

**RASTOIX M.**

**Rapport C.E.A. n° 698**

**Dosage du nickel dans le zirconium et le zircaloy.**

**Sommaire.**— On détermine colorimétriquement 10 à 1000 ppm de Ni dans le zirconium et le zircaloy par photo colorimétrie à 440 m $\mu$  de la diméthylglyoxime nickelique. Le dosage est rapide. Le fer, le cuivre, l'étain, le chrome ne gênent pas aux concentrations habituellement rencontrées dans le zirconium et ses alliages.

1957

6 pages

**RASTOIX M.**

**Rapport C.E.A. n° 698**

**Quantitation analysis of nickel in zirconium and zircaloy.**

**Summary.**— A rapid spectrophotometric has been developed for determination of 10 to 1000 ppm of Ni in zirconium and zircaloy using dimethylglyoxime. Iron, copper, tin and chromium, do not interfere at the concentration usually present in zirconium and its alloys.

1957

6 pages

PRÉSIDENCE DU CONSEIL  
COMMISSARIAT A  
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**DOSAGE DU NICKEL  
DANS LE ZIRCONIUM  
ET DANS LE ZIRCALOY**

par

**M. RASTOIX**

Rapport CEA n° **698**

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

Département de Métallurgie et de Chimie appliquée

DOSAGE DU NICKEL DANS LE ZIRCONIUM ET DANS LE ZIRCALOY

par

M. RASTOIX

R.57- 1773/MH

## DOSAGE DU NICKEL DANS LE ZIRCONIUM ET DANS LE ZIRCALOY

Le nickel se trouve à l'état d'impuretés dans le zirconium et à l'état d'alliage ( $\approx$  0,1 pour cent) dans le zircaloy.

Dans le zircaloy il est allié à d'autres métaux tels que l'étain, le chrome, le fer; il diminue considérablement la corrosion du zirconium par l'eau.

### PRINCIPE DU DOSAGE.-

Le nickel oxydé à la valence 4 par l'eau de brome donne en milieu ammoniacal avec la diméthylglyoxime un complexe soluble rouge vineux : la diméthylglyoxime nickelique.

### EXPERIMENTATION.-

Dans la référence [1], le mode opératoire du dosage du nickel dans le zirconium est le suivant :

0,5 g de zirconium est attaqué par 10 ml d'eau et 1 ml d'HF concentré

Après attaque, ajouter 10 ml d'acide citrique à 10 pour cent, puis 5 ml d'eau de brome saturée. Attendre cinq minutes. Ajouter 5 ml d'acide borique saturé (à 5 pour cent). Ajouter ensuite de l'ammoniaque concentrée jusqu'à décoloration et 5 ml en excès.

Refroidir un peu au-dessous de la température ambiante. Transvaser en fiole de 100 ml. Ajouter 3 ml de diméthylglyoxime (à 0,1 pour cent dans l'alcool). Attendre un quart d'heure. Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée et mesurer la densité optique à 530 m $\mu$  en cuves de 1 cm.

La quantité de nickel ne doit pas dépasser 250  $\gamma$ .

A partir de ce mode opératoire, nous avons étudié l'influence des différents réactifs, les interférences des impuretés contenues dans le zirconium et les interférences des constituants du zircaloy.

#### COURBE D'ETALONNAGE.-

à 0- 50 - 100 200  $\gamma$  de Ni on ajoute :  
10 ml d'eau - 5 ml d'eau de brome - de l'ammoniaque jusqu'à décoloration et on termine comme le mode opératoire indiqué précédemment.

#### COURBE D'ABSORPTION DE LA DIMETHYLGLYOXIME NICKELIQUE ET ETUDE DE LA STABILITE DE LA COLORATION

Voir courbe N° 1; le maximum de sensibilité est entre 440 et 450  $m\mu$ .

Dans tous les essais qui vont suivre la colorimétrie sera faite à 440  $m\mu$ .  
Voir courbe N° 2 pour la courbe d'étalonnage à 440  $m\mu$ .

La courbe n° 3 indique la stabilité de la coloration. Le développement de la coloration se fait presque instantanément et la coloration est stable au moins 3 heures.

#### INFLUENCE DU ZIRCONIUM.-

Pour faire les essais on est parti d'oxychlorure de zirconium Merck dissous dans l'eau et dilué de façon à avoir 0,5 g de Zr dans 10 ml de solution.

3 ml de diméthylglyoxime sont insuffisants au-dessus de 50  $\gamma$  de nickel en présence de zirconium et d'acide citrique.

Voir courbe n° 4 des essais faits en ajoutant des quantités croissantes de diméthylglyoxime.

Dans les essais suivants faits en présence de zirconium on mettra 8 ml de diméthylglyoxime.

#### INFLUENCE DES DIFFERENTS REACTIFS.-

On n'observe aucun changement dans la valeur de la densité optique avec ou sans addition d'acide borique. Dans les essais suivants il a été supprimé. Ce résultat était prévisible car 5 ml d'acide borique complexent au maximum 0,05 ml d'acide fluorhydrique concentré, quantité très inférieure à l'excès d'acide fluorhydrique. On peut faire varier les quantités d'acide fluorhydrique de 1 à 2 ml sans avoir de variations dans la densité optique.

On obtient des résultats identiques que l'on ait 1, 2, 3, 4 ou 5 ml d'eau de brome saturée.

De même les résultats sont identiques que l'on ait 2, 3, 4 ou 5 ml d'ammoniaque en excès. A 10 ml d'excès le développement de la coloration est plus lent.

#### INTERFERENCES.-

L'étude doit porter sur les interférences dues aux impuretés du zirconium et celles dues aux constituants du zircaloy.

Les impuretés les plus importantes du zirconium pour ce dosage sont le fer et le cuivre.

L'interférence du fer a été examinée jusqu'à 2000 p.p.m. et celle du cuivre jusqu'à 1000 p.p.m. environ.

Des essais ont été faits en présence de 0,5 g de zirconium, 200  $\gamma$  de Ni et des quantités croissantes de fer. La densité optique est restée constante. Le fer contenu dans le zirconium est sans influence sur la colorimétrie.

Pour étudier l'interférence du cuivre on a fait aussi les essais en présence de 0,5 g de Zr et 630  $\gamma$  de cuivre ; la stabilité de la coloration est réduite à 25 mn.

JEAN [3] a proposé l'addition de l'eau de brome en milieu ammoniacal et immédiatement après la diméthylglyoxine à 0,1 pour cent dissoute dans l'ammoniaque 1/1.

La comparaison de la stabilité de la coloration des deux méthodes est donnée dans la courbe n° 5. Dans la méthode JEAN la densité optique décroît très légèrement entre 30 et 55 mn, tandis que dans la première méthode la décroissance est rapide : entre 25 et 40 minutes.

Même pour des quantités plus importantes de cuivre variant de 2 à 8 mg pour 150  $\gamma$  de nickel (voir courbe n° 8) la coloration est stable : 15 mn. Les blancs en présence des quantités de cuivre mentionnées ci-dessus à 440 m  $\mu$  sont nuls.

Dans le zirconium et le zircaloy on ne se trouve pas en présence de quantités de cuivre aussi importantes et on pourrait appliquer l'une ou l'autre des deux méthodes, cependant nous emploierons ici la deuxième méthode le complexe étant stable pendant un temps plus long.

Nous allons étudier maintenant les interférences dues aux constituants du zircaloy.

Les constituants du zircaloy sont le nickel (de 500 à 1000 p.p.m.), le fer (de 1200 à 1800 p.p.m.) le chrome (environ 1000 p.p.m.) l'étain (de 1 à 2 pour cent).

Jusqu'à 500  $\gamma$  le chrome est sans influence sur la colorimétrie. Des quantités plus importantes n'ont pas été essayées.

10 mg d'étain sont aussi sans influence sur la colorimétrie.

#### APPLICATIONS.-

La colorimétrie du nickel a été faite en présence de

0,5 g de zirconium,  
1000  $\gamma$  de fer,  
210  $\gamma$  de chrome,  
315  $\gamma$  de cuivre,  
10 mg d'étain.

et 0 - 50 - 100 - 200  $\gamma$  de nickel.

La densité optique trouvée est la même que celle obtenue en l'absence de ces ions.

#### SENSIBILITE.-

10  $\gamma$  de Ni peuvent être appréciés facilement en faisant la colorimétrie en fiole de 50 ml, les essais pouvant être faits sur 1 g on peut déterminer 10 p.p.m. de nickel.

#### PREPARATION DES REACTIFS.-

##### Solution de nickel à 100 $\gamma$ /ml

Attaquer 1 g de nickel pur dans l'eau régale. Compléter à un litre avec de l'eau distillée. On a une solution à 1000  $\gamma$ /ml. Diluer 10 fois pour avoir une solution à 100  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>.

##### Acide citrique à 20 pour cent

Dissoudre à chaud 200 g d'acide citrique dans environ 500 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à un litre avec de l'eau distillée.

Eau de brome saturée

Mettre quelques millilitres de brome dans de l'eau distillée, agiter, attendre une heure au moins pour permettre la saturation.

Diméthylglyoxime à 0,1 pour cent

Dissoudre 1 g de diméthylglyoxime dans 500 ml d'ammoniaque concentrée. Lorsque la dissolution est terminée compléter à un litre avec de l'eau distillée.

NH<sub>4</sub>OH RP concentré

NO<sub>3</sub>H RP "

FH RP "

**MODE OPERATOIRE.-**

La quantité de nickel contenue dans la prise d'essai ne doit pas dépasser 200 γ.

Faire une prise de 0,25 g pour le zircaloy et 0,5 g pour le zirconium. Attaquer dans un bécher en polythène par 10 ml d'eau et 1 ml d'HF. L'attaque est très rapide. Dans le cas d'un zircaloy lorsque l'attaque est terminée, ajouter quelques gouttes d'acide nitrique pour dissoudre l'étain.

Ajouter 5 ml d'acide citrique à 20 pour cent, puis 6 ml d'ammoniaque concentrée. La solution est basique. Si l'on a ajouté une quantité plus importante de HF, vérifier avec un papier pH que la solution est basique.

Laisser refroidir à température ambiante. Ajouter 8 ml de diméthylglyoxime à 0,1 pour cent puis immédiatement après, 5 ml d'eau de brome.

Il est important d'ajouter l'eau de brome à l'instant même après l'addition de diméthylglyoxime pour éviter la précipitation du nickel bivalent avec la diméthylglyoxime.

Compléter à 50 ml avec de l'eau distillée. Ne pas faire plus de 6 essais à la fois.

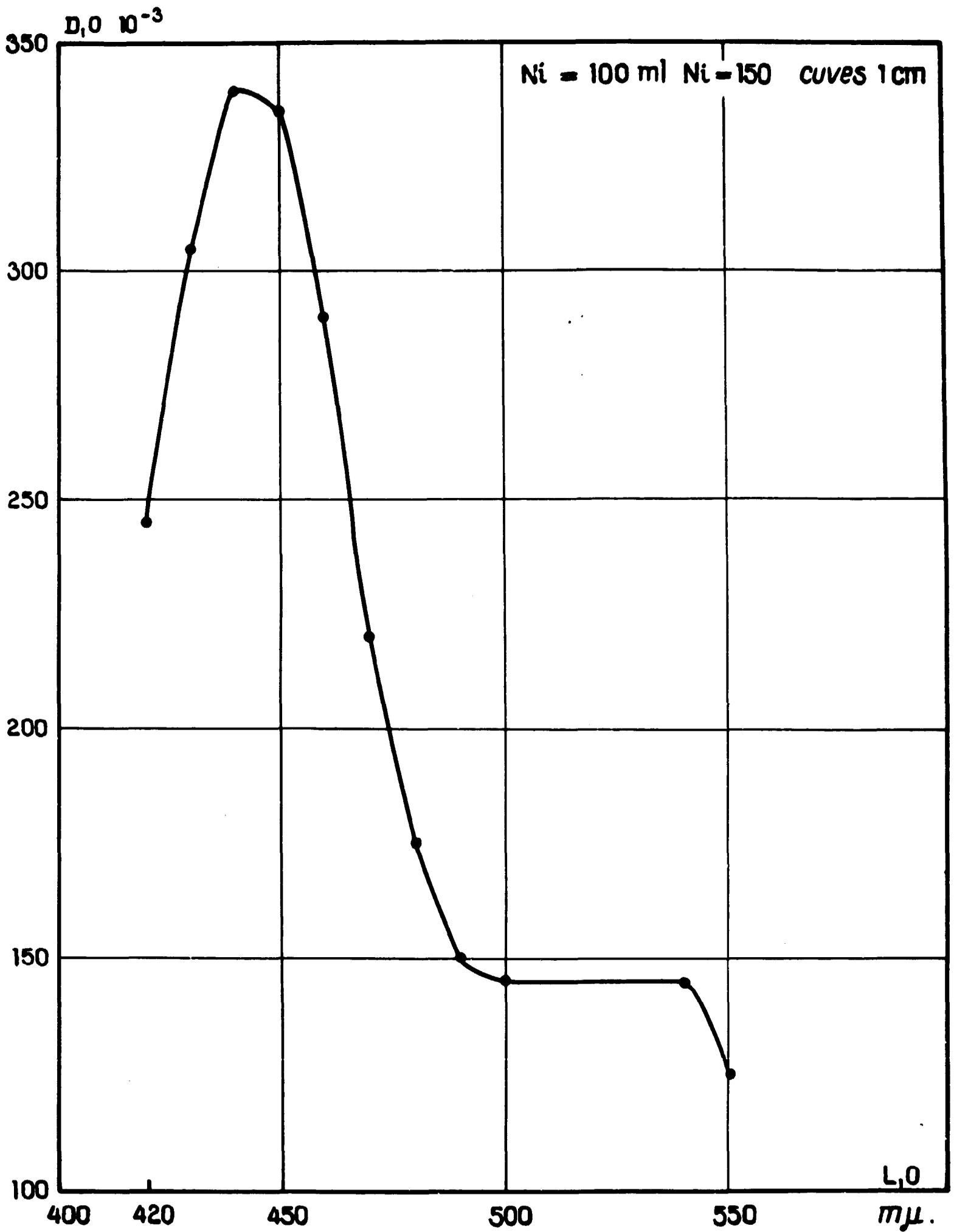
Effectuer la colorimétrie à 440 m μ en cuves de 1 cm . Ne pas attendre plus de 25 mn avant d'effectuer la colorimétrie.



## BIBLIOGRAPHIE

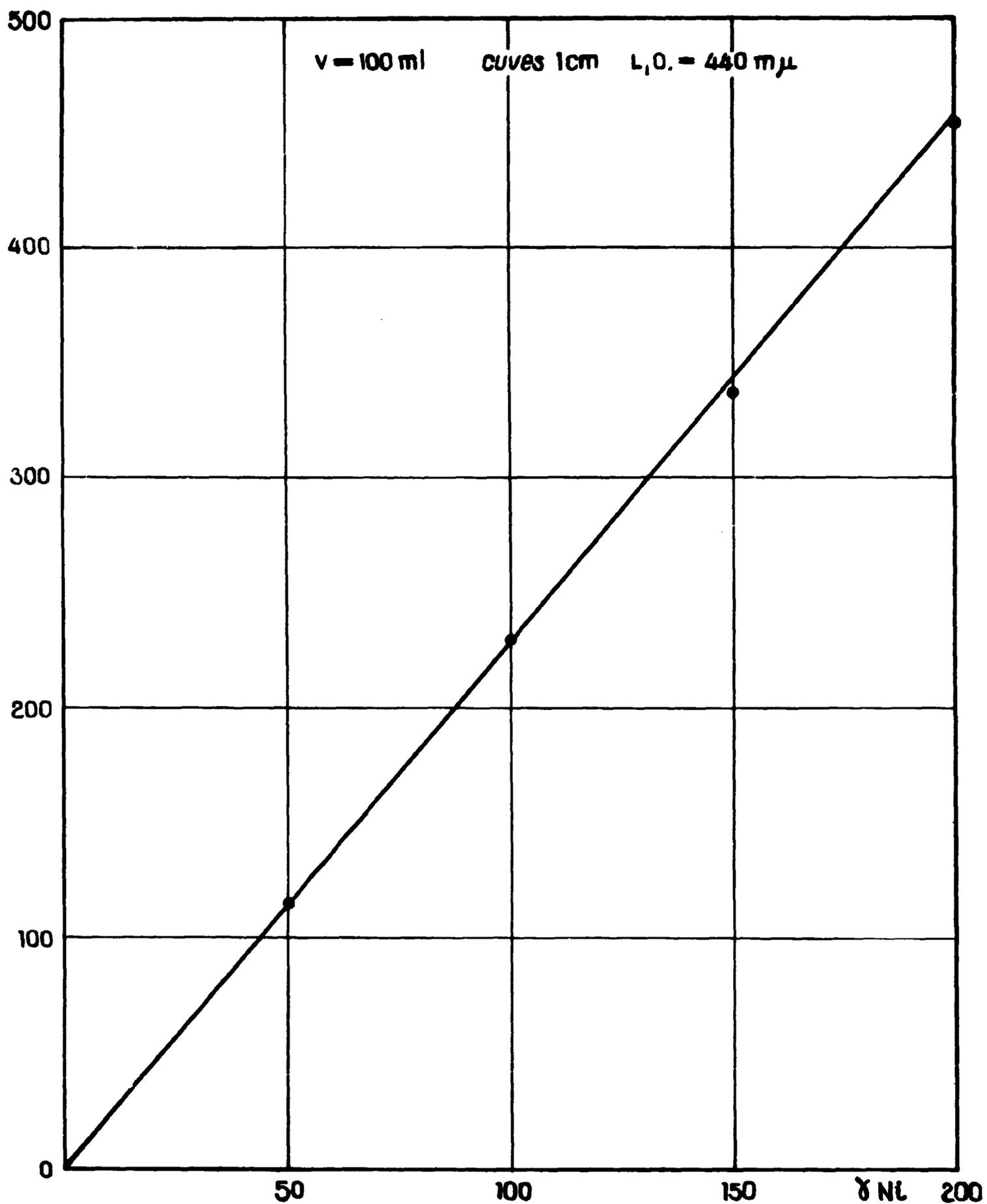
- [ 1 ] BEAUMONT.           The determination of nickel in zirconium with diméthylglyoxine.  
Petretic N Y O - 2 0 I I.
- [ 2 ] COOPER.            Spectrophotométrie détermination of nickel in aluminium alloys.  
Analytical chemistry 23.6.51 page 880.
- [ 3 ] JEAN                Détermination du nickel dans les alliages d'aluminium.  
Analytica chemica Acta   7 1952, page 243.





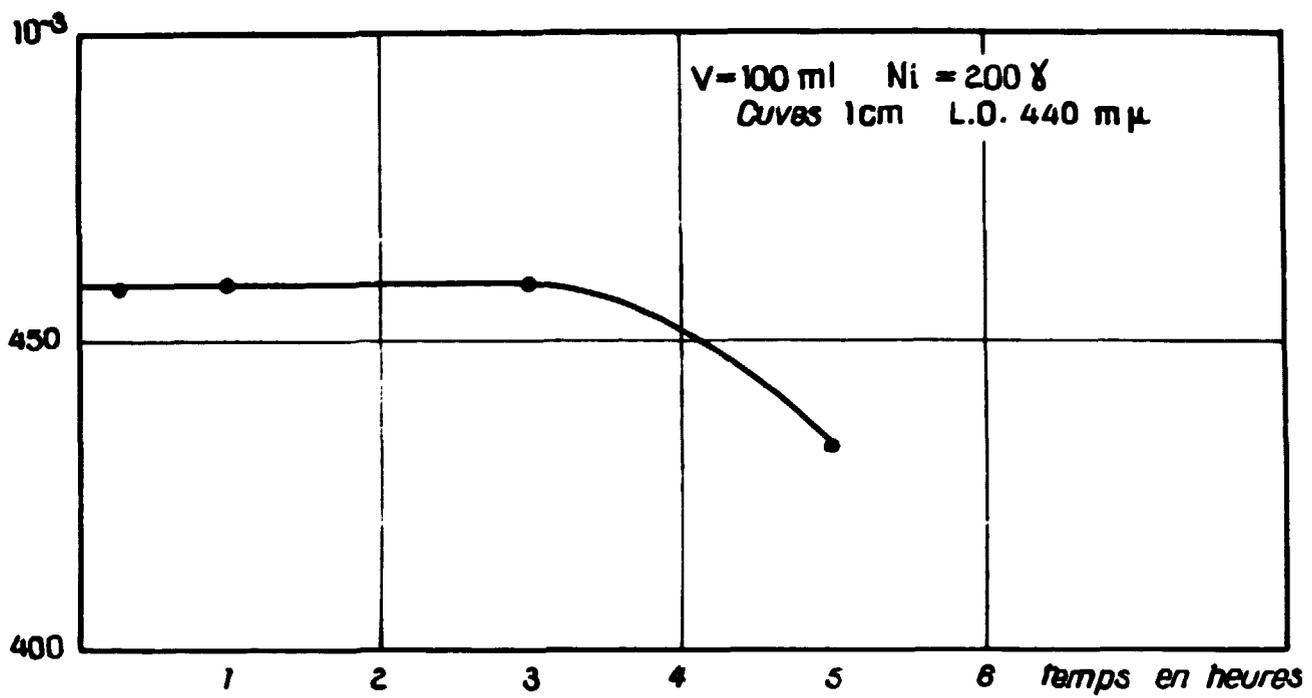
- Fig. 1 -

Courbe d'absorption du complexe diméthylglyoxime nickélique



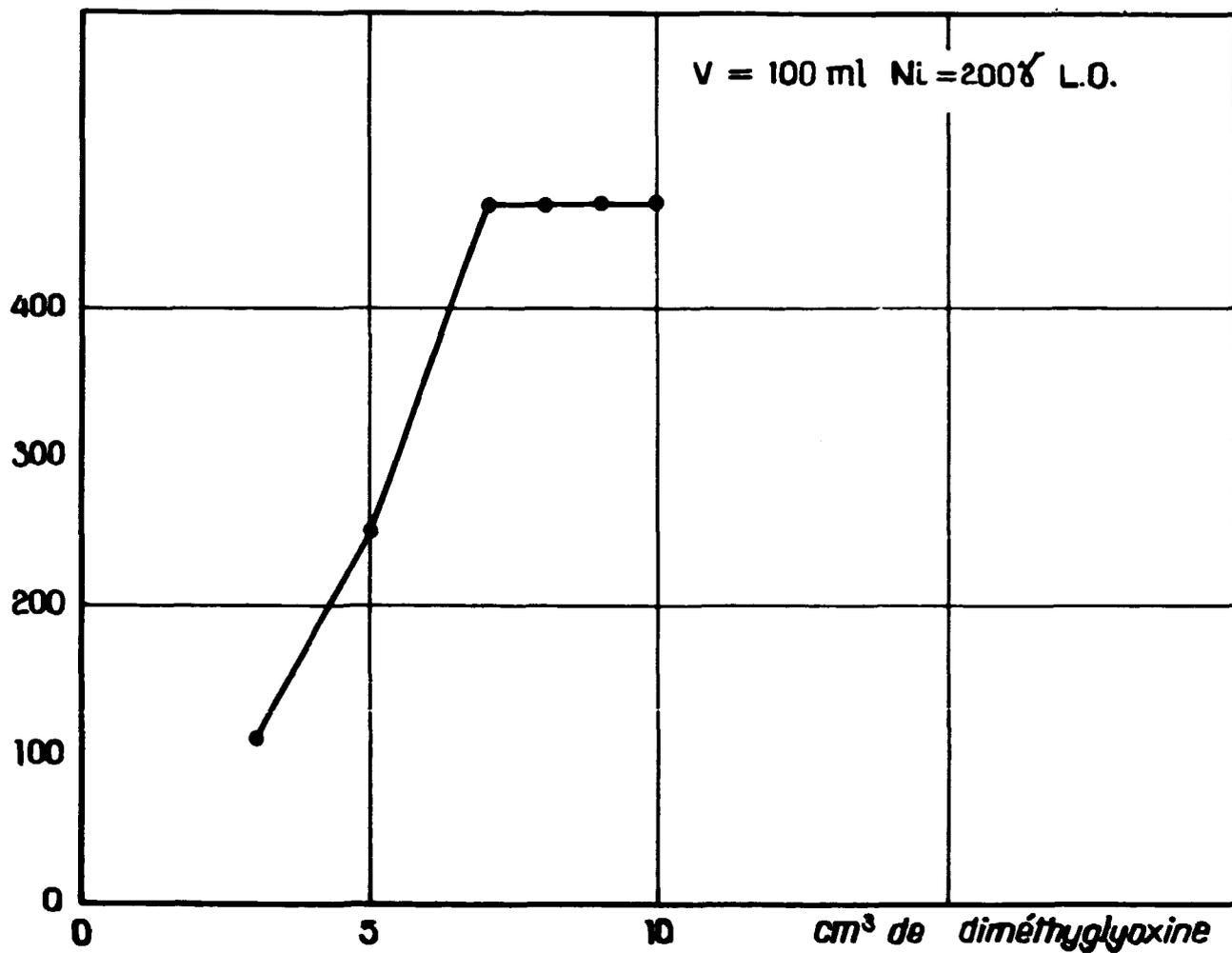
- Fig. 2 -

Complexe diméthylglyoxime nickelique



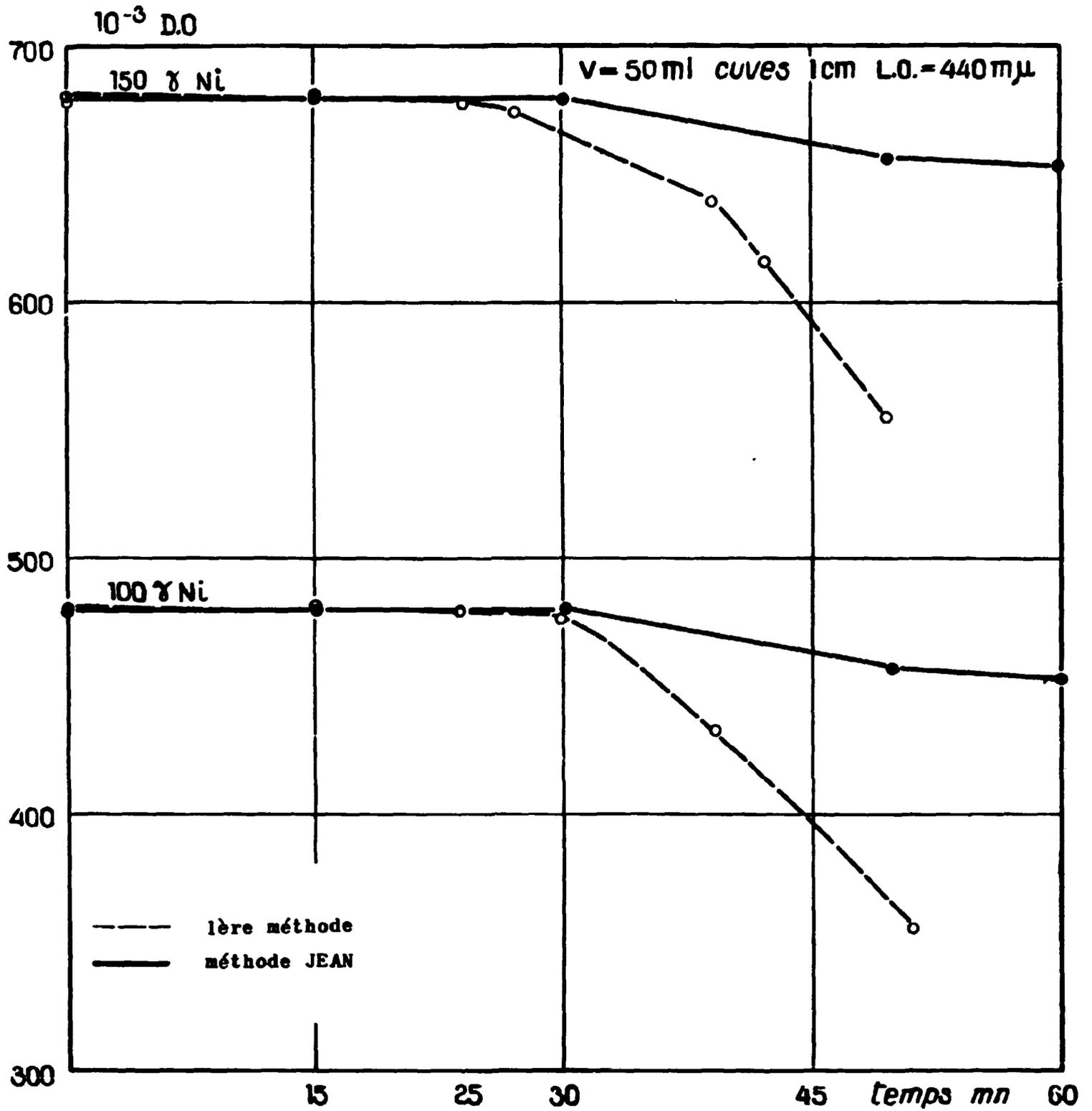
- Fig. 3 -

Stabilité du complexe diméthylglyoxime nickelique



- Fig. 4 -

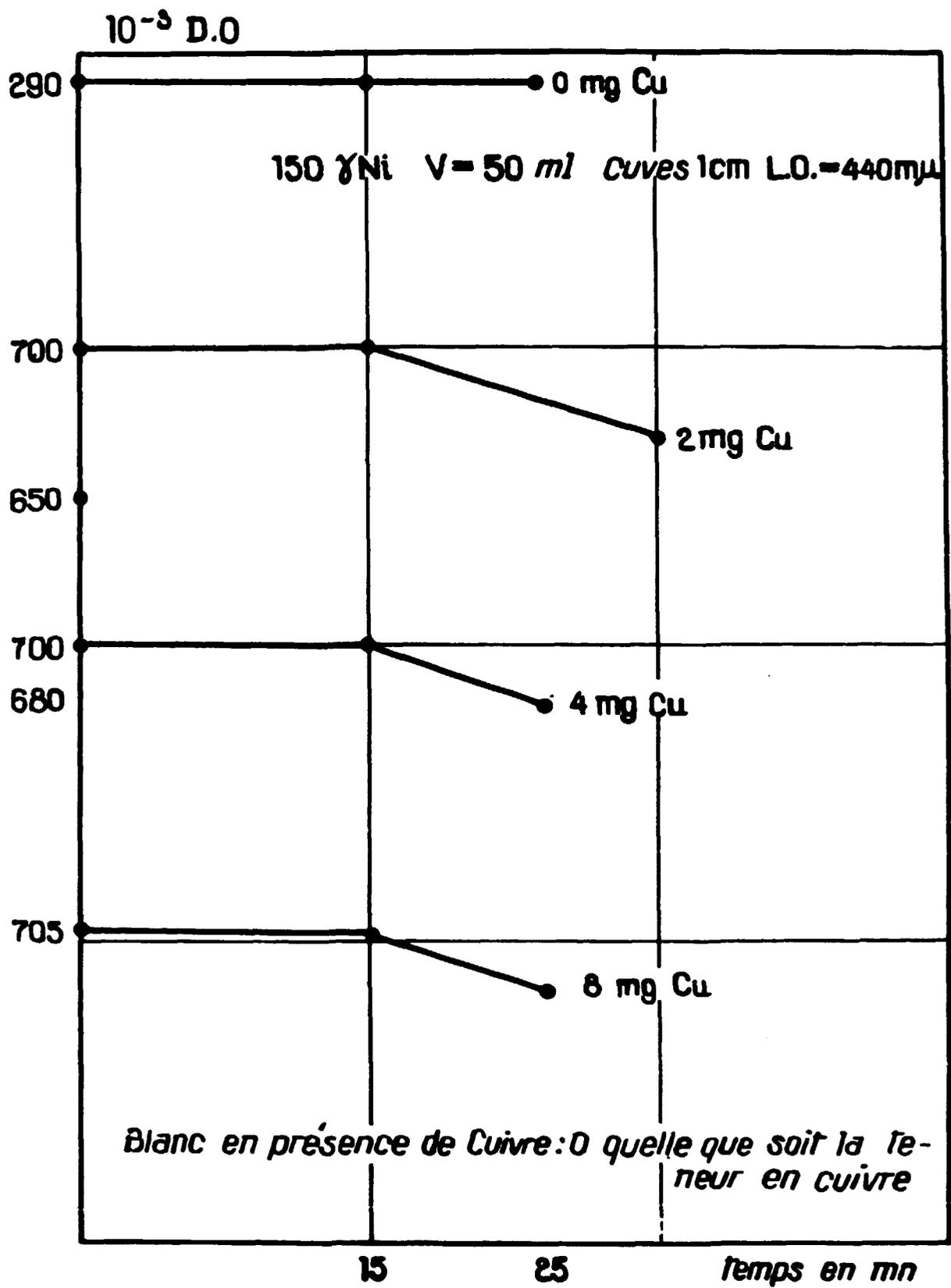
Densité optique du complexe, en présence de zirconium,  
et des quantités croissantes de diméthylglyoxime



- Fig. 5 -

Comparaison des deux méthodes  
lorsqu'on est en présence de cuivre 630 γ

30 γ



- Fig. 6 -  
Influence du cuivre sur la coloration



**FIN**