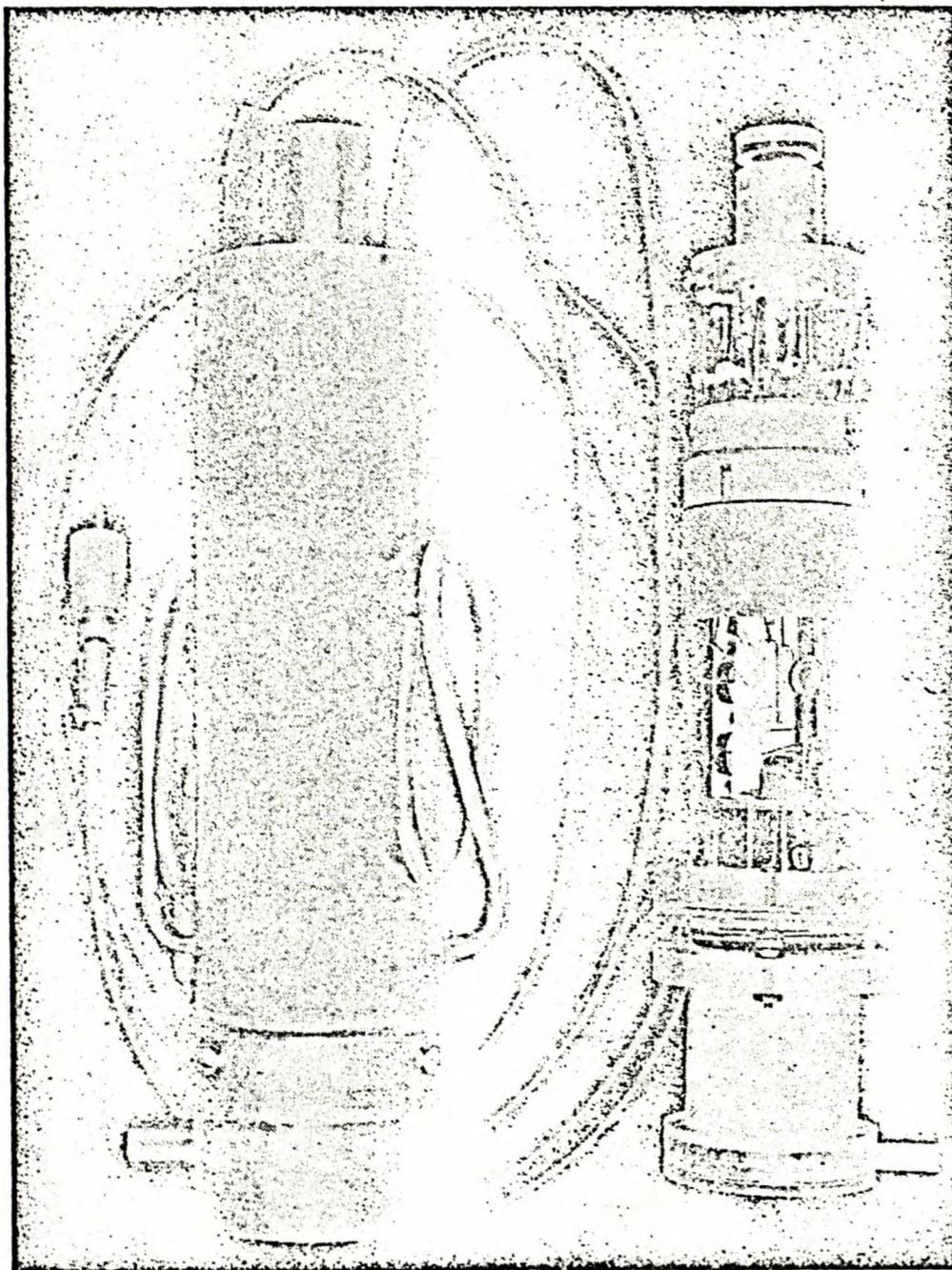


① FIG. 5—THORIUM EMANATION APPARATUS

It is quite apparent that the short half-life of thoron (54.5 seconds) makes it impossible to take a lengthy observation on a stationary volume of gas. The gas sample must, therefore, be fed continuously in a steady stream to the scintillator from the sample, where it is being produced continuously by the disintegration of thorium X, a decay product of thorium. The rate at which

Fig. 6 - Ensemble photomultiplicateur - substance luminescente

the steady stream of gas arrives at the scintillator is important. A rate which is too slow would allow most of the thoron atoms to decay before reaching the scintillator and too fast a rate would cause most of the thoron atoms to pass

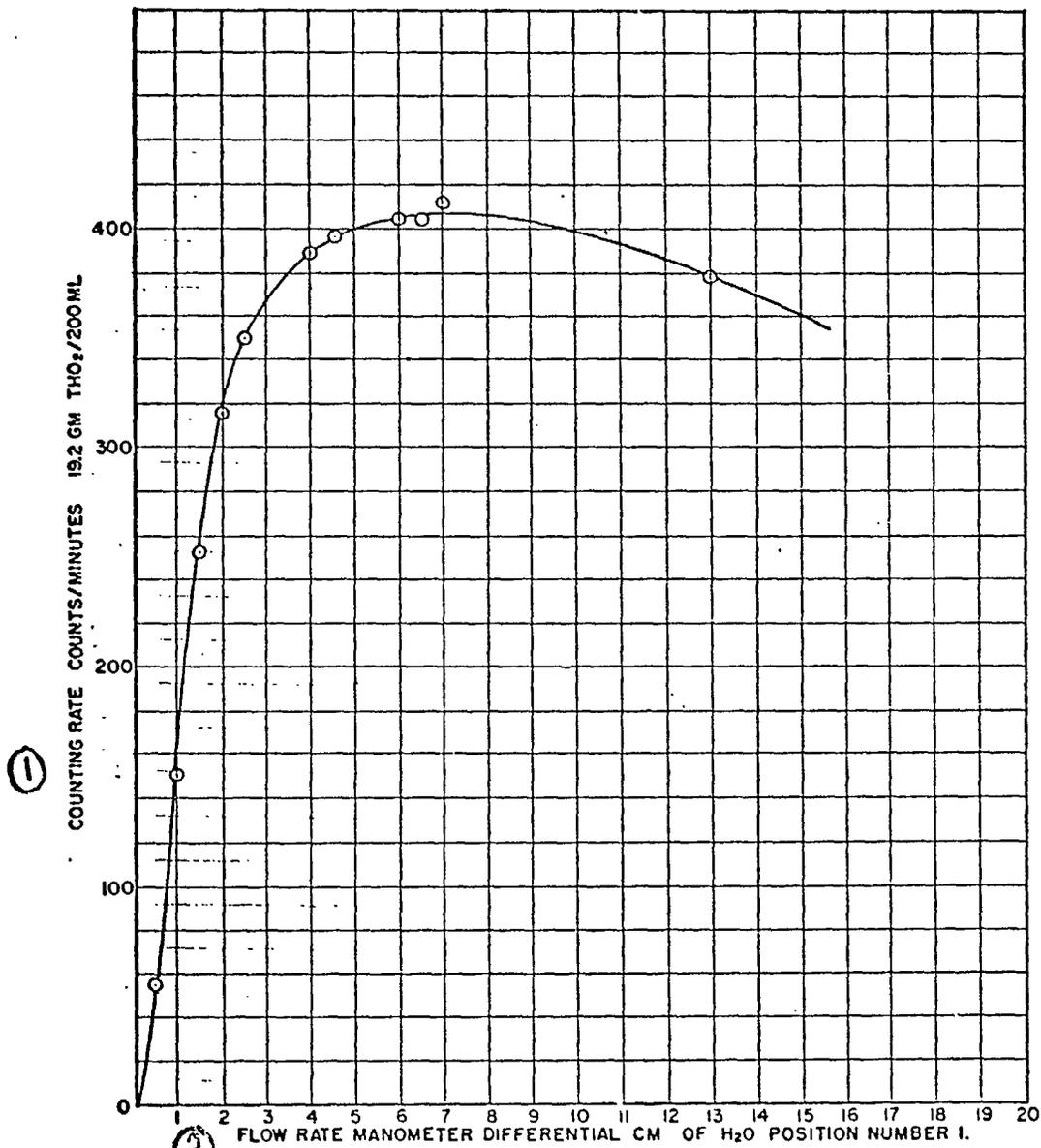


① FIG. 6—PHOSPHOR-PHOTOMULTIPLIER COMBINATION

1. vitesse de comptage (coups/mn 19.2g de  $\text{ThO}_2$ /200ml)
2. lecture du manomètre différentiel cm de  $\text{H}_2\text{O}$  (position 1)
3. Figure 7 - courbe de débit du thoron

through the scintillator before disintegration. Optimum flow rate can be determined mathematically (4), from the parameters of the flow system, by using the formula:

$$\rightarrow F_{\max} = \frac{\lambda V_1}{\log_e \left( 1 + \frac{V_1}{V_2} \right)}$$



③ FIG. 7— THORON FLOW CURVE

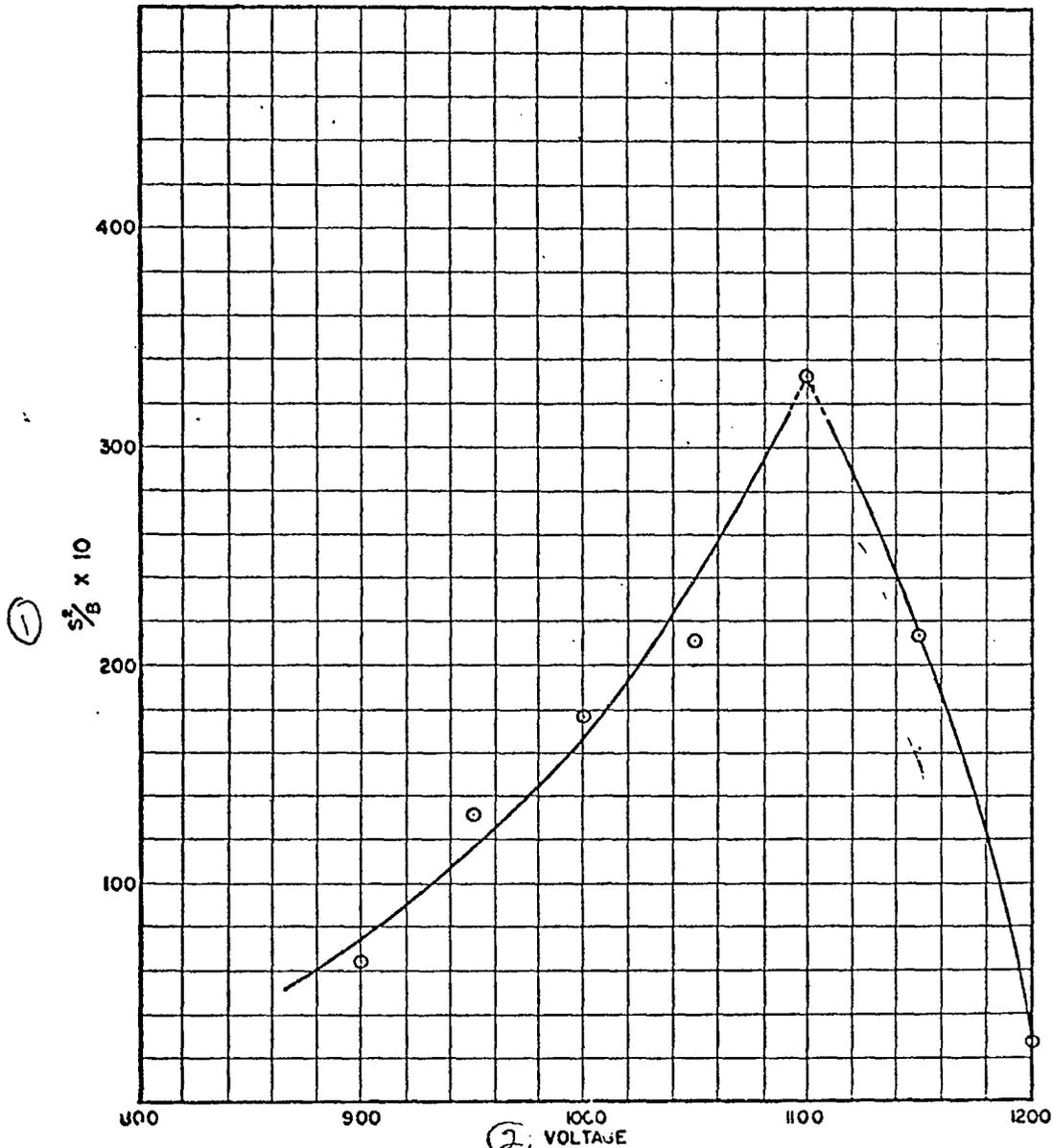
1.  $S^2/B \times 10$

2. Voltage

3. Figure 8 - réglage d<sup>u</sup> voltage optimal.

where  $\lambda$  is the decay constant for thoron,  $V_1$  is the volume of the scintillator chamber, and  $V_2$  the volume of the system from the surface of the solution in the sample holder to the scintillator.

A more practical way to determine the maximum flow is to draw a flow curve (Figure 7) by varying the rate of flow of air through the sample and plotting the count rate registered by the scaling unit vs. flow-meter reading. The flow curves have a characteristic broad top which allows considerable variation on each side of the optimum flow rate.

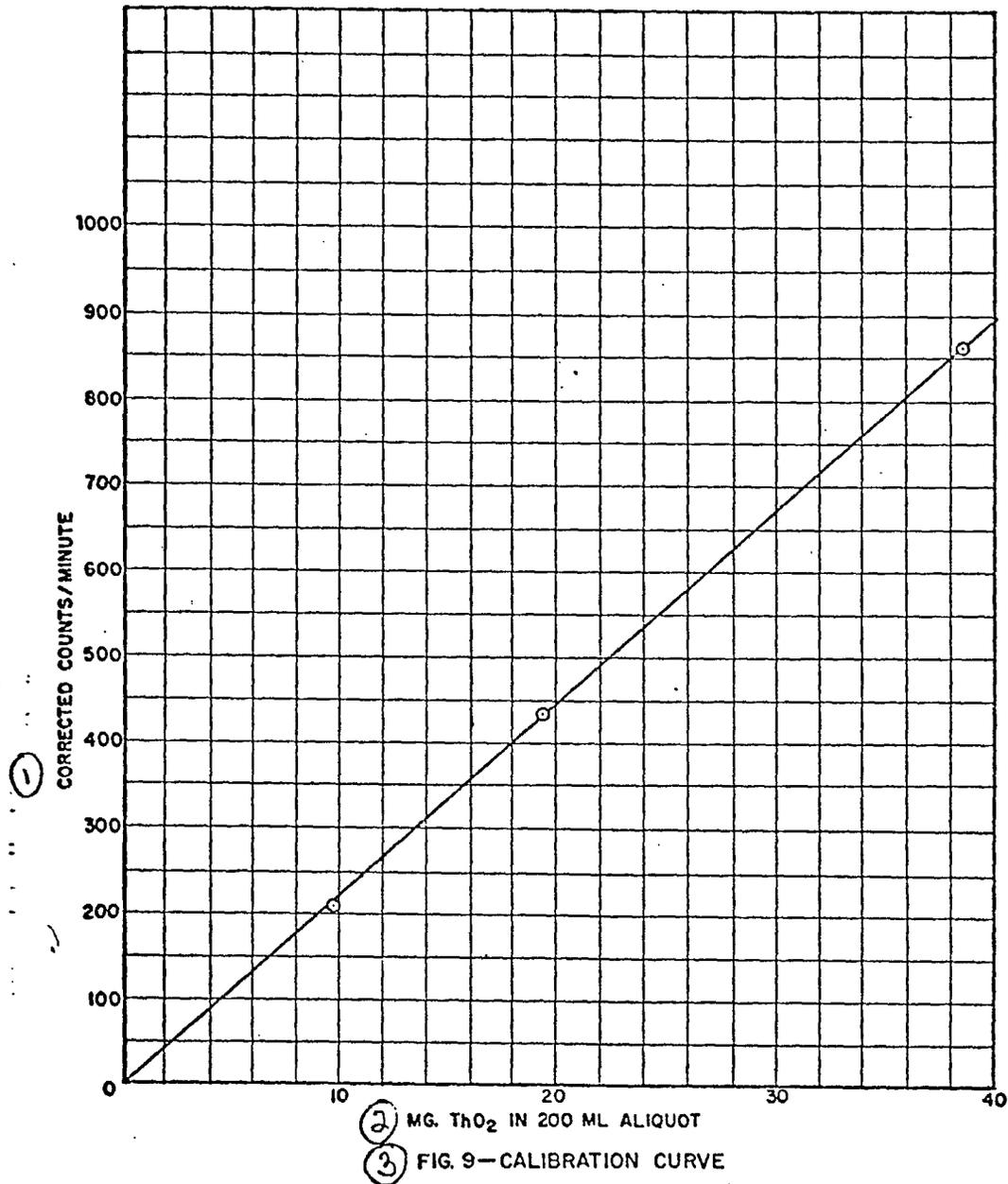


③ FIGURE 8 - OPTIMUM VOLTAGE SETTING

1. nombre de coups corrigés/mn

2. mg de  $\text{ThO}_2$  dans 200 ml

3. Fig. 9 - courbe d'étalonnage



The detecting system can be operated at its greatest sensitivity by increasing the voltage applied to the photomultiplier tube. However, there is a limit to which the voltage can be raised and still distinguish counts due to thoron, as the noise level of photomultiplier tubes increases with increased voltage, thus raising the background count.

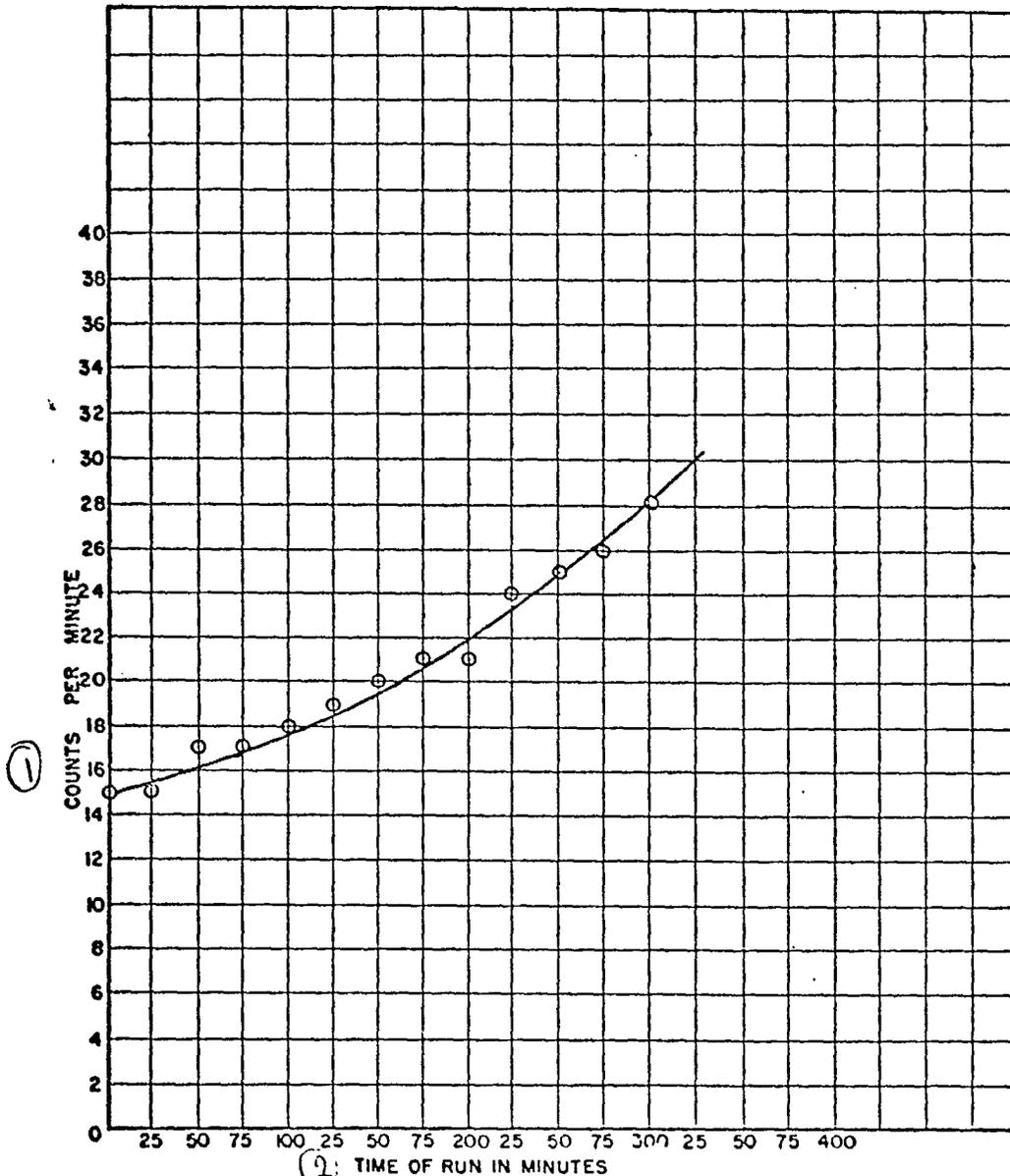
Le système de détection peut fonctionner avec une sensibilité maximale si on applique une plus grande tension au photomultiplicateur. Toutefois, il existe une certaine limite à cette augmentation, limite qui permet encore de distinguer les coups dus au thoron, car le niveau de bruit des photomultiplicateurs croît avec la tension, augmentant ainsi le comptage de fond.

Si on trace une courbe de  $S^2/b$  en fonction de  $V$  ( $S$  = nombre de coups corrigés/mn dus à l'échantillon, " $b$ " = nombre de coups de fond/mn et " $V$ " = tension appliquée au photomultiplicateur), il existe un point où le rapport commence à diminuer lorsque la tension augmente (Figure 8). La tension en ce point correspond à la sensibilité optimale du photomultiplicateur particulier utilisé dans l'instrument lorsque les réglages du compteur restent constants.

Une fois les conditions optimales d'opérations établies, on effectue l'étalonnage en analysant différentes quantités de thorium étalon et en traçant une courbe du nombre de coups/mn dus à l'échantillon en fonction de la teneur en thorium, en milligramme de  $\text{ThO}_2$ .

If a plot of  $S^2/b$  vs.  $V$  is drawn (where "S" = corrected counts/minute due to the sample, "b" = counts/minute due to background, and "V" = voltage applied to the photomultiplier tube, there is a point where the ratio begins to decrease with increasing voltage (Figure 8). The voltage at this point produces optimum sensitivity for the particular photomultiplier tube used in the instrument when the scaling-unit controls are kept at a constant setting.

After optimum operating conditions have been established, calibration is carried out by running different amounts of a thorium standard and drawing a



③ FIG 10—INCREASE IN BACKGROUND COUNTING RATE

110

1. coups par minute

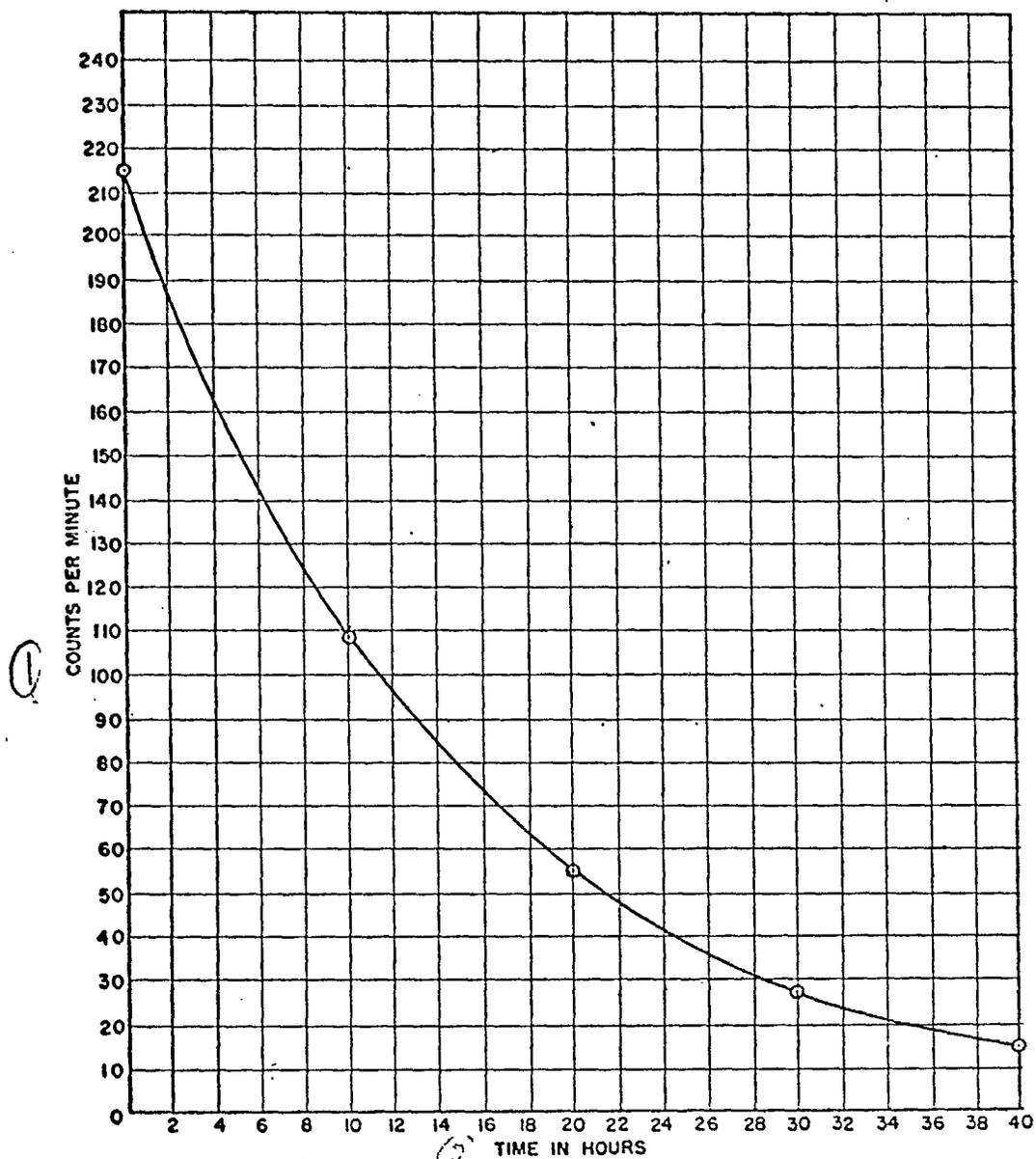
2. durée de l'essai en minute

3. Fig. 10 - augmentation de la vitesse du comptage de fond.

1. coups par minute

2. temps en heure

3. Fig. 11 - désintégration de fond avec période du  
thorium B.



3 FIG. II — DECAY OF HIGH BACKGROUND WITH HALF LIFE OF ThB

graph of net counts/minute due to sample vs. thorium content in milligrams  $\text{ThO}_2$ . A typical curve is shown in Figure 9. In practice a standard sample is run each day to check the calibration. A continuous run of samples and standards will produce a gradual increase in the background counting rate. Figure 10

La Figure 9 présente une courbe caractéristique. En pratique, on analyse chaque jour un échantillon étalon pour s'assurer que le système est encore étalonné. Une analyse continue d'échantillons et d'étalons produit une augmentation graduelle de la vitesse de comptage de fond. La figure 10 illustre cette augmentation avec 19.2 mg de  $\text{ThO}_2$ . Les émanations de cette masse de  $\text{ThO}_2$  entrent en contact avec la substance luminescente pendant 105 minutes sur une durée totale de 300 minutes.

-20-

Le comptage de fond qui s'ajoute aux désintégrations normales dans la substance luminescente est dû aux rayons alpha produits par la désintégration du thorium  $\text{C}^{\text{I}}$  et  $\text{C}^{\text{II}}$ , autres membres de la série radioactive du thorium comme le thoron, qui ont des périodes très courtes de 0.3 micro-secondes et de 3.1 minutes respectivement. Ces deux éléments qui émettent des particules alpha atteignent rapidement l'équilibre avec le membre de plus longue période de la série, demeurant après la désintégration du thoron et se désintègrent avec la période du thorium B, c'est-à-dire environ 10.6 heures. Ce phénomène est illustré à la figure 11 qui présente une courbe de la désintégration de fond provenant d'une substance luminescente fortement contaminée.

1. nombre de coups corrigés par minute
2. rapport uranium/thorium
3. Fig. 12 - invariabilité de la vitesse de comptage du thorium avec la teneur de l'échantillon en uranium.

#### 5. RÉACTIFS

Acide chlorhydrique concentré:

Acide nitrique concentré:

Acide fluorhydrique concentré:      qualité réactif, 48 %

Acide perchlorique concentré:

Peroxyde d'hydrogène:                      qualité réactif, 30 %

Chlorhydrate d'hydroxylamine:

Fluorure de potassium anhydre:      KF

Charbon de sucre;

## Solution de lavage

(acide fluorhydrique) 16 %: une partie d'acide concentré  
(48 %) dans 2 parties d'eau.

## Solution de lavage

(acide fluorhydrique) 2 %: (48 %) dans 23 parties d'eau.

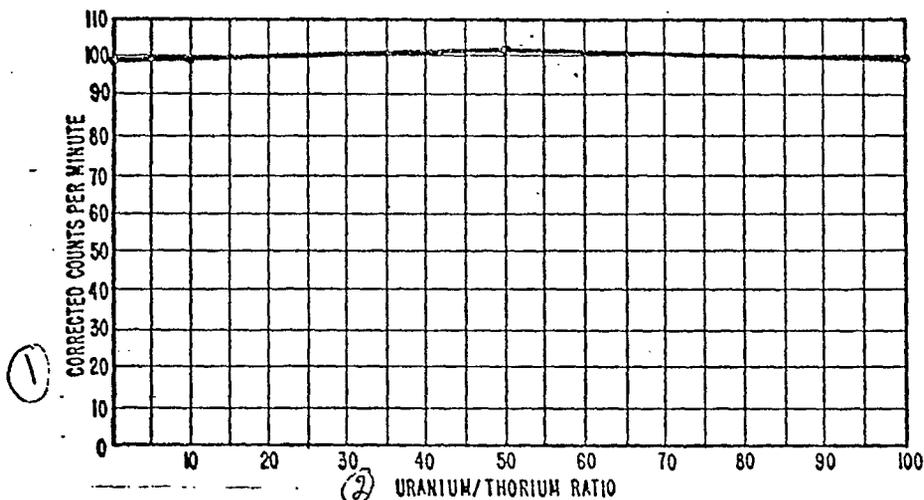
## Solution de "relargage"

au nitrate d'aluminium:

190g de  $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 85 ml  
et 15 ml d'acide nitrique concentré.  
Tiédir pour dissoudre. Conserver  
dans un contenant couvert dans un  
endroit légèrement chaud, mais  
refroidir avant l'usage.

shows such an increase due to 19.2 mg ThO<sub>2</sub>. The emanation from this amount contacted the phosphor for 105 minutes out of a total run time of 300 minutes.

The background count above that due to natural disintegrations within the phosphor is due to alpha rays produced in the disintegration of thorium C<sup>I</sup> and C<sup>II</sup>, daughter products of thoron which have very short half-lives of 0.3 micro-seconds and 3.1 minutes respectively. These two alpha-emitting elements quickly reach equilibrium with the longest-lived member left after the disintegration of thoron, and decay with the half-life of thorium B, i.e. approximately 10.6 hours. This is shown in Figure 11, which is a plot of the background decay from a highly contaminated phosphor.



③ FIG. 12 - INDEPENDENCE OF THORIUM COUNTING RATE ON URANIUM CONTENT OF SAMPLE

### 5. REAGENTS

- Hydrochloric acid, concentrated: \_\_\_\_\_
- Nitric acid, concentrated: \_\_\_\_\_
- Hydrofluoric acid, concentrated: Reagent 48%.
- Perchloric acid, concentrated: \_\_\_\_\_
- Hydrogen peroxide: Reagent 30%.
- Hydroxylamine hydrochloride: \_\_\_\_\_
- Potassium fluoride, anhydrous: KF.
- Sugar charcoal: \_\_\_\_\_
- Hydrofluoric acid wash solution, 16%: 1 part of concentrated (48%) acid to 2 parts of water.
- Hydrofluoric acid wash solution, 2%: 1 part of concentrated (48%) acid to 23 parts of water.
- Aluminum nitrate salting solution: 190 gm Al<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, 85 ml water and 15 ml concentrated nitric acid. Warm to dissolve. Keep in a covered container in a warm place, but cool before using.

- Mélange oxyde de mésityle-hexane: 950 ml d'oxyde de mésityle et 50 ml d'hexane,
- Acide nitrique à 10 % (v/v): 10 ml d'acide nitrique concentré dilué à 100 ml avec de l'eau,
- Acide nitrique à 5 % (v/v):
- Solution de nitrate de lanthane: 20 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 1 litre d'acide nitrique à 5%.  
1 millilitre ÷ 10 mg de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .
- Solution saturée de borax: pour traitement des brûlures par l'acide fluorhydrique.
- Solution de nitrate de thorium "vieilli" Uniquement pour la mesure des émanations du thorium.

*A Ne pas employer comme étalons colorimétriques.*

Préparer une solution renfermant 20 mg de  $\text{ThO}_2$  (en nitrate) dans 200 ml d'une solution d'acide nitrique à 1 %.  
Employer un oxyde ou un nitrate de thorium âgé de plus de 30 ans. Etalonner la solution par gravimétrie en pipettant une partie aliquote convenable dans un bécher et en évaporant jusqu'à l'obtention d'un faible volume. Transvaser dans un creuset chauffé à haute température et taré, évaporer à siccité et calciner à 100 C jusqu'à masse constante.

- Solution d'acide sébacique-méthanol: 50 g d'acide sébacique dans 1 litre de méthanol à 99 %.
- Solution d'oxalate de méthyle-méthanol: 500 g d'oxalate de méthyle dans 1 litre de méthanol à 99 %.
- Solution aqueuse de Thorin à 0.375 %: 3.75 g d'acide (hydroxy-2 disulfo-3, 6 naphtyl-azo-1)-2 benzènearsonique dans un litre d'eau.
- Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 %: 50 g de  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  par litre d'eau.

Solution de thorium (étalon colorimétrique); Dissoudre 10.0 g de nitrate de thorium, qualité réactif, et *non* le produit vieilli utilisé comme étalon dans la mesure des émanations) dans 25 ml d'acide nitrique à 5 % et diluer à 1 000 ml. Déterminer la teneur en  $\text{ThO}_2$  en pipettant une partie aliquote renfermant au moins 50 mg de  $\text{ThO}_2$  dans un creuset en platine chauffé à haute température et taré, et peser le résidu obtenu après séchage et calcination à  $1\ 100^\circ\text{C}$  jusqu'à masse constante.

*Préparation de la courbe d'étalonnage colorimétrique (pour la section 6.d.1.)*

Faire un essai à blanc. Pipetter des parties aliquotes de solution étalon de thorium renfermant entre 100 et 3 000 microgrammes de  $\text{ThO}_2$  dans des béchers de 250 ml et diluer à 100 ml avec de l'eau. Neutraliser avec de l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à ce que la solution présente une turbidité persistante, puis ajouter 5,0 ml d'acide chlorhydrique concentré. Transvaser dans une fiole jaugée de 250 ml, ajouter 10 ml d'une solution de Thorin à 0.375 % et diluer au trait de jauge à la température ambiante. Déterminer la densité optique des solutions à 545 m $\mu$  avec des cuves Corex de 1 cm et de 5 cm à l'aide du spectrophotomètre Beckman Modèle B en employant le blanc traité comme précédemment. Avec les valeurs obtenues avec les deux cuves, tracer un graphique en plaçant les densités optiques en abscisses et le nombre de microgrammes de  $\text{ThO}_2$  par 250 ml en ordonnées.

*Préparation de la courbe d'étalonnage colorimétrique (pour la section 6.d.2.)*

Effectuer un essai à blanc. Prélever des parties aliquotes de solution de thorium (étalon colorimétrique) renfermant entre 100 et 3 000 microgrammes de  $\text{ThO}_2$ . Ajouter 5 ml d'acide perchlorique et faire fumer à siccité. Dissoudre de nouveau dans 5 ml d'acide chlorhydrique concentré à 5 % et 25 ml d'eau. Verser 10 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine et faire bouillir pendant 3 ou 4 minutes. Refroidir à la température ambiante et transvaser dans des fioles jaugées de 250 ml. Ajouter 10 ml de Thorin à 0,375 % et diluer au trait de jauge.

- 22 -

Déterminer la densité optique des solutions à 545 m $\mu$  dans des cuves Corex de 1 cm et de 5 cm à l'aide du spectrophotomètre Beckman Modèle B en employant le blanc traité comme précédemment. Avec les valeurs obtenues avec les deux cuves, tracer un graphique en plaçant les densités optiques en abscisses et le nombre de microgrammes de  $\text{ThO}_2$  par 250 ml en ordonnées.

## 6. MODE OPÉRATEUR - DESCRIPTIONS DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Pour réduire le nombre de techniques individuelles nécessaires, la présente méthode permet de traiter un grand nombre de matériaux différents en utilisant diverses combinaisons d'un petit nombre d'étapes. La liste suivante donne les matériaux rencontrés et les diverses étapes suivies durant leur traitement.

1. Minerais, combinaison de la méthode des émanations et de la colorimétrie, sections 6.a.1, 6.b, 6.c, 6.d.1.
  2. Echantillons pauvres en zirconium, titane, niobium et tantale, renfermant moins de 0,1 % de  $\text{ThO}_2$ , sections 6.a.2, 6.b, 6.d.2.
  3. Echantillons riches en zirconium, titane, niobium et tantale renfermant plus de 0,05 % de  $\text{ThO}_2$ , sections 6.a.3, 6.c, 6.d.1.
  4. Echantillons renfermant plus de 0,1 % de  $\text{ThO}_2$ , sections 6.a.4, 6.c, 6.d.1. ou 6.e.
  5. Echantillons renfermant de grandes quantités de sulfate de calcium (gâteau de gypse) et/ou de terres rares, sections 6.a.5, 6.b, 6.d.2.
  6. Précipités d'hydroxyde et d'oxalate de thorium renfermant au moins 25 % de  $\text{ThO}_2$ , sections 6.a.6, 6.b, 6.e.
  7. Solutions amine-kérosène, section 6.a.7, 6.b, 6.d.2.
  8. Agent d'extraction organique, méthode générale, sections 6.a.8, 6.b, 6.d.2.
  9. Liqueur de lixiviation aqueuse et solutions d'épuisement, sections 6.a.9, 6.b, 6.d.2.
- 6.a. Préparation préalable
- 6.a.1. *Décomposition et mesure des émanations du thorium (minerais uniquement).*

Peser une quantité appropriée de minerai (jusqu'à 5 g) dans une capsule de 150 ml en platine, imprégner d'environ 3 ml d'eau et placer sous une hotte. Porter des lunettes de protection et des gants en caoutchouc. Ajouter avec précaution 25 ml d'acide fluorhydrique concentré. Évaporer presque à siccité, à feu doux. Deux fois de plus, verser des portions de 25 ml d'acide fluorhydrique, bien agiter avec une tige de nickel et évaporer presque à siccité, à haute température (il est moins probable qu'il se produise des éclaboussures). Avec une quantité minérale d'eau, transvaser complètement le contenu de la capsule en platine dans un bêcher de 250 ml. Ajouter avec soin 20 ml d'acide nitrique concentré et 20 ml d'acide perchlorique concentré. Évaporer tout juste à l'apparition des fumées, puis couvrir avec un verre de montre et traiter au reflux dans de l'acide perchlorique pendant 5 minutes. Enlever le verre de montre et évaporer presque à siccité. Refroidir, ajouter 75 ml d'acide nitrique à 10 % et faire bouillir pour dissoudre. Si un résidu brun rougeâtre (fer) subsiste, ajouter 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et continuer à faire bouillir. Si le résidu est d'un blanc grisâtre, il s'agit peut-être d'un composé de titane. Dans ce cas, ajouter 5 ml de peroxyde d'hydrogène et faire bouillir à feu doux.

Filterer le résidu restant sur un petit papier-filtre Whatman n° 42 et conserver le filtrat. Sécher et calciner le papier dans un creuset de 30 ml en platine et faire fondre avec 5 g de carbonate de sodium. Refroidir le creuset, transvaser son contenu dans un bécher de 250 ml et dissoudre avec soin le produit fondu dans de l'acide nitrique à 25 %. Mélanger cette solution au filtrat. Diluer l'échantillon à 200 ml.

Faire bouillir la solution pour éliminer toute émanation (c'est-à-dire chasser le radon accumulé provenant de la série de l'uranium). En même temps, déterminer la lecture de fond initiale, effectuer le dosage d'une solution de nitrate de thorium vieilli, puis rincer convenablement le tube d'échantillon et faire une deuxième détermination de la lecture de fond. Pour terminer, régler le débit d'air pour atteindre une pression suffisante pour empêcher la diffusion de l'échantillon dans le verre fritté, et verser complètement l'échantillon dans le tube. Placer le bouchon du haut et faire circuler l'air dans la solution avec le même débit que pendant l'étalonnage et la normalisation. Laisser l'air barbotter dans la solution pendant 5 minutes sans comptage, puis compter les coups pendant un intervalle suffisant pour que leur nombre atteigne le seuil de signification statistique nécessaire (17); calculer alors le nombre de coups par minute. Transvaser complètement la solution dans un bécher de 600 ml. Rincer soigneusement le tube d'échantillon et prendre de nouveau une lecture de fond. Corriger les valeurs obtenues avec l'étalon et l'échantillon pour tenir compte des coups de fond, et calculer la teneur en thorium à partir de leur rapport.

Traiter la solution utilisée pour ce dosage par l'acide sébacique (6.b) et l'oxyde de mésityle (6.c), et terminer en effectuant un dosage colorimétrique tel que décrit à la section 6.d.1.

6.a.2. *Décomposition et traitement préalable (s'il n'est pas nécessaire de mesurer les émanations), échantillons pauvres en zirconium, titane, niobium et tantale, renfermant moins de 0.1 % de ThO<sub>2</sub>.*

Peser une portion appropriée d'échantillon renfermant 1 à 50 mg de ThO<sub>2</sub> (jusqu'à 5 g) dans une capsule de 150 ml en platine, ajouter environ 3 ml d'eau et placer sous une hotte. Porter des lunettes de protection et des gants en caoutchouc. Ajouter avec soin 25 ml d'acide fluorhydrique concentré. Evaporer presque à siccité, à feu doux. Deux fois de plus, verser des portions de 25 ml d'acide fluorhydrique, agiter convenablement avec une tige de nickel et évaporer presque à siccité, à haute température (il est moins probable qu'il se produise des éclaboussures). Pour terminer, ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique, puis 30 ml d'eau et chauffer dans un bain de vapeur pendant 10-15 minutes.

Refroidir les solutions, verser 1 ml de nitrate de lanthane et agiter convenablement avec une tige de nickel. Transvaser complètement dans des flacons pour centrifuge de 8 oz, en polyéthylène, laisser reposer

pendant au moins 1 heure et centrifuger pendant 15 minutes à 2 000 tr/mn. Décanter et jeter le liquide surnageant. Ajouter 50 ml de la solution de lavage (acide fluorhydrique) à 2 % dans les flacons en polyéthylène, agiter convenablement, centrifuger et de nouveau jeter le liquide surnageant.

Transvaser les fluorures insolubles dans un bécher en verre de 250 ml et ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré et 15 ml d'acide perchlorique concentré. Evaporer presque à siccité et dissoudre de nouveau en faisant bouillir avec 75 ml d'acide nitrique à 5 %. Si un résidu subsiste, filtrer à travers un petit papier-filtre Whatman n° 42 et recueillir le filtrat dans un bécher de 600 ml, conserver le filtrat. Sécher le papier et le résidu, et calciner dans un creuset de 30 ml en platine. Faire fondre avec 5 g de carbonate de sodium, placer le creuset dans un bécher de 250 ml et dissoudre avec soin le produit fondu dans une quantité minimale d'acide nitrique à 25 %. Mélanger les filtrats du bécher de 600 ml et amener le volume à environ 200 ml.

Traiter alors la solution par l'acide sébacique, (section 6.b) et compléter le dosage par colorimétrie en utilisant la méthode décrite dans la section 6.d.2.

6.a.3. *Décomposition et traitement préalable, échantillon riche en zirconium, titane, niobium et tantale, renfermant plus de 0.05 % de  $\text{ThO}_2$ .*

Peser une portion appropriée d'échantillon (jusqu'à 2 g) dans une capsule de 150 ml en platine et imprégner avec 3 ml d'eau. Placer sous une hotte. Porter des lunettes de protection et des gants en caoutchouc. Ajouter avec soin 25 ml d'acide fluorhydrique. Evaporer presque à siccité, à feu doux sur une plaque chauffante recouverte d'une épaisse couche d'amiante. Ajouter une deuxième portion de 25 ml d'acide fluorhydrique, agiter convenablement avec une tige de nickel et de nouveau évaporer presque à siccité, (en chauffant plus fortement que précédemment). Ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique concentré puis 30 ml d'eau et chauffer dans un bain de vapeur pendant 15 minutes pour dissoudre les fluorures solubles.

Refroidir à la température ambiante et transvaser dans des flacons de 8 oz, en polyéthylène. Agiter vigoureusement la solution, ajouter 1 ml de nitrate de lanthane. Laisser reposer au moins 1 heure, puis centrifuger les échantillons pendant 15 minutes. Jeter le liquide surnageant. Verser les fluorures insolubles dans la capsule de platine initiale, évaporer presque à siccité et ajouter 60 g de fluorure de potassium anhydre. Couvrir d'une mince couche de charbon de sucre et faire brûler au-dessus d'un chalumeau Fisher, au gaz propane, pendant 2 minutes ou jusqu'à ce que le produit fondu devienne clair. Eviter une trop longue fusion pour empêcher la formation d'oxyfluorure de thorium qui se redissout difficilement.

Refroidir, ajouter 80 ml d'acide fluorhydrique et laisser macérer sous des lampes à infrarouge, sous une hotte bien ventilée pendant au moins 30 minutes ou jusqu'à ce que le produit fondu soit complètement redissout à l'exception des fluorures insolubles de thorium, de terres rares et de calcium.

Verser le mélange chaud de fluorure dans des flacons de polyéthylène de 8 oz et centrifuger pendant 3 minutes. Jeter le liquide surnageant et ajouter 100 ml d'une solution chaude d'acide fluorhydrique à 16 %. Ajouter 20 ml de la solution de "relargage" (au nitrate d'aluminium) et chauffer dans un bain de vapeur pour dissoudre les fluorures. Agiter de temps à autre, refroidir à la température ambiante et procéder à la séparation par l'oxyde de mésityle (6.b) en omettant l'étape de précipitation par l'acide sébacique. Terminer en suivant la méthode de la section 6.d.1.

6.a.4. *Décomposition des minerais, concentrés et résidus renfermant plus de 0.1 % de ThO<sub>2</sub>.*

Dans une capsule de 150 ml en platine, placer une portion appropriée d'échantillon renfermant de 1 à 50 mg de ThO<sub>2</sub> (0.1 à 1 g) et broyé à - 200 mailles. Imprégner d'un peu d'eau et ajouter une solution de nitrate de lanthane équivalant à 4.0 mg de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Placer sous une hotte. Porter des lunettes de protection et des gants en caoutchouc. Ajouter lentement et avec précaution 20 ml d'acide fluorhydrique concentré. Placer sur une partie de plaque chauffante recouverte d'une épaisse couche d'amiante et évaporer presque à siccité en évitant les éclaboussures. Répéter le traitement par l'acide fluorhydrique, en effectuant l'évaporation à une température plus élevée jusqu'à ce qu'il ne demeure plus que 2 ml d'acide fluorhydrique. Ajouter alors 60 g de fluorure de potassium anhydre, couvrir d'une mince couche de charbon de sucre et faire fondre au-dessus d'un chalumeau Fisher au gaz propane pendant 2 minutes ou jusqu'à ce que le produit fondu devienne clair. (Eviter de faire fondre pendant une trop longue période, puisqu'il peut se former de l'oxyfluorure de thorium qui se dissout difficilement). Refroidir, ajouter 80 ml d'acide fluorhydrique et laisser macérer sous des lampes à infrarouge sous une hotte bien ventilée pendant au moins 30 minutes ou jusqu'à la dissolution complète du produit fondu, ne laissant que des fluorures insolubles de thorium, de terres rares et de calcium. Briser le produit fondu durant la digestion.

Transvaser le mélange chaud de fluorure dans des flacons de 8 oz en polyéthylène et centrifuger pendant 3 minutes. Décantier et jeter le liquide surnageant. Mélanger le précipité à 100 ml d'une solution chaude d'acide fluorhydrique à 16 %, centrifuger et de nouveau jeter le liquide surnageant.

Effectuer la séparation par l'oxyde de mésityle décrite à la section 6.c, en omettant la séparation par l'acide sébacique de la section 6.b et compléter en suivant la méthode décrite dans la section 6.d.1.

- 25 -

6.a.5 *Décomposition et traitement préalable d'échantillons renfermant de grandes quantités de sulfate de calcium (gâteau de gypse) et/ou de terres rares*

Dans un bécher de 250 ml, placer une portion d'échantillon renfermant au moins 0.5 mg de  $\text{ThO}_2$ . Ajouter 5 ml d'acide nitrique, 10 ml d'acide perchlorique et 10 ml de solution de lanthane. Placer sur une plaque chauffante et évaporer presque à siccité. Ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré et 25 ml d'eau et porter à l'ébullition pour dissoudre de nouveau. Diluer à 100 ml, ajouter 0.5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et refroidir à la température ambiante. Amener le pH à 10 en utilisant de l'hydroxyde d'ammonium concentré et en ajouter 5 ml en excès. Ajouter une petite quantité de pâte à papier et laisser reposer pendant 1 heure. Filtrer sur un papier-filtre Whatman N° 41H et jeter le filtrat.

Placer le papier et le précipité dans le bécher initial. Évaporer plusieurs fois en présence d'acide nitrique pour détruire la majeure partie des matières organiques. Enfin, verser 10 ml d'acide nitrique et 10 ml d'acide perchlorique puis évaporer presque à siccité.

Ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré, agiter pour dissoudre et reprendre dans 25 ml d'eau. Transvaser dans un bécher de 600ml, amener le volume à 200 ml et continuer en suivant les méthodes décrites aux sections 6.b et 6.d.2. Omettre la séparation par l'oxyde de mésityle, de la section 6.c).

6.a.6 *Décomposition des précipités d'hydroxyde et d'oxalate de thorium renfermant au moins 25 % de  $ThO_2$*

Prélever des portions suffisamment représentatives de l'échantillon (par exemple 5 g) dans des pèse-substances de 12 ml, avec bouchons en verre, qui auront reposé dans la cage de la balance pour atteindre l'équilibre avec le milieu ambiant. Inutile de prélever une masse exacte, mais peser plutôt une quantité approximative, aussi rapidement que possible, en utilisant une cuillère de dimension appropriée. Si le résultat doit être exprimé en poids sec, prélever en même temps un échantillon pour la détermination de l'humidité (méthode M-1). Boucher immédiatement le flacon d'échantillon et les pèse-substances; déterminer la masse exacte de ces pèse-substances et trouver la masse d'échantillon par différence.

Transvaser dans un bécher de 400 ml, rincer les parois avec de l'eau puis de l'acide nitrique dilué (1:1, v/v) et finalement nettoyer avec une spatule en caoutchouc.

Ajouter entre 50 et 75 ml d'acide nitrique concentré. Couvrir avec un verre de montre et laisser macérer pendant 1 heure sous des lampes à infrarouge, en agitant de temps à autre. Si l'échantillon ne se dissout pas complètement, le placer sur une plaque chauffante, enlever le verre de montre et porter à l'ébullition jusqu'à dissolution complète.

Si un résidu de silice subsiste, filtrer et conserver le filtrat. Sécher le papier et le calciner dans une capsule de 60 ml en platine. Ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique et évaporer à siccité. Répéter ce traitement, puis préparer une suspension du résidu dans 20 ml d'acide nitrique et transvaser dans un bécher de 250 ml. Ajouter 20 ml d'acide perchlorique et évaporer aux fumées. Couvrir et traiter au reflux pendant 15 minutes. Refroidir, diluer avec 50 ml d'eau et combiner au filtrat initial. Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 ml et diluer au trait de jauge à la température ambiante.

Pipetter une partie aliquote appropriée renfermant 50-100 mg de  $\text{ThO}_2$  dans un bécher de 600 ml et diluer à 200 ml. Effectuer la séparation par l'acide sébacique (section 6.b) et compléter par la méthode gravimétrique (section 6.e).

6.a.7 *Extraction et traitement préalable des solutions d'amine-kérosène*

- 26 -

Pipetter une partie aliquote appropriée (10-50 ml) de solution organique dans une ampoule à décanter de 125 ml. Ajouter 2 ml de carbonate de sodium à 10 % par 10 ml de solution organique prélevée. Agiter l'ampoule pendant 1 minute, puis laisser les phases se séparer. Faire couler la phase aqueuse dans un bécher de 250 ml. Verser 2 ml additionnels de carbonate de sodium dans l'ampoule à décanter.

Sans agiter l'ampoule, laisser simplement couler la solution pour rincer la tige. Pour terminer, laver la tige avec de l'eau. Répéter trois fois cette extraction.

Avec de l'acide nitrique concentré, neutraliser avec précaution la solution contenue dans le bécher. Ajouter environ 5 ml d'acide nitrique en excès et verser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml. Pipetter une partie aliquote appropriée (renfermant au moins 500) dans un bécher de 600 ml, ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré et évaporer à siccité sous des lampes à infrarouge. Verser 10 ml d'acide nitrique concentré, puis de 10 à 20 ml d'acide perchlorique concentré et évaporer presque à siccité. Ajouter 5 ml d'acide nitrique, suivis de 25 ml d'eau et tiédir pour dissoudre. Amener le volume à 200 ml et continuer en suivant les méthodes décrites dans les sections 6.b et 6.d.2.

6.a.8 *Traitement préalable des agents d'extraction organiques- Méthode générale (les méthodes U-4 présentent d'autres modes opératoires appropriés)*

Pipetter une partie aliquote convenable dans un creuset en porcelaine Coors N<sup>o</sup> 1A. Insérer un morceau de papier-filtre enroulé, de 1" de long et de  $\frac{1}{2}$ " de large qui servira de mèche. Placer sous une hotte et faire brûler jusqu'à ce que la matière organique soit complètement calcinée et qu'il ne subsiste que du charbon. (Remplacer la mèche si nécessaire). Enfin, brûler le charbon en plaçant le creuset dans un moufle chaud (400-600 °C) pendant 2 ou 3 minutes. Enlever et laisser refroidir. Ajouter 10 ml d'acide nitrique et une goutte d'acide fluorhydrique 1:40 (v/v) puis faire tiédir pour dissoudre. Transvaser dans un bécher de 600 ml. Répéter deux fois de plus ce traitement par l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique. Évaporer la solution dans le bécher presque à siccité, puis reprendre dans 5 ml d'acide nitrique et 25 ml d'eau. Diluer à 200 ml et continuer en suivant les méthodes des sections 6.b et 6.d.2.

6.a.9 *Traitement préalable des solutions aqueuses de lixiviation et d'extraction*

Pipetter une partie aliquote appropriée (renfermant au moins 0.5 mg de ThO<sub>2</sub>) dans un bécher de 250 ml. Ajouter 5 ml d'acide nitrique, 10 ml d'acide perchlorique et 10 ml d'une solution de lantane et faire évaporer presque à siccité. Ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré et 25 ml d'eau puis porter à l'ébullition pour dissoudre de nouveau.

Diluer à 100 ml, ajouter 0.5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et refroidir à la température ambiante. Amener le pH à 10 avec de l'hydroxyde d'ammonium, puis ajouter 5 ml en excès. Ajouter une petite quantité de pâte à papier et laisser macérer pendant une heure. Filtrer à travers un papier-filtre Whatman n° 41 H. Jeter le filtrat.

Placer le papier et le précipité dans le bécher initial. Évaporer presque à siccité en présence de 10 ml d'acide nitrique et de 10 ml d'acide perchlorique. Reprendre les perchlorates dans 5 ml d'acide nitrique concentré et 25 ml d'eau. Transvaser dans un bécher de 600 ml, diluer à 200 ml et continuer en suivant les méthodes des sections 6.b et 6.d.2.

#### 6.b. Séparation par l'acide sébacique

Dans un bécher de 600 ml, ajouter 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine à environ 200 ml des solutions obtenues après les traitements décrits aux sections 6.a.1, 6.a.2, 6.a.6, 6.a.7, 6.a.8 et 6.a.9. Chauffer dans un bain de vapeur pendant 15 minutes. Verser de l'hydroxyde d'ammonium ou de l'acide nitrique, amener le pH à 2.6 (mesuré à l'aide d'un pHmètre). Ajouter 20 ml d'une solution d'acide sébacique et porter à l'ébullition pendant 3 minutes. Transvaser les échantillons dans le bain de vapeur, ajouter 5 ml d'oxalate de méthyle et laisser macérer la solution pendant 15 minutes. Ajouter une certaine quantité de pâte à papier et filtrer la solution encore chaude dans un papier-filtre Whatman n° 50 en utilisant le Fisher Filtrator. Laver 5 fois le

précipité avec de l'eau bouillante et amener le pH à 2.6 avec de l'acide nitrique dilué.

- 27 -

Pour les échantillons riches (section 6.a.6), voir section 6.e (dosage gravimétrique).

Pour d'autres échantillons, remettre le précipité et le papier-filtre dans le bécher initial. Evaporer plusieurs fois à siccité en présence d'acide nitrique pour détruire la majeure partie de la matière organique. Pour terminer, faire fumer à siccité avec 10 ml d'acide nitrique concentré et 10 ml d'acide perchlorique concentré.

S'il faut passer directement au dosage colorimétrique (section 6.d.2, pour le gâteau de gypse et les concentrés de terres rares), ajouter 50 ml d'eau et faire tiédir pour dissoudre. Refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml et diluer au trait de jauge à la température ambiante. Si tout l'échantillon doit être employé pour le développement de la couleur, le transvaser dans un bécher de 250 ml.

#### 6.c Séparation par l'oxyde de mésityle

Analyser des étalons pour vérifier le degré d'extraction

Au résidu contenu dans le flacon de polyéthylène ou le bécher en verre (section 6.a.3 ou 6.a.4), ajouter 20 ml de solution de "relargage" au nitrate d'aluminium. Placer le contenant dans un bain de vapeur, couvrir avec un verre de montre et faire tiédir pour dissoudre.

Une fois le résidu complètement dissous, refroidir à la température ambiante. Transvaser la solution (une à la fois) dans une ampoule à décanter de 125 ml. Effectuer rapidement les extractions pour éviter la carbonisation de l'oxyde de mésityle. Ajouter 20 ml du mélange hexane-oxyde de mésityle dans le flacon initial, agiter et verser dans l'ampoule à décanter. Placer sur l'ampoule un bouchon N° 1 en polyéthylène et agiter vigoureusement pendant environ 20 secondes (et pas plus). Laisser les phases se séparer et verser rapidement la phase aqueuse dans une ampoule à décanter de 60 ml. Ajouter de nouveau 20 ml du mélange hexane-oxyde de mésityle et agiter pendant 20 secondes. Laisser les phases se séparer et jeter la couche aqueuse. Transvaser la couche organique de l'ampoule de 60 ml à l'ampoule de 125 ml et laver les couches organiques combinées avec 20 ml d'une solution de nitrate d'aluminium, c'est-à-dire boucher l'ampoule, l'agiter pendant 20 secondes, laisser les couches se séparer et jeter la couche aqueuse. Répéter cette épuration trois fois. Finalement, laisser reposer le contenu de l'ampoule pendant 15 minutes, faire couler et jeter la partie aqueuse qui se dépose.

Extraire le thorium de l'oxyde de mésityle avec quatre portions successives de 20 ml d'eau. Verser l'eau dans une fiole jaugée de 100 ml et diluer immédiatement au trait de jauge. S'il faut utiliser l'échantillon au complet, recueillir les eaux de lavage, renfermant environ 1500 microgrammes de thorium si possible dans un bécher de 250 ml et diluer à 100 ml.

## 6.d. Dosage colorimétrique

6.d.1 *Dosage colorimétrique (après une séparation par l'oxyde de mésityle)*

Remarque: Faire un essai à blanc.

S'il faut doser uniquement des traces de thorium, ou si on ne dispose que d'une petite masse d'échantillons, évaporer toute la solution échantillon jusqu'à l'obtention d'un petit volume et compléter dans des fioles jaugées de 25 ml, en réglant en conséquence les volumes de réactifs prélevés. Pour terminer, prendre une lecture avec des cuves de 5 cm.

Pour les échantillons courants, prélever une partie aliquote appropriée, neutraliser avec de l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à ce que la solution devienne et demeure trouble, puis ajouter 5.0 ml d'acide chlorhydrique concentré. Transvaser dans une fiole de 250 ml, ajouter 10 ml de thorin à 0.375 % et diluer au trait de jauge à la température ambiante.

- 28 - Agiter soigneusement et déterminer la densité optique des solutions à l'aide du spectrophotomètre Beckman, Modèle B et avec des cuves de 1 cm (ou de 5 cm si la partie aliquote prélevée pour le développement de la couleur renfermait moins de 100 de  $\text{ThO}_2$ ) à une longueur d'onde de 545 millimicrons. Déterminer le nombre de microgrammes, de  $\text{ThO}_2$  par 250 ml à l'aide d'une courbe d'étalonnage préparée au préalable.

6.d.2 *Dosage colorimétrique (après séparation par l'oxyde de mésityle).*

Remarque: Faire un essai à blanc

S'il faut doser uniquement des traces, évaporer toute la solution échantillon jusqu'à l'obtention d'un petit volume et compléter dans des fioles jaugées de 25 ml. Prélever les réactifs en conséquence et prendre une lecture avec des cuves de 5 cm.

Pour les échantillons courants, pipetter une partie aliquote appropriée de solution échantillon renfermant 1000-1500 de  $\text{ThO}_2$  dans un bēcher de 250 ml. Evaporer à siccité à feu doux ou dans un bain de vapeur. Reprendre dans 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et 25 ml d'eau. Ajouter 10 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 % et porter à l'ébullition. Refroidrir à la température ambiante puis transvaser une fiole jaugée de 250 ml. Ajouter 10 ml de Thorin à 0.375 % et diluer au trait de jauge.

Déterminer la densité optique de la solution à 545  $\mu$  à l'aide du spectrophotomètre Beckman Modèle B en utilisant un blanc traité comme l'échantillon. Déterminer le nombre de microgrammes de  $\text{ThO}_2$  par 250 ml à l'aide d'une courbe d'étalonnage préparée au préalable.

Comme précaution supplémentaire, analyser trois étalons renfermant entre 100 et 3000 microgrammes en employant la même méthode qu'avec les échantillons. Ceci permet d'apporter une correction pour tenir compte des pertes légères durant les manipulations.

### 6.e. Dosage gravimétrique

Dans un creuset taré de 30 ml en platine, placer le papier renfermant le précipité obtenu avec l'échantillon (traité en suivant les méthodes des sections 6.a.6 et 6.b). Sécher soigneusement sur une plaque chauffante, calciner au-dessus d'une flamme faible et finalement calciner dans un four à moufle entre 950 et 1000 °C pendant 30 minutes. Placer le creuset dans un dessiccateur renfermant un agent déshydratant efficace, laisser refroidir pendant 30 minutes, enregistrer la masse de  $\text{ThO}_2$  obtenue et calculer le pourcentage de  $\text{ThO}_2$ .

7. CALCULS

a) Dosage colorimétrique

$$\% \text{ de ThO}_2 = \frac{\gamma \text{ de ThO}_2 \text{ par 250 ml}}{1\ 000\ 000} \times \frac{\text{volume de solution finale}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

$$\text{g de ThO}_2 = \frac{\gamma \text{ de ThO}_2 \text{ par 250 ml}}{1\ 000\ 000} \times \frac{\text{volume de solution finale}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{1\ 000}{\text{volume de solution (ml)}}$$

Si le blanc donne presque la même lecture que l'échantillon, considérer la quantité de thorium comme inférieure au minimum décelable (valeur basée sur la masse d'échantillons et les volumes utilisés). Le minimum décelable peut être de 750 microgrammes de ThO<sub>2</sub> par 250 ml (cuve de 1 cm) ou de 150 microgrammes de ThO<sub>2</sub> par 250 ml avec des cuves de 5 cm, et la valeur à enregistrer calculée en conséquence, c'est-à-dire:

$$\% \text{ de ThO}_2 = \text{inférieur à } \frac{150\gamma \times \text{volume de solution finale} \times 100}{1\ 000\ 000 \text{ partie aliquote prélevée} \text{ masse d'échantillon}}$$

Si on effectue une dilution à 25 ml et si on emploie des cuves de 5 cm, la limite inférieure passe à 15γ de ThO<sub>2</sub>.

b) Dosage gravimétrique

$$\% \text{ de ThO}_2 = \frac{\text{masse de ThO}_2 \text{ (g)}}{\text{masse d'échantillon}} \times \frac{\text{volume de solution finale}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times 100$$

$$\text{g de ThO}_2/1 = \frac{\text{masse de ThO}_2 \text{ (g)}}{\text{volume d'échantillon (ml)}} \times \frac{\text{volume de solution finale}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times 1\,000$$

## Références

1. Kuznetsov, V.I.: *Compt. rend. acad. sci.*, URSS., 31, 898, 1941.
2. Kuznetsov, V.I.: *J. Gen. Chem (USSR)* 14, 914, 1944.
3. Thomason, P.E., Perry, M.A., and Byerly, W.M.: *Anal. Chem.*, 21, 1239, 1949.
4. Margerum, D.W., Byrd, C.H., Reed, S.A., and Banks, C.V.: *Anal. Chem.*, 25, 1219, 1953.
5. Clinch, J.: *Anal. Chim. Acta*, 14, 162, 1956.
6. Banks, C.V., and Byrd, C.H.: *Anal. Chem.*, 25, 416, 1953.
7. Banks, C.V., Klingman, D.W., and Byrd, C.H.: *Anal. Chem.*, 25, 992, 1953.
8. Bouvier, J.A.F.: *Mines Br., Ottawa* (unpublished work).
9. Perkins, R.W., and Kalkwarf, D.F.: *Anal. Chem.*, 28, 1989, 1956.
10. Zimmerman, J.B., and Bouvier, J.A.F.: *Mines Br., Ottawa*, Tech. Paper 14, 1955.
11. Bane, R.W.: U.S.A.E.C., CC 3336, Nov. 1945.
12. Smith, T.O., and James, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 34, 281, 1912.
13. Whittemore, J.F., and James, C.: *ibid.*, 35, 127, 1913.
14. Carron, M.K., Skinner, D.L., and Stevens, R.E.: *Anal. Chem.*, 27, 1058, 1955.
15. Levine, H., and Grimaldi, F.S.: *US. Geol. Surv.*, Report TEI 7, 1950.

16. Guest, R.J.: *Mines Br., Ottawa*, Tech. Paper N<sup>o</sup> 1, 1953.
17. METHOD Ra-1

Dosage colorimétrique du thorium  
par précipitation par l'oxalate en présence de lanthane

MÉTHODE Th-2

---

PORTÉE

La présente méthode s'applique au dosage rapide du thorium dans les solutions ou les précipitée à faible teneur en terres rares (1). Elle est principalement utilisée pour le dosage du thorium dans les concentrés d'uranium, aux fins de spécifications. Il ne s'agit pas d'une méthode générale d'analyse de minerais et d'autres substances de composition inconnue, pour lesquels on emploie plutôt les méthodes au sébaçate ou à l'oxyde de mésityle.

DOMAINE D'APPLICATION

Le domaine de cette méthode s'étend de 0.01 à 15 % de  $\text{ThO}_2$ , pour les échantillons solubles et de 0.005 g de  $\text{ThO}_2/1$  à 15 g de  $\text{ThO}_2/1$  pour les solutions.

PRINCIPE

On précipite le thorium d'une solution acide (HCl à environ 0.25 N) renfermant de l'acide oxalique, en présence de lanthane comme support et du  $\text{NH}_4\text{OH}$  comme agent d'ensemencement pour amorcer la précipitation (2) (3). L'insolubilité de l'oxalate de thorium a été traitée par Kall et Gordon (6) qui ont observé qu'en présence d'un support de terre rare, les pertes diminuent considérablement.

Avec 20 mg d'oxyde de lanthane, en suivant une technique semblable à celle que nous présentons ici, on a pu extraire 69 mg de  $\text{ThO}_2$  et les pertes ne s'élevaient qu'à 0.56 mg. Guest (2) a pu extraire complètement aussi peu que 22 $\gamma$  de  $\text{ThO}_2$ , en se servant de 1 à 2 mg de  $\text{La}_2\text{O}_3$  comme support.

Le précipité d'oxalate et le papier-filtre sont transvasés dans le bécher initial et évaporés presque à siccité en présence d'acides nitrique et perchlorique. On dissout les perchlorates dans du HCl dilué, puis on ajoute du chlorhydrate d'hydroxylamine pour amener le fer, le cérium et l'uranium sous une forme où ils ne créeront pas d'interférences; la teneur en thorium est alors déterminée par colorimétrie en présence de Thorin (4) (5). On trouvera une discussion des propriétés de ce réactif dans la méthode Th-1.

#### APPAREILLAGE

Pipettes jaugées

Fioles jaugées

Bécher, Griffin, forme basse;

Entonnoirs à filtration,

Bunsen, tige longue:

Spectrophotomètre: Beckman Modèle B

Cuves de

Spectrophotomètre: Corex, 1 cm et 5 cm de trajet optique

## Solution étalon de

thorium:

Dissoudre 10.5 g de nitrate de thorium ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau légèrement acidifiée par de l'acide nitrique. Diluer la solution à 500 ml dans une fiole jaugée. Vérifier la teneur en thorium par une précipitation par l'oxalate.

*Préparation de la courbe d'étalonnage*

Prélever des parties aliquotes d'une solution de thorium renfermant de 400 à 3 000 microgrammes de  $\text{ThO}_2$ . Ajouter 1 ml de la solution de lanthane et 1 ml d'acide perchlorique. Évaporer à siccité. Dissoudre de nouveau dans 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et diluer à environ 100 ml dans une fiole jaugée de 250 ml. Verser 10 ml de Thorin à 0.375 % et diluer au volume. Déterminer la densité optique de la solution à 545 millimicrons à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman Modèle B en utilisant un blanc préparé exactement comme l'échantillon, l'addition de thorium exclue. Tracer un graphique en plaçant la densité optique (déterminée avec des cuves Corex de 1 cm) en abscisses et les microgrammes de  $\text{ThO}_2$  dans 250 ml en ordonnées. Tracer également une courbe semblable en utilisant des cuves de 5 cm pour obtenir une plus grande précision avec des concentrations inférieures.

## MODE OPÉRATOIRE

Peser un échantillon de précipité ou prélever une partie aliquote de solution renfermant au moins 0.5 mg de  $\text{ThO}_2$ . Verser 10 ml d'acide nitrique et 10 ml d'acide perchlorique et faire fumer à siccité. Ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique concentré et chauffer à feu doux. Diluer à 100 ml et porter à ébullition. Verser 1 ml de solution de chlorure de lanthane (10 mg de  $\text{La}_3\text{O}_2$ ) puis ajouter 10 g d'acide oxalique. Porter à ébullition pendant 10 à 20 minutes. Refroidir à la température ambiante et ajouter 20 à 30 gouttes d'hydroxyde d'ammonium comme agent d'ensemencement. Laisser précipiter pendant au moins 4 heures et filtrer sur un papier-filtre Whatman N° 42. Rincer deux fois avec la solution d'acide oxalique à 2 %. Éviter des lavages trop fréquents, car une certaine quantité de thorium serait entraînée dans le filtrat. Placer de nouveau le papier et le précipité dans le béccher initial et évaporer à siccité plusieurs fois en présence d'acide nitrique. Ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré et 10 ml d'acide perchlorique concentré. Porter à ébullition jusqu'à l'apparition de fumée d'acide perchlorique. Couvrir d'un verre de montre et traiter au reflux pendant 5 minutes. Enlever le verre de montre et évaporer presque à siccité.

PRÉCAUTION: Porter des lunettes de protection.

Dissoudre les perchlorates dans 50 ml d'acide chlorhydrique à 10 % et 5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 %. Faire bouillir pendant 5 minutes. Refroidir à la température ambiante et transvaser dans une fiole jaugée de 250 ml. Ajouter 10 ml de Thorin à 0.375 % et diluer à 250 ml. Déterminer la densité optique à une longueur d'onde de 545 millimicrons à l'aide du spectrophotomètre Beckman B. Déterminer le nombre de microgrammes de  $\text{ThO}_2$  dans 250 ml à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement préparée. Traiter de la même façon un blanc et deux solutions étalons renfermant 500 microgrammes et 2 000 microgrammes de  $\text{ThO}_2$ .

CALCULS

$$\% \text{ de } \text{ThO}_2 = \frac{\gamma \text{ de } \text{ThO}_2 \text{ dans 250 ml (tiré du graphique)}}{1\ 000\ 000} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

Si l'échantillon donne une lecture voisine de celle du blanc, considérer la quantité du thorium comme inférieure au minimum décelable (valeur déterminée d'après la masse d'échantillon et les volumes utilisés) plutôt que d'utiliser l'expression entre "non décelé". On peut considérer comme minimum décelable 100 microgrammes par 250 ml pour les dosages colorimétriques avec des cuves de 1 cm; le résultat à enregistrer peut être calculé en conséquence, c'est-à-dire:

$$\% \text{ de } \text{ThO}_2 = \text{inférieur à } \frac{100}{1\ 000\ 000} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

## Références

1. Moeller, T.H., Schweitzer, G.K., and Starr, D.S.: *Chem Rev.*, 42, 68-71, 1942.
2. Guest, R.J.: *Mines Br., Ottawa*, Tech. Paper N<sup>o</sup> 1, 1953.
3. Williams, A.F.: *Analyst*, 77, 297-306, 1952.
4. Thomason, P.F., Perry, M.A., and Byerly, W.M.: *Anal. Chem.*, 21, 1239-41, 1949.
5. Margerum, D.W., Byrd, C.H., Reed, S.A., and Banks, C.V.: *Anal. Chem.*, 25, 1219-1221, 1953.
6. Kall, H.L., and Gordon, L.: *Anal. Chem.*, 25, 1256, 1953.

## Dosage volumétrique du thorium

### Méthode Th-3

---

#### PORTEE

La présente méthode s'applique au dosage des substances riches en thorium. Les faibles teneurs en thorium peuvent être déterminées par colorimétrie avec du Thorin (1).

#### DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de doser le thorium dans les concentrés de minerais et dans les produits renfermant plus de 10 % ou g/l d'oxyde de thorium.

#### PRINCIPE

Le thorium est séparé de la plupart des contaminants par traitement par l'oxalate. Après dissolution des oxalates, il est dosé par titrage spectrophotométrique en utilisant l'acide éthylène diamine-tétracétique (EDTA) comme titrant et le violet de pyrocatechol comme indicateur.

La séparation du thorium par l'oxalate représente une technique classique et de nombreux chercheurs y ont prêté attention (2, 3, 4, 5, 6). Même si les terres rares ne sont pas éliminées, cette méthode permet de séparer efficacement la plupart des contaminants, y compris ceux qui causeraient des interférences au cours du titrage subséquent. Il existe des informations contradictoires sur le degré de précipitations. On a observé, ici qu'en prenant des précautions, il était possible d'extraire presque complètement de grandes quantités de thorium (7). Il est toutefois souhaitable, particulièrement pour des

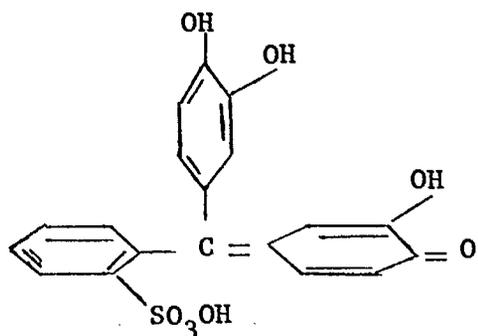


ou  $M^{+n}$  représente l'ion métallique  
 $Y^{-4}$ , l'ion EDTA,  
et  $MY^{-4}$ , le complexe.

Dans les conditions ordinaires, les complexes se forment dans le rapport 1:1, c'est-à-dire une mole d'agent chélateur par mole de cation.

Puisque l'EDTA donne des complexes avec presque tous les ions métalliques di -, tri-, et tétravalents (8, 9), il faut employer certaines techniques pour le rendre plus sélectif. On peut mentionner les trois méthodes suivantes: a) choix d'un pH où seul l'ion à titrer réagit avec l'agent chélateur, b) utilisation d'agents de masquage (substances formant des complexes plus stables avec les ions interférents que ne le fait l'EDTA), qui n'influent pas sur l'ion à titrer, c) utilisation de méthodes de séparation sélective pour éliminer l'ion interférent de la solution à titrer. Dans la méthode décrite ici, on emploie les techniques a) (pH de 2.8 à 3.2) et c) (séparation par l'oxalate). En raison de la libération d'ions hydrogène durant le titrage, il devient utile d'employer une solution tampon pour mieux régler le pH.

Parmi les nombreux indicateurs métallochromiques disponibles (10), le violet de pyrocatechol est celui qui convient le mieux. Cet indicateur, qu'on désigne également par pyrocatechol - sulfonephthaléine ou acide 2 - sulfonique - 3, 3', 4' - trihydroxyfuchsone, a la formule suivante:



À certains pH, ce composé forme des complexes fortement colorés avec de nombreux métaux (10). Les cations tri- et tétravalents donnent des complexes avec l'indicateur en solution tant alcaline qu'acide, les cations bivalents ne formant habituellement des complexes qu'en solution alcaline. Les documents de référence (8, 9, 10) présentent des informations plus détaillées sur les complexes formés par le métal et l'EDTA et par le métal et l'indicateur.

On emploie le titrage spectrophotométrique (11, 12, 13, 14) pour améliorer la reproductibilité du point de virage. Cette méthode prend une importance particulière dans les cas où les points de virage visuels seraient masqués et dans les travaux de très grande précision. Les points de virage visuels sont difficilement décelables lorsque a) la solution est fortement colorée, masquant ainsi un indicateur chimique, b) des indicateurs appropriés ne sont pas disponibles ou c) les conditions d'équilibre ne sont pas satisfaisantes (14).

Dans un titrage spectrophotométrique, l'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de la substance à titrer. Le point de virage est représenté par l'intersection de deux lignes droites dont les pentes sont déterminées par un certain nombre de points.

Puisqu'au voisinage du point d'équivalence, un point n'est pas plus valable qu'un autre, la non linéarité dans cette région ne masque pas les véritables points équivalents.

Aussi les analyses titrimétriques peuvent-elles être appliquées à certaines réactions incomplètes au point d'équivalence (12, 14).

Puisque le point de virage du violet de pyrocatechol n'est pas particulièrement précis durant le titrage du thorium avec l'EDTA, il est possible d'augmenter la sensibilité et la précision en déterminant le point de virage par spectrophotométrie plutôt que visuellement. Pour que la variation d'absorbance qui se produit au point de virage ait une pente adéquate, il faut utiliser au moins 1 mg d'indicateur par 10 mg de  $\text{ThO}_2$ .

#### *Élimination des impuretés*

Un certain nombre de cations et d'anions créent des interférences durant le titrage (10, 15). Parmi les cations qui forment avec l'EDTA un complexe interférent, on retrouve  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{MoO}_4^{-2}$  et  $\text{WO}_4^{-2}$ . Les anions qui créent des interférences sont, entre autres, le tartrate, le citrate, l'oxalate, le fluorure et le sulfate.

Le titrage peut être conduit efficacement en présence de quantités raisonnables d'ion perchlorate et également avec des quantités moyennes d'ions nitrate et chlorure (7). La séparation par l'oxalate permet d'éliminer un certain nombre d'ions interférents fréquents, y compris le titane (IV), qui, même en faible concentration, masque le point de virage et doit être complètement éliminé (7). Si

une petite quantité de fer ferrique subsiste après la séparation par l'oxalate, elle influe sur le point de virage; mais si le fer ferrique est réduit en fer ferreux par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acide ascorbique, il ne crée aucune interférence. L'hydroxylamine seule ne semble pas réduire totalement le fer, mais l'addition d'un peu d'acide ascorbique complète la réduction. L'acide ascorbique seul réduit le fer, mais le point de virage est plus net avec l'hydroxylamine (7). On n'a décelé aucune interférence due à la présence de quantités appréciables de terres rares comme le lanthane, le néodyme et le cérium (III) ni de grandes quantités d'uranium (7). Il ne se produira peut-être aucune interférence due aux  $Pb^{+2}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $NH_4^+$  (10, 15).

#### APPAREILLAGE

Béchers, Griffin,

forme basse: 250 ml

Pipettes jaugées: diverses grandeurs

Spectrophotomètre

Beckman DU: (avec un logement pour cuve de 1 cm, un logement de lampe n° 2360, refroidi directement à l'eau courante). On peut également utiliser le colorimètre Monochromatic (catalogue Bausch and Lomb n° 33-29-25) (Figure 1).

Cuves de spectrophotométrie: 1 cm

Porte-cuve: (pouvant contenir au moins  
2 cuves).

Bouteille d'azote:

Burettes: 10 ml (micro) et 25 ml.

Cellule de titrage: Fixer un tube à essai  
approprié (1.3 cm de dia  
4-8 cm de long) à la base  
d'un bécher à électrolyse  
de 200 ml (5 cm de diamètre,  
11 cm de long) puis fixer  
une cuve Pyrex de 1 cm, en  
verre optique, à la base du  
tube à essai. Enduire le  
bécher et le tube à essai  
d'une substance les rendant  
opaques (de la peinture  
noire par. ex.)  
(voir Figure 2).

Découper un trou dans un  
morceau de feutre rectan-  
gulaire (assez long pour  
couvrir le logement de la  
cuve) et placer la cuve dans  
le trou. On peut alors  
effectuer un réglage avec

un blanc en plaçant la  
cuve dans le porte-cuve  
ordinaire.

pHmètre:

Beckman, Modèle G.

Lunettes de protection:

- 4 -

#### REACTIFS

Acide nitrique:

Acide nitrique dilué: 1:1, (v/v).

Acide perchlorique:

Acide chlorhydrique:

Acide oxalique, qualité

: réactif:

①

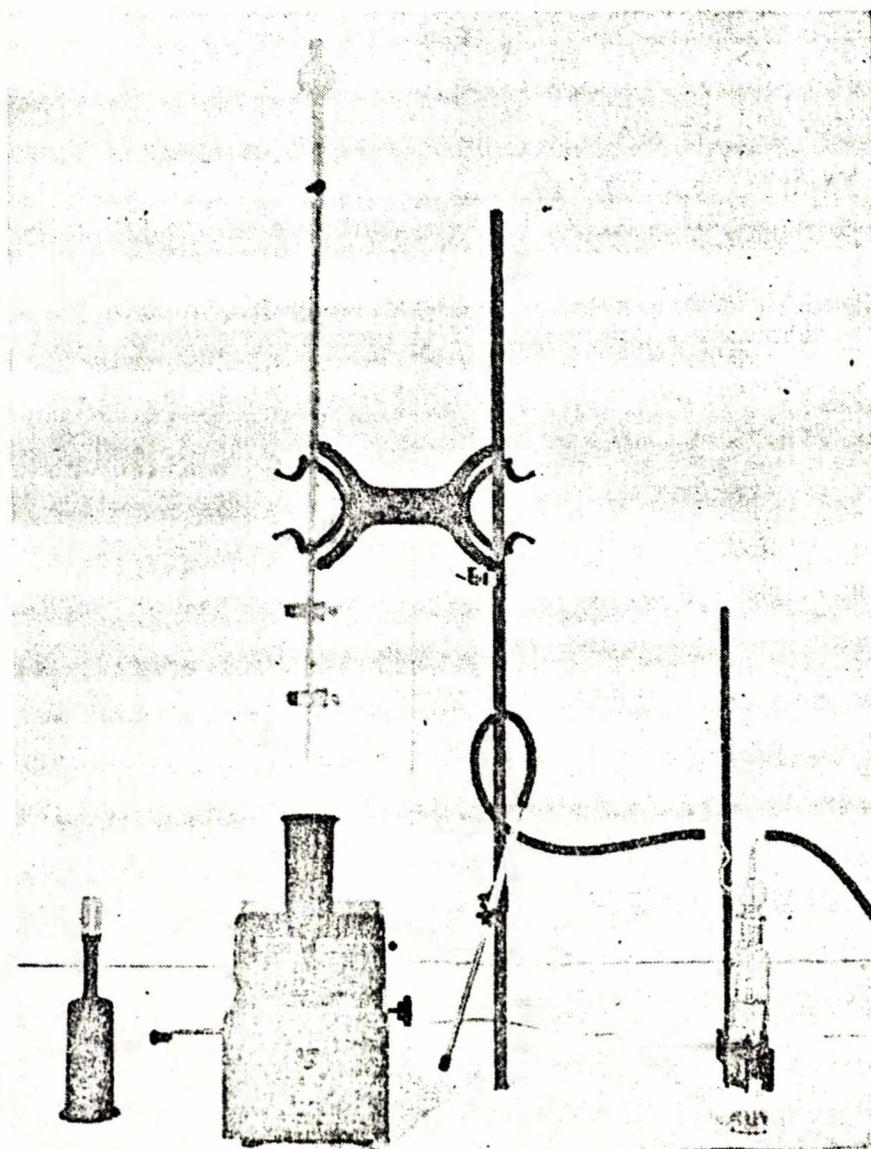
FIG. 1 - MONTAGE DU TITRAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE (AVEC  
COLORIMÈTRE BAUSCH AND LOMB)

# Th-3

4

## REAGENTS

Nitric acid:  
Nitric acid, dil.: 1:1 (v/v).  
Perchloric acid:  
Hydrochloric acid:  
Oxalic acid, reagent grade:



(1) FIG. 1 --SPECTROPHOTOMETRIC TITRATION APPARATUS. (WITH BAUSCH AND LOMB COLORIMETER.)

①

FIG. 2 - CELLULE DE TITRAGE

Acide oxalique à 2 %:

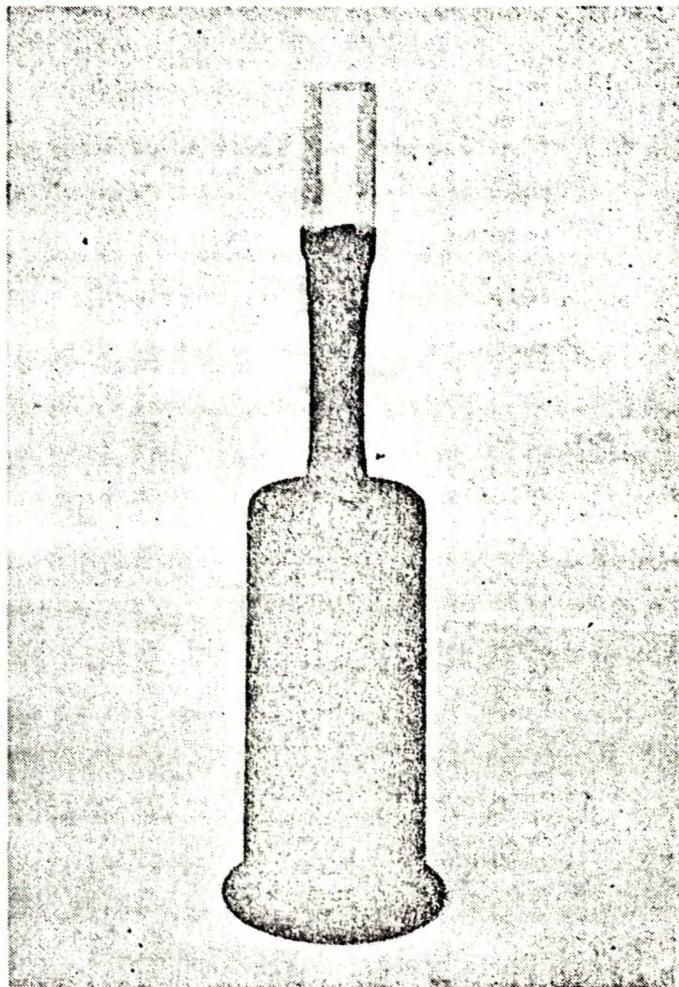
Dissoudre 20 g d'acide oxalique dans 1 000 ml d'eau distillée renfermant 2.0 ml d'acide chlorhydrique concentré.

Acide ascorbique à 0.5 %:

Dissoudre 0.5 g d'acide ascorbique, qualité réactif, dans de l'eau distillée et diluer à 100 ml.

Chlorhydrate d'hydroxylamine  
à 5 %:

Dissoudre 5.0 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans de l'eau distillée et diluer à 100 ml.



① FIG. 2—TITRATION CELL

- Oxalic acid, 2%:** Dissolve 20 gm of oxalic acid in 1000 ml of distilled water containing 2.0 ml concentrated hydrochloric acid.
- Ascorbic acid, 0.5%:** Dissolve 0.5 gm of ascorbic acid, reagent grade, in distilled water and dilute to 100 ml.
- Hydroxylamine hydrochloride, 5%:** Dissolve 5.0 gm of hydroxylamine hydrochloride in distilled water and dilute to 100 ml.
- Pyrocatechol violet, 0.1%:** (J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, N.J., Delta Chemical Works, Inc., 23 W. 60th St. New York 23, N.Y.) Dissolve 10 mg of pyrocatechol violet in 10 ml of distilled water. Prepare the solution fresh daily.
- Hydrofluoric acid 1:40:** Add 10 ml of 40% hydrofluoric acid to 390 ml of distilled water and mix. Store in plastic bottles.

Violet de pyrocatechol

à 0.1 %:

(J.T. Baker Chemical Co.,  
Phillipsburg, N.J., Delta  
Chemical Works, Inc., 23 W,  
60<sup>e</sup> St, New York 23, N.Y.)

Dissoudre 10 mg de violet de  
pyrocatechol dans 10 ml d'eau  
distillée. Préparer une nouvelle  
solution chaque jour.

Acide fluorhydrique

(1:40):

Mélanger 10 ml d'acide fluorhy-  
drique à 40 % à 390 ml d'eau  
distillée. Conserver dans des  
flacons en plastique.

- 6 - Acétate de sodium à 10 %:

Dissoudre 10 g d'acétate de  
sodium, qualité réactif, dans de  
l'eau distillée et diluer à  
100 ml.

Solution d'acide

chlorhydrique 1.0 N:

Diluer 83.3 ml d'acide chlorhydrique  
concentré à 1 000 ml avec de l'eau  
distillée.

Solution étalon de thorium,

1 ml = 10 mg de ThO<sub>2</sub>:

Dissoudre 10 g d'oxyde de thorium  
pur (Lindsay Chemical Co.) en les

chauffant dans un bécher de 250 ml avec 50 ml d'acide nitrique concentré, et en ajoutant de temps à autre 4 ou 5 gouttes d'acide fluorhydrique 1:40 pour que la solution devienne claire. Ajouter 10 ml d'acide perchlorique concentré et évaporer aux fumées deux fois, en rinçant chaque fois les parois avec de l'eau distillée. Enfin, évaporer à siccité et reprendre dans quelques millilitres d'acide perchlorique et d'eau distillée. Diluer à 1 000 ml. 1 ml équivaut à environ 10 mg de  $\text{ThO}_2$ .

Étalonner par précipitation par l'oxalate, en prélevant des parties aliquotes d'au moins 50 ml et en calcinant le précipité à 1 000 °C. Avec de plus petits volumes, utiliser la précipitation par de l'hydroxyde d'ammonium fraîchement préparé.

Solution étalon de sel  
disodique de l'acide  
éthylène diaminetétracé-  
tique à 0.010 M:

Dissoudre 7.44 g de sel dans de  
l'eau distillée et diluer à  
1 000 ml. Déterminer l'équi-  
valent en thorium de la solution  
de sel en l'utilisant pour titrer  
une solution de thorium pur  
(1 ml équivaut à environ 2.6 mg  
de  $\text{ThO}_2$ ).

Détermination de l'équivalent  
en thorium de la solution  
d'EDTA:

Dans des béchers de 250 ml,  
pipetter des parties aliquote  
appropriées de la solution  
étalon de thorium renfermant  
30, 40 et 50 mg de  $\text{ThO}_2$ . Verser  
1 ml d'une solution d'acide  
chlorhydrique 1N et 0.1 g  
d'acétate de sodium. Puis,  
ajouter 1 ml d'une solution  
d'hydroxylamine à 5 % et faire  
bouillir la solution pendant

2 minutes. Refroidir, amener le pH à  $3.05 \pm 0.1$  avec de l'ammoniaque dilué et une solution d'acide perchlorique en utilisant un pHmètre Beckman, Modèle G. Ajouter 1 ml d'une solution d'acide ascorbique à 0.5 %. Mélanger et ajouter 1 ml de violet de pyrocatechol à 0.1 % (fraîchement préparés). Placer l'échantillon dans les cuves spectrophotométriques et terminer le titrage tel que décrit dans le "mode opératoire", section C. Calculer l'équivalent en thorium de la solution en mg de  $\text{ThO}_2$  par ml de solution étalon. Employer cette valeur pour s'assurer qu'un degré d'extraction convenable a été atteint. Utiliser l'équivalent obtenu avec les étalons traités comme les échantillons pour calculer les résultats correspondant aux échantillons.

## MODE OPÉRATOIRE

A. *Dissolution de l'échantillon*

Dissoudre 1 g de concentré de thorium dans 25 ml d'acide nitrique concentré. Si des insolubles demeurent après une ébullition en présence d'acide nitrique pendant 15-20 minutes, ajouter 4 ou 5 gouttes d'acide fluorhydrique (1:30) et faire bouillir la solution de nouveau. Ajouter de l'acide fluorhydrique dilué deux ou trois fois de plus, en chauffant la solution après chaque addition pendant 10 minutes. Verser 5 ml d'acide perchlorique concentré et évaporer aux fumées d'acide perchlorique. Reprendre l'échantillon dans de l'eau distillée et diluer à un volume convenable. Prélever directement des parties aliquotes de solution.

B. *Précipitation sous forme d'oxalate*

Prélever une partie aliquote appropriée pour la précipitation par l'oxalate et le titrage subséquent (Tableau 1). D'une façon générale, essayer de prélever entre 20 mg et 60 mg d'oxyde de thorium. Avec des quantités supérieures, le point de virage est un peu moins net. Évaporer la partie aliquote choisie à siccité sur la plaque chauffante, et dissoudre les sels dans 4 ml d'acide chlorhydrique concentré puis diluer à 100 ml avec de l'eau distillée. Porter la solution claire à ébullition. Ajouter 5 g d'acide oxalique et mélanger soigneusement. Faire bouillir l'échantillon pendant 20 minutes environ, en agitant de temps à autre. Refroidir et laisser reposer pendant au moins 4 heures, mais de préférence jusqu'au lendemain.

Filter le précipité sur un papier-filtre Whatman n° 42 et rincer cinq ou six fois avec une solution d'acide oxalique à 2 % renfermant de l'acide chlorhydrique à 0.2 %. Avec une solution chaude d'acide nitrique 1:1, entraîner dans le bécher initial et dissoudre l'oxalate de thorium restant sur le papier. Évaporer la solution jusqu'à un volume d'environ 10 ml, ajouter 5-7 ml d'acide nitrique concentré et 2-3 ml d'acide perchlorique concentré. Evaporer à siccité, détruire toutes les matières organiques en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique concentré à la solution chaude d'acide perchlorique concentré (garder le bécher couvert). ATTENTION: PORTER DES LUNETTES DE PROTECTION. Enfin, évaporer à siccité. Ajouter 0.25 à 0.50 ml d'acide perchlorique concentré et diluer à environ 40 ml. Faire tiédir jusqu'à l'obtention d'une solution claire.

C. *Titration spectrophotométrique*

Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique 1N puis 0.1 g d'acétate de sodium. Mélanger alors 1 ml d'une solution d'hydroxylamine à 5 %, tout en faisant bouillir la solution pendant 2 minutes. Refroidir et amener le pH à  $3.05 \pm 0.1$  avec des solutions diluées d'ammoniaque et d'acide perchlorique en employant un pHmètre Beckman, Modèle G. Ajouter 1 ml d'une solution d'acide ascorbique à 0.5 %. Mélanger soigneusement et ajouter 1 ml de solution de violet de pyrocatechol à 0.1 % (fraîchement préparé) pour chaque 10 mg de  $\text{ThO}_2$  éventuellement présents. Transvaser l'échantillon dans la

cellule de titrage spectrophotométrique, rincer le bécher avec de l'eau distillée. Accorder au spectrophotomètre une période de mise en température d'environ 15 minutes, placer la longueur d'onde à 635 m $\mu$  et déterminer l'absorbance; régler le zéro de l'appareil avec une cuve de 1 cm renfermant de l'eau ou un blanc. Agiter la solution en faisant barboter de l'azote provenant d'une bouteille, à l'aide d'un tube amovible en verre dont l'extrémité est munie d'un bout de tube de Tygon pour éviter de rayer la cuve. Laisser le tube dans la cellule de titrage, en l'écartant du trajet de la lumière et arrêter l'arrivée d'azote durant la lecture de l'absorbance. À l'aide d'une burette, ajouter des volumes croissants d'EDTA, en agitant pendant 1 minute environ et en lisant les absorbances après chaque addition. Les volumes peuvent être élevés au début (1-3 ml), mais doivent être réduits (0.2 ml) au voisinage du point de virage, car l'intensité de la couleur diminue plus rapidement. Arrêter le titrage lorsqu'il ne se produit aucun changement (ou des changements très faibles) des absorbances après plusieurs additions d'EDTA. La couleur passe du bleu au jaune. Placer les absorbances en ordonnées et le nombre de millilitres d'EDTA en abscisses (Figure 3). Avant chaque lecture, régler le zéro de l'instrument avec une cuve renfermant de l'eau, le logement de la cuve étant couvert du morceau de feutre comme indiqué dans la partie "appareillage". Si l'éclairage extérieur varie énormément, couvrir le dessus de la cellule de titrage d'un autre morceau de feutre en prenant les lectures. Réunir les points du graphique par deux lignes

droites: ceux qui précèdent tout juste le point de virage donnent une droite inclinée par rapport à l'axe des abscisses tandis que ceux qui suivent le point de virage forment une seconde ligne presque parallèle à cet axe. L'intersection de ces deux courbes correspond au point de virage. Enregistrer le volume de titrant qui correspond à ce point, et à partir de ce volume, calculer la teneur en thorium en utilisant l'équivalent obtenu dans la section précédente.

#### D. *Étalonnage*

Analyser des parties aliquotes de solution étalon de thorium en suivant le même mode opératoire et déterminer l'équivalent en thorium de la solution étalon d'EDTA en mg de  $\text{ThO}_2$  par ml. Par exemple, doser des parties aliquotes renfermant 30, 40 et 50 mg de  $\text{ThO}_2$  en utilisant le même mode opératoire. Si les volumes de titrant nécessaires sont respectivement de 11.65, 15.50 et 19.50 ml, les équivalents correspondants seront donc

$$\frac{30.0}{11.65} = 2.575, \quad \frac{40.0}{15.50} = 2.581, \quad \text{et} \quad \frac{50.0}{19.50} = 2.564.$$

Si les valeurs concordent, prendre leur moyenne et utiliser ce facteur dans les calculs subséquents.

- 1) Absorbance
- 2) 50.35 mg de  $\text{ThO}_2$
- 3) 50 mg de chlorhydrate d'hydroxylamine
- 4) 15 mg d'acide ascorbique
- 5) 1 mg de violet de pyrocatechol
- 6) 635 m $\mu$
- 7) Nombre de ml d'EDTA 0.025N

- 1) Tableau 1
- 2) Masses d'échantillons et dilutions suggérées
- 3) Gamme (%)
- 4) Masse d'échantillon prélevée (g)
- 5) Diluer à (ml)
- 6) Partie aliquote prélevée (ml)
- 7) Masse de thorium dans la partie aliquote à titrer (mg de  $\text{ThO}_2$ )
- 8) Masse approximative d'EDTA nécessaire
- 9) g/l

# Th-3

procedure. If the titrations were 11.65, 15.50 and 19.50 ml respectively, the corresponding factors are

$$\rightarrow \frac{30.0}{11.65} = 2.575, \quad \frac{40.0}{15.50} = 2.581, \quad \text{and} \quad \frac{50.0}{19.50} = 2.564.$$

If they agree, average them and use this factor in the subsequent calculation.

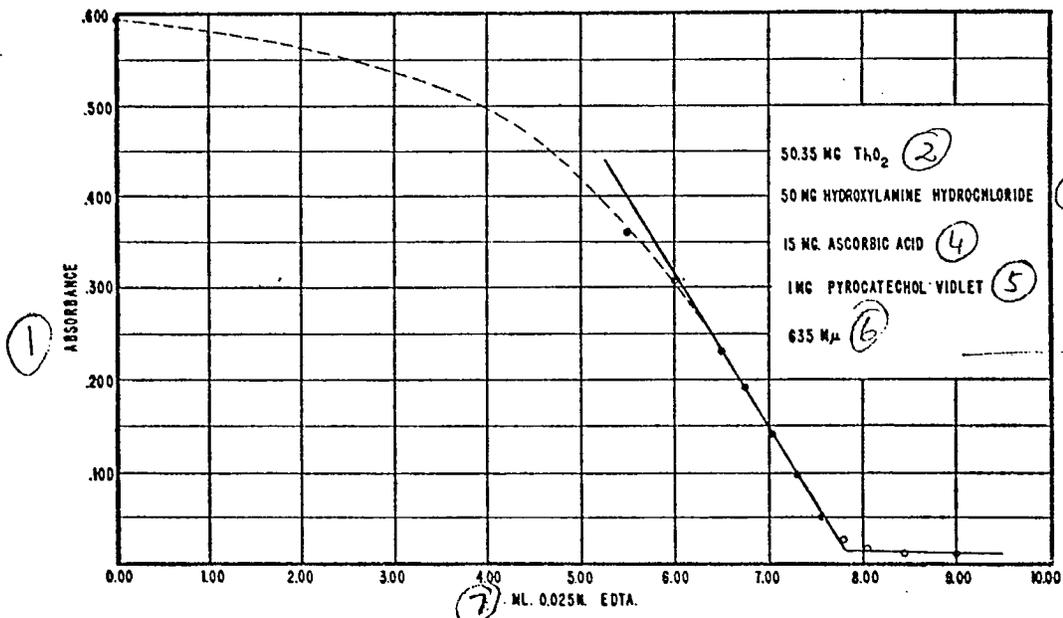


FIG.3-TYPICAL TITRATION CURVE, SPECTROPHOTOMETRIC TITRATION OF THORIUM WITH EDTA.

① Table 1

② Suggested Sample Weights and Dilutions

③ Range %	④ Sample taken gm	⑤ Dilute to ml	⑥ Take aliquot ml	Thorium in aliquot for titration ⑦ mg ThO <sub>2</sub>	EDTA required (approx.) ⑧		
					0.025N ml	0.010N ml	0.0025N ml
> 90	1.0	100	5	> 45 < 50	> 7 < 8	> 17.5 < 20	—
70	1.0	100	5	35	5.5	14.	—
50	1.0	100	10 or 5	50 or 25	8.	20.	—
30	1.0	100	10 or 5	30 or 15	5.	12.	—
10	1.0	100	10 or 5	10 or 5	—	6.	24.
	⑨ gm/l	ml			—	4.	16.
					—	8.	8
50	10	100	10	50	8.	20.	—
30	10	100	10	30	5.	12.	—
10	2	—	—	20	—	8.	—

CALCULS

$$\% \text{ de ThO}_2 = \frac{V.é.}{1\ 000} \times \frac{\text{dilution finale}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

$$\text{g de ThO}_{2/1} = \frac{V.é.}{1\ 000} \times \frac{\text{dilution finale}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{1\ 000}{\text{volume d'échantillon}}$$

où V = volume de titrant (ml) de solution étalon d'EDTA tiré  
de la courbe de titrage.

é = équivalent en thorium de la solution étalon d'EDTA, mg de  
ThO<sub>2</sub> par ml.

Si aucun volume de titrant n'a été obtenu, il ne faut pas enregistrer "non décelé" comme résultat puisque la méthode décrite ici est relativement peu précise. Déterminer plutôt la teneur en thorium en utilisant une des techniques de la Méthode Th-1 ou considérer le résultat comme "inférieur" à la plus faible limite de détection, valeur déterminée à partir de la masse d'échantillon ou du volume employé. Dans cette méthode, prendre 3 mg de ThO<sub>2</sub> comme limite inférieure et calculer la quantité enregistrée en conséquence.

Références

1. METHOD Th-1.
2. Rodden, C.J., Ed.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, pp. 166-170, New York, McGraw-Hill Book Co. Inc., 1950.
3. Guest, R.J.: *Mines Br.*, Ottawa, Tech. Paper N<sup>o</sup> 1, 1953.
4. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. and Hoffman, J.I.: Applied Inorganic Analysis, 2nd ed. p. 535-6, New York, John Wiley and Sons Inc., 1953.

5. Carron, M.K., Skinner, D.L., and Stevens, R.E.:  
*Anal. Chem.*, 27, 1058-1061, 1955.
6. Williams, A.F: *Analyst*, 77, pp. 297-306, 1952.
7. Guest, R.J., *Mines Br., Ottawa*, TR-148/57, Nov. 1957.
8. Ford, John J. and Fritz, James S.: ISC-520, U.S.A.E.C.,  
June, 1954.
9. Barnard, A.J., Jr., Broad, W.C., and Flaschka, H.:  
*Chemist Analyst*, 45, 86-9, 1956.
10. Suk, V., and Malat, M.: *Chemist Analyst*, 45, 30-4,  
1956.
11. Osborn, R.H., Elliott, J.H. and Martin, A.F.: *Ind.*  
*Eng. Chem., Anal. ed.*, 15, 642-6, 1943.
12. Goddu, R.F., and Hume, D.H.: *Anal. Chem.*, 22, 1314-  
17, 1950.
13. Bricker, C.E., and Sweetzer, P.B.: *Anal. Chem.*, 25,  
764-7, 1953.
14. Underwood, Arthur L.: *J. Chemical Ed.*, 31, 394-7, 1954.
15. Malat, M., Pelikan, J., and Suk, V.: *Chemist Analyst*,  
45, 61-2, 1956.

