

EUR 3738 f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

**MISE AU POINT D'UNE METHODE RADIOMETRIQUE
D'AUTOMATISATION DES ANALYSES DE PHOSPHATES ET DE
SULFATES EN SOLUTION AQUEUSE**

Rapport final

par

**A. BRUNA, P.G. CALDERA et P.L. TARDITI
(SORIN)**

1968

LIBRARY



**Rapport R/466 établi par la SORIN
Società Ricerche Impianti Nucleari, Saluggia - Italie**

Contrat Euratom N° 034-65-4 IRAI

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission des Communautés Européennes.

Il est précisé que la Commission des Communautés Européennes, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privatifs;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est vendu dans les bureaux de vente indiqués en 4^e page de couverture

au prix de FF 6.—

FB 60.—

DM 4.80

Lit. 750

Fl. 4.30

Prière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.

Imprimé par SMEETS
Bruxelles, février 1968

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

EUR 3738 f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

**MISE AU POINT D'UNE METHODE RADIOMETRIQUE
D'AUTOMATISATION DES ANALYSES DE PHOSPHATES ET DE
SULFATES EN SOLUTION AQUEUSE**

Rapport final

par

**A. BRUNA, P.G. CALDERA et P.L. TARDITI
(SORIN)**

1968



**Rapport R/466 établi par la SORIN
Società Ricerche Impianti Nucleari, Saluggia - Italie**

Contrat Euratom N° 034-65-4 IRAI

RESUME

Le présent rapport contient la description de deux méthodes de dosage des sulfates et des phosphates en solution aqueuse, qui utilisent des réactifs marqués à l'aide de radio-isotopes.

Les sulfates sont dosés au Sr-89 en présence de dioxane qui réduit la solubilité dans l'eau du sulfate de strontium, alors que l'on procède au dosage des phosphates à l'aide de molybdate ammonique, puis par extraction du complexe phosphomolybdique à l'aide d'un mélange de composés organiques en utilisant le P-32 comme réactif marqué.

L'utilisation de réactifs marqués permet d'automatiser les deux analyses et, à cet effet, il a été mis au point deux appareillages semi-automatiques à commande manuelle qui permettent de réaliser l'analyse des sulfates et des phosphates en 10-15 minutes environ.

Les résultats des analyses effectuées à l'aide de ces appareillages sur des échantillons de sulfates et de phosphates à diverses concentrations variant de quelques p.p.m. à plusieurs milliers sont indiqués.

Les résultats sont satisfaisants : la précision et la sensibilité des analyses sont élevées. La précision est de l'ordre de $\pm 1\%$.

D'autre part, on décrit deux exemples d'application des méthodes mises au point à deux analyses d'intérêt industriel : l'analyse des phosphates dans les engrais phosphatés et l'analyse des sulfates dans la saumure utilisée dans les cellules d'électrolyse à cathode de mercure pour la production de chlore-soude.

MOTS-CLES

DETERMINATION
SULPHATES
PHOSPHATES
WATER
SOLUTIONS
STRONTIUM 89
PHOSPHORUS 32
STRONTIUM SULFATES
AMMONIUM COMPOUNDS

MOLYBDENUM OXIDES
LABELLED COMPOUNDS
SOLVENT EXTRACTION
LABORATORY EQUIPMENT
PERFORMANCE
SENSITIVITY
FERTILIZERS
BRINES
ELECTROLYTIC CELLS

TABLE DES MATIERES

	Page
1. Introduction	5
2. Dosage des phosphates	6
2.1. Principe de la méthode	6
2.2. Choix du complexant et du solvant organique	7
2.3. Essais d'extraction du complexe phosphomolybdique à l'aide de solvants organiques.	8
2.4. Etalonnage de la méthode	9
2.5. Etude de l'appareillage semi-automatique	10
2.5.1. Réalisation du prototype	11
2.5.2. Essais de contrôle du prototype	12
2.5.3. Interférences d'ions étrangers	12
2.5.4. Contrôle de l'applicabilité de la méthode à l'analyse des engrais	12
3. Dosage des sulfates	13
3.1. Principe de la méthode	14
3.2. Choix du radio-isotope	14
3.3. Etalonnage de la méthode	16
3.3.1. Influence de la température sur la précision des analyses	16
3.3.2. Rejet des effluents radio-actifs	17

	Page
3.4. Appareillage semi-automatique	17
3.4.1. Réalisation du prototype	18
3.4.2. Essais de contrôle du prototype	19
3.4.3. Interférences d'ions étrangers	19
3.4.4. Contrôle de l'applicabilité de la méthode à une analyse d'intérêt industriel	20
4. Conclusions	21
Bibliographie	22

1. INTRODUCTION (+)

Le présent contrat a pour objet la mise au point d'un procédé utilisant des réactifs marqués à l'aide de radio-isotopes qui se prête à l'automatisation de l'analyse des sulfates et des phosphates en solution aqueuse.

La mise au point de procédés analytiques susceptibles d'être automatisés répond à la tendance, désormais dominante dans l'industrie, à une automatisation générale toujours plus poussée qui oblige, par conséquent, à rendre les procédés d'analyse chimique rapides et automatiques.

Les traceurs radio-actifs se prêtent très bien à la mise au point de procédés de ce genre, étant donné qu'ils permettent d'effectuer des dosages de manière à obtenir l'indication de la concentration de l'élément ou du composé que l'on veut doser sous la forme d'un signal électrique, qui peut être enregistré et même utilisé en vue d'un réglage automatique du processus de production.

Parmi les différents types d'analyse chimique d'intérêt industriel, nous en avons choisi deux parmi les plus représentatifs et les plus répandus :

- a) exemple d'analyses radiométriques basées sur la séparation solide-liquide;
- b) exemple d'analyses radiométriques basées sur la séparation liquide-liquide.

Dans le premier cas, on a étudié le dosage des sulfates par précipitation avec du Sr^{89} du sulfate correspondant et, dans le deuxième cas, celui du phosphate en utilisant du P^{32} et en recourant au principe de la dilution isotopique, par formation du complexe phosphomolybdique, suivie d'une extraction à l'aide de solvants organiques.

Etant donné que la précision et la sensibilité requises, ainsi que la gamme de concentrations à analyser, varient considérablement d'un cas à l'autre, on s'est efforcé de mettre au point des procédés pouvant être utilisés sans modification substantielle dans la plupart des cas rencontrés dans la pratique.

2. DOSAGE DES PHOSPHATES

Le dosage des phosphates revêt une importance considérable dans différents secteurs industriels, depuis la sidérurgie jusqu'au secteur des engrais chimiques. En outre, le contrôle de la concentration des

(+) Manuscrit reçu le 9 novembre 1967.

phosphates dans l'eau des chaudières présente un intérêt général.

En utilisant le P^{32} comme radio-isotope et en suivant la méthode de la dilution isotopique, on peut doser les phosphates et former un complexe du phosphore que l'on peut extraire à l'aide de solvants organiques appropriés, puis mesurer, après extraction, l'activité résiduelle dans la phase aqueuse ou l'activité de la phase organique.

Après une recherche bibliographique sur les complexes du phosphore et sur leur extraction à l'aide de solvants organiques, et après plusieurs essais indicatifs en laboratoire, on a évalué la précision et la sensibilité du procédé adopté par une série de dosages de solutions à concentration connue et variable de phosphates.

On a ensuite étudié et réalisé un appareillage semi-automatique, qui permet d'effectuer une analyse en 10-15 minutes. On a contrôlé l'appareillage et la reproductibilité des analyses en effectuant des dosages sur des solutions à titre connu de P_2O_5 .

A titre d'exemple, on a contrôlé ensuite l'applicabilité du procédé et l'appareillage à une analyse d'intérêt industriel : le dosage du P_2O_5 dans les engrais.

2.1. Principe de la méthode

La méthode de dosage des phosphates est basée sur la formation d'un complexe du phosphore qui est séparé de la phase aqueuse dans laquelle se trouvent les phosphates à doser par extraction à l'aide d'un solvant organique approprié.

On ajoute à la solution aqueuse des phosphates une quantité connue de P^{32} sous la forme d'ion PO_4''' et on détermine l'activité totale A. On ajoute ensuite une quantité connue de complexant, inférieure à la quantité stœchiométrique, qui réagira avec une quantité N de phosphates. On extrait le complexe à l'aide d'un solvant organique et on détermine l'activité a de la phase organique. Si X est la quantité de PO_4''' à doser et P la quantité de $P^{32}O_4'''$ ajoutée, c'est la relation :

$$A : (P + X) = a : N \quad (1)$$

qui s'appliquera.

Si le poids P du radio-isotope utilisé est négligeable par rapport à X (on peut utiliser du phosphore "carrier free", la relation (1) est simplifiée comme suit :

$$A : X = a : N \quad (2)$$

$$\text{d'où :} \quad X = \frac{A \cdot N}{a} \quad (3)$$

S'il est plus facile de déterminer l'activité de la phase aqueuse S, la relation (2) devient :

$$A : X = (A-S) : N \quad (4)$$

$$\text{d'où :} \quad X = \frac{A \cdot N}{A-S} \quad (5)$$

En mesurant les activités A et S, on peut donc remonter à la quantité de phosphates présente dans la solution étudiée.

Les mesures d'activité peuvent être exprimées en unités arbitraires si elles sont effectuées dans les mêmes conditions, étant donné qu'il s'agit de comparer deux mesures.

2.2. Choix du complexant et du solvant organique

On trouve dans la littérature de nombreuses études sur la formation d'hétéropolyacides du phosphore, relatives à des dosages volumétriques ou photométriques. Les conditions de formation du complexe phosphomolybdique et de certains sels de ce dernier ont été étudiées par de nombreux auteurs [1 - 18].

Ont été étudiés également les complexes phosphovanadomolybdique [19 - 23], phosphotungstique [24] et phosphotungstomolybdique [25].

De l'étude de ces travaux, il ressort que le complexe du phosphore avec le molybdène semble être le composé le plus intéressant pour un dosage de type radiométrique. Il faudra cependant tenir compte du fait que les conditions de formation qui devront être adoptées dans la pratique s'écartent nettement des conditions décrites dans tous les travaux cités car il convient d'ajouter à la solution de phosphates le molybdène en petites quantités et non en très grand excès.

On a essayé d'extraire le complexe phosphomolybdique à l'aide de nombreux solvants organiques :

alcool butylique + chloroforme [18,26,27]; acétate de butyle [16,26,28]
alcool butylique [31]; benzène + alcool isobutylique [17]; acétate
d'éthyle + alcool butylique [29]; alcool isobutylique [32,33]; alcool
isobutylique + chloroforme [30]; alcool butylique + alcool éthylique [25]

En ce qui concerne l'extraction du complexe phosphomolybdique, on pourra étudier la possibilité de provoquer la réaction en présence de la phase organique d'extraction, étant donné qu'il faut simplifier au maximum les diverses opérations pour automatiser l'analyse.

Compte tenu des recherches bibliographiques effectuées, on a choisi par conséquent comme complexant le molybdène qui, avec le phosphore, forme le phosphomolybdate; la réaction de formation du complexe est la suivante :



En ce qui concerne l'extraction, on a effectué plusieurs essais préliminaires en utilisant différents solvants organiques.

2.3. Essais d'extraction du complexe phosphomolybdique à l'aide de solvants organiques

Compte tenu des données fournies par la littérature, on a procédé à plusieurs essais comparatifs en vue de l'extraction du phosphomolybdate ammonique à l'aide de certains composés organiques et de mélanges de ces derniers. Les expériences ont été effectuées de la manière suivante : à une solution aqueuse contenant une quantité connue de phosphates marqués au P^{32} , on ajoute du molybdate ammonique en petite quantité par rapport à la quantité stœchiométrique et le composé ou le mélange de composés organiques. On agite pendant un certain temps, puis on sépare les deux phases et on mesure l'activité résiduelle de la phase aqueuse. Les composés suivants ont été essayés : alcool amylique, éther éthylique, alcool octylique, alcool butylique, alcool isobutylique, isobutylméthylcétone; les mélanges alcool isoamylique + éther éthylique, alcool amylique + alcool butylique, alcool butylique + dioxane, alcool butylique + éther éthylique, alcool butylique + acétate d'éthyle et alcool butylique + acétate d'éthyle + acétone. L'alcool butylique et le mélange alcool butylique + acétate d'éthyle + acétone dans les proportions 2:1:1 ont donné les meilleurs résultats.

Lorsque l'on agite de l'eau avec de l'alcool butylique, un peu d'eau passe dans la phase organique; si l'on avait des phosphates en solution, ceux-ci passeraient dans la phase organique en même temps que les phosphate complexés par le molybdène, entraînant ainsi une erreur dans la détermination quantitative du phosphore non complexé, mesure sur laquelle est basée la méthode radiométrique, ainsi qu'il est précisé au paragraphe 2.

Un second inconvénient est la solubilité de l'alcool butylique dans l'eau qui se traduit par le fait que le complexe phosphomolybdique ne se sépare pas complètement des phosphates qui n'ont pas été complexés.

Pour pallier ces inconvénients, on peut, dans le premier cas, laver à l'eau plusieurs fois de suite la phase organique et, dans le second cas procéder à une seconde extraction avec de l'alcool, suivie d'un lavage de la phase organique, comme l'ont démontré des expériences préliminaires, effectuées de la manière suivante :

- a) une solution aqueuse neutre de phosphates marquée au P^{32} est agitée avec de l'alcool butylique. Après séparation des deux phases, on lave la phase organique avec de l'eau en contrôlant l'activité résiduelle après chaque lavage. Après trois lavages, l'activité résiduelle est de l'ordre de 0,1 % ;
- b) à une solution aqueuse contenant des phosphates et du P^{32} , on ajoute du molybdate d'ammonium en fort excès par rapport à la quantité stœchiométrique, de manière à complexer tout le phosphore présent dans la solution. Puis, on procède à l'extraction avec l'alcool butylique et on contrôle l'activité de la phase aqueuse : grâce à une double extraction, l'activité résiduelle dans la phase aqueuse se trouve ramenée à une valeur négligeable.

Après avoir effectué un certain nombre d'essais de dosage des phosphates en utilisant de l'alcool butylique comme extracteur, essais qui se sont avérés plutôt laborieux sous l'angle de l'automatisation ultérieure de l'analyse, on a expérimenté le mélange alcool butylique + acétate d'éthyle + acétone dans les proportions 2:1:1, mélange qui permet d'effectuer l'extraction complète du complexe phosphomolybdique sans devoir recourir aux lavages à l'eau. On a répété les essais a) et b), ce qui a confirmé que la quantité d'eau retenue dans la phase organique est négligeable, alors qu'il faut procéder à deux extractions pour amener tout le complexe phosphomolybdique dans la phase organique.

2.4. Etalonnage de la méthode

Pour évaluer la sensibilité et la précision des analyses effectuées par le procédé radiométrique, on a effectué un certain nombre de dosages de phosphates dans l'intervalle de concentrations compris entre 5320 et 12 p.p.m.

On a procédé de la manière suivante. A 10 cm^3 d'une solution de titre connu en P_2O_5 , on ajoute une quantité connue de P^{32} sous la forme de NaH_2PO_4 , de nitrate d'ammonium et d'acide nitrique, jusqu'à obtenir une solution neutre ou légèrement acide. Puis, on ajoute 25 cm^3 de mélange extracteur (alcool butylique + acétate d'éthyle + acétone, proportions 2:1:1) et 10 cm^3 d'une solution titrée de molybdate ammonique.

On agite pendant 3 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique et on sépare les deux phases. À la phase aqueuse, on ajoute encore 10 cm³ de mélange extracteur. On agite encore pendant 3 minutes et on sépare les deux phases : puis on détermine l'activité de la phase aqueuse.

Au cours d'une première série de dosages effectués sans contrôle sévère du pH de la solution, les résultats n'ont été satisfaisants que pour des concentrations élevées en P₂O₅. En revanche, si l'on contrôle le pH de la solution de phosphates par addition de nitrate d'ammonium et d'acide nitrique, le procédé se révèle précis, même pour de basses concentrations en P₂O₅. Les résultats expérimentaux enregistrés sont indiqués dans le tableau I. De l'examen de ce tableau, il ressort que le procédé est utilisable avec une bonne précision pour le dosage des phosphates dans des solutions aqueuses dont la concentration en P₂O₅ est supérieure à 20 p.p.m.

Les difficultés auxquelles s'est heurtée la mise au point de ce procédé sont essentiellement dues au fait que l'on doit opérer avec un défaut de molybdène, ce qui oblige à un contrôle rigoureux du pH de la solution avant d'ajouter le complexant, de manière à ce que l'on ait toujours, dans le complexe qui se forme entre phosphates et molybdène, le même rapport MoO₃/PO₄'''.

2.5. Etude de l'appareillage semi-automatique

Etant donné que le but ultime de la présente recherche est de réaliser un appareillage complètement automatique permettant d'effectuer l'analyse des phosphates en solution aqueuse en un laps de temps très bref (15-20 minutes), il est nécessaire de passer, lors d'une phase intermédiaire prévue par le présent contrat, à la réalisation d'un appareillage semi-automatique, à fonctionnement manuel, qui possède déjà toutes les caractéristiques le rendant propre à une automatisation ultérieure.

Schématiquement, le dosage des phosphates comporte trois étapes (cf. fig. 1) : formation du complexe phosphomolybdique et première extraction; seconde extraction; mesure de l'activité résiduelle dans la phase aqueuse.

Dans le récipient où se produit la réaction, on doit introduire : l'échantillon de la solution dans laquelle doivent être dosés les phosphates, la solution des phosphates marqués au P³², tamponnée à pH 7, le mélange extracteur (alcool butylique + acétate d'éthyle + acétone), et la solution de molybdate.

II

Par ailleurs, il faut prévoir un dispositif pour l'agitation. Pour les besoins de la seconde extraction, il y a lieu de disposer d'un récipient équipé d'un agitateur mécanique, dans lequel on pourra successivement recueillir la phase aqueuse de la première séparation, ajouter le mélange extracteur et, après agitation, séparer les deux phases. Pour la première mesure de l'activité du P^{32} , on devrait pouvoir utiliser un compteur du type G.M. à immersion placé de manière à avoir une géométrie constante dans un récipient d'une capacité suffisante pour pouvoir contenir toute la phase aqueuse.

2.5.1. Réalisation du prototype

Etant donné que le récipient de réaction doit également permettre de séparer la phase organique de la phase aqueuse, la forme la plus appropriée est celle d'un entonnoir séparateur. Dans la partie supérieure du récipient, on doit prévoir cinq goulots : quatre pour l'introduction des réactifs (solution de phosphates déjà tamponnée à pH 7, P^{32} , molybdate et mélange extracteur) et un pour l'agitateur mécanique, goulot qui peut être également utilisé pour introduire l'eau de lavage.

Le second récipient peut avoir lui aussi la forme d'un entonnoir séparateur muni de trois goulots à la partie supérieure, dont l'un sert à l'introduction de la phase aqueuse provenant du premier récipient, le second à l'introduction de l'agitateur mécanique et de l'eau de lavage et le troisième à l'introduction du mélange extracteur. Pour vider le récipient, on utilise un robinet à deux voies qui permet d'envoyer la phase aqueuse au compteur et la phase organique ainsi que l'eau de lavage à la décharge. Dans le troisième récipient, complètement blindé par 5 cm de plomb, où est immergé le compteur Geiger, on fait passer la phase aqueuse en vue d'en déterminer l'activité.

Pour le dosage des réactifs dans la phase initiale, on utilise des pipettes étalonnées à remplissage automatique.

Le schéma de l'appareillage est reproduit à la fig. 2. Le fonctionnement en est le suivant : au moyen de 4 pipettes à remplissage automatique (1), on introduit dans le récipient de réaction (3) la solution de phosphates, celle de P^{32} , la solution de molybdate et la solution d'extraction, en agitant pendant 3 minutes environ avec l'agitateur mécanique (2). Après séparation des deux phases, on ouvre le robinet (4) et on envoie la phase aqueuse dans le récipient (5). On ajoute encore du mélange d'extraction et on agite pendant 3 minutes. Après séparation des deux phases, on ouvre le robinet à 2 voies (6), on envoie la phase aqueuse dans le récipient (8) et on en mesure l'activité à l'aide du compteur G.M. (9). Une fois la mesure achevée (d'une durée de 5 minutes environ), on vidange par le robinet (10).

En même temps qu'on procède à la mesure, on peut évacuer par (7) la phase organique des récipients (3) et (5) en ouvrant les robinets (4) et (6). En faisant couler l'eau dans les récipients (3) et (5), on peut, en un premier temps, décharger en (7) et, en un second temps (une fois achevées la mesure et l'évacuation de la phase aqueuse) en (10), ce qui se traduit par un lavage complet de tout l'appareillage.

2.5.2. Essais de contrôle du prototype

Pour contrôler le fonctionnement de l'appareillage ainsi que la reproductibilité des résultats qu'il permet d'obtenir, on a effectué une série d'essais avec des solutions contenant 494 et 225 p.p.m. de P_2O_5 . Les résultats figurent au tableau II. De l'examen de ce tableau, il ressort que la précision de la mesure et la reproductibilité des résultats sont remarquables.

2.5.3. Interférences d'ions étrangers

Pour tous les dosages des phosphates effectués, sauf dans le cas des engrais, on a utilisé des solutions titrées. Il est d'un grand intérêt pratique d'évaluer les perturbations que peut provoquer la présence d'ions étrangers dans la solution de phosphates. A cet effet, on a étudié un certain nombre d'ions ordinairement associés aux phosphates lors du dosage de ceux d'entre ces derniers qui présentent un intérêt industriel, notamment le calcium, le fer, l'aluminium, le fluor et le magnésium. Les essais ont été répétés avec trois concentrations différentes de phosphates : 60, 125 et 220 p.p.m. de P_2O_5 . Dans le tableau III, on indique les données correspondantes sous la forme d'un rapport entre la concentration d'ions étrangers et la concentration de P_2O_5 dans l'échantillon à l'étude.* On peut noter que le fer et l'aluminium provoquent effectivement des perturbations, mais sans qu'elles soient excessives, alors que le calcium peut être présent dans la solution, même en quantités très appréciables. Cette donnée est très importante si l'on se souvient que, dans les phosphorites et dans les engrais phosphatés, le calcium est présent en forte quantité.

2.5.4. Contrôle de l'applicabilité de la méthode à l'analyse d'engrais

Il est un dosage des phosphates qui présente un grand intérêt du point de vue industriel : c'est l'analyse de la teneur en P_2O_5 des engrais phosphatés. A cet effet, en utilisant l'appareillage semi-automatique décrit au paragraphe 2.5.1., on a effectué des analyses sur un échantillon d'engrais binaire 18/47/C (46.5 de P_2O_5) et sur deux échantillons standards de phosphates, dont l'analyse complète est la suivante:

*) au delà duquel il y a une perturbation de 1 %

	Non Calcined Standard Phosphate Rock	North Carolina Calcined Phosphate Rock
Humidité	0,86 %	0,10 %
Insoluble dans les acides	3,19 %	3,14 %
P ₂ O ₅	30,76 %	32,75 %
CaO	48,92 %	51,57 %
Fe ₂ O ₃	0,63 %	0,98 %
Al ₂ O ₃	0,40 %	0,48 %
F	3,67 %	3,89 %.

Les résultats de ces analyses figurent au tableau IV. Il ressort de l'examen de ces données que la précision des mesures est satisfaisante et que la très bonne reproductibilité des analyses se trouve confirmée.

3. DOSAGE DES SULFATES

Le dosage des sulfates est l'une des analyses que l'on rencontre le plus communément dans la pratique industrielle. C'est pourquoi on l'a choisie comme exemple d'analyse radiométrique automatisable, basée sur la séparation solide-liquide.

Après avoir choisi le radio-isotope et les conditions convenant le mieux à la précipitation d'un sel insoluble, on a évalué la précision et la sensibilité du procédé adopté par une série de dosages sur des solutions à concentrations variables de sulfates. Puis on a conçu et réalisé un appareillage en verre permettant l'analyse semi-automatique à commande manuelle, des ions SO₄^{''}, avec une bonne précision, en 10-15 minutes environ. Cet appareillage a été testé et l'on a contrôlé la reproductibilité des analyses par une série de dosages sur des solutions à concentration connue en SO₄^{''}. Enfin, à titre d'exemple, on a étudié l'applicabilité du procédé et de l'appareillage semi-automatique à une analyse d'intérêt industriel : le dosage des sulfates dans la saumure utilisée dans les cellules électrolytiques à cathode de mercure pour la préparation de chloro-soude.

3.1. Principe de la méthode

On utilise une réaction entre les sulfates et un ion :



qui se produit quantitativement et avec formation de précipité. On ajoute à la solution contenant des sulfates une quantité connue de solution de l'ion C (contenant un de ses isotopes radio-actifs) en excès par rapport à la quantité stœchiométrique. Après séparation du précipité, on dose l'activité de la solution due à l'excès de réactif.

Comme il existe un rapport de proportionnalité entre l'activité et la concentration de la solution en C (le rapport atomes actifs/ atomes inactifs reste inchangé dans les transformations chimiques normales), on peut déduire le nombre de moles de C^{++} qui ont réagi, au moyen de la proportion :

$$A_b : b = A_{(b-x)} : (b - x) \quad (2)$$

où

x = nombre inconnu de moles de SO_4^{--}

b = nombre de moles de C^{++} ajoutées à la solution de SO_4^{--}

$(b-x)$ = nombre de moles de C^{++} non consommées par la réaction

A_b = activité totale des moles de C^{++} ajoutées

$A_{(b-x)}$ = activité totale des moles de C^{++} non consommées.

De (2) on tire :

$$x = b \frac{A_b - A_{(b-x)}}{A_b} \quad (3)$$

qui permet de remonter, des mesures d'activité, au nombre des moles de SO_4^{--} présentes dans la solution étudiée.

A condition d'être effectuées dans des conditions identiques, les mesures d'activité peuvent être exprimées en unités arbitraires, puisque l'on doit comparer deux mesures.

3.2. Choix du radio-isotope

Parmi tous les sels de l'acide sulfurique, celui qui présente la solubilité la plus basse dans l'eau est le sulfate de baryum utilisé dans la pratique courante pour le dosage gravimétrique des sulfates en solution aqueuse.

Parmi les isotopes radio-actifs du baryum, celui qui convient le mieux semble être le Ba-133. En conséquence, on a procédé à plusieurs essais de précipitation des sulfates suivant le procédé décrit au paragraphe 3.1, en utilisant comme précipitant le $BaCl_2$ marqué au Ba-133.

Bien que la réaction de précipitation ait été rapide et quantitative, on a noté que le rendement de détection du radio-isotope était extrêmement faible, de sorte qu'il est nécessaire d'utiliser dans chaque analyse des quantités considérables de Ba-133 (de l'ordre de plusieurs μCi). De cette manière, on a deux facteurs fortement négatifs qui déconseillent l'utilisation du Ba-133 :

- a) coût élevé de chaque analyse dû tant à la quantité de Ba-133 nécessaire qu'au prix relativement élevé du radio-isotope;
- b) problèmes posés par le rejet de matière radio-active, dans le cas d'un appareil affecté à une exploitation de routine et en continu.

Les autres isotopes radio-actifs du baryum n'ont pas été pris en considération, car le Ba-131, au même titre que le Ba-133, est difficile à détecter, cependant que le Ba-139 et le Ba-135 ont une demi-vie trop brève et qu'enfin, le Ba-140 a des produits de désintégration radio-actifs (La-140).

C'est pourquoi on a retenu le Sr-89 [34,35,36], qui présente de bonnes caractéristiques du point de vue radiochimique : demi-vie 51 jours, émission bêta de 1,45 MeV, radiotoxicité et coût relativement réduits. Par contre, le sulfate de strontium est assez soluble dans l'eau (0,114 g/litre). On peut tenter d'abaisser la solubilité en ajoutant des composés organiques à la solution aqueuse.

Pour étudier l'effet, sur la solubilité du sulfate de strontium, de plusieurs composés organiques, on a préparé du sulfate de strontium marqué au Sr-89, par précipitation suivie de plusieurs lavages et d'une dessiccation dans une étuve à circulation d'air.

La même quantité de $SrSO_4$ a été placée dans diverses éprouvettes contenant 100 cm^3 d'eau et différentes substances organiques. Le tout a été agité pendant quelques minutes et, après filtrage, on a mesuré l'activité de la phase liquide. Les résultats de ces essais figurent au tableau V. En examinant ce tableau, on peut noter que l'addition des composés organiques réduit considérablement la solubilité du sulfate de strontium. Parmi les composés organiques pris en considération, le 1-4 dioxane est celui qui donne les meilleurs résultats. En outre, étant donné ses caractéristiques physiques (densité 1,035, point d'ébullition 101,5 °C, miscibilité complète avec l'eau), il ne présente pas de risques d'évaporation comme l'alcool et l'acétone auxquels il doit être incontestablement préféré. Les

meilleurs résultats s'obtiennent avec la composition : 50-60 % de dioxane, 40-50 % d'eau.

3.3. Etalonnage de la méthode

Pour évaluer la sensibilité et la précision des analyses par la méthode radiométrique, on a effectué un certain nombre de dosages de sulfates dans l'intervalle de concentration compris entre 1454 et 30 ppm.

On a procédé de la manière suivante. A 10 cm^3 de la solution contenant les sulfates, préparée à partir de solutions titrées, on ajoute 20 cm^3 de dioxane, puis 10 cm^3 de solution de nitrate de strontium marquée au Sr-89. On agite et on porte la solution à 50 cm^3 en ajoutant du dioxane. On centrifuge pendant quelques minutes à l'aide d'une centrifugeuse de laboratoire (4-5000 tours/minute), en ayant soin d'éviter l'évaporation du liquide durant cette opération.

On dose l'activité d'une quantité connue (10 cm^3) de filtrat au moyen d'un compteur G.M. pour liquides (20th Century Electronics type M6H).

Les résultats expérimentaux obtenus figurent au tableau VI.

On a constaté qu'il était nécessaire de contrôler avec une grande précision le degré de pureté du dioxane, car on a constaté dans certains cas la présence d'impuretés sous forme de sulfates. Alors qu'elles ne gênent pas lorsqu'il s'agit de concentrations élevées de sulfates, ces impuretés peuvent fausser considérablement les résultats lorsque les dosages effectués portent sur quelques ppm de sulfates.

3.3.1. Influence de la température sur la précision des analyses

Les températures maximales et minimales qui règnent d'ordinaire dans les laboratoires et dans les établissements de production oscillent entre 30 et 15 °C. Par conséquent, pour étudier l'influence des variations de température sur la précision des analyses, on a effectué plusieurs dosages avec 60 ppm de sulfates à des températures variées. Le récipient dans lequel se produit la réaction a été équipé d'une chemise à circulation d'eau, qui permet d'obtenir la réaction de précipitation à la température voulue.

Un thermostat à eau avec pompe de circulation permet de faire circuler le fluide à une température donnée. Avant et après la réaction, on contrôle la température à l'intérieur du récipient

de réaction: Ces expériences ont fait apparaître que les variations de température, dans l'intervalle considéré, n'exercent aucune influence sur la précision des analyses (cf. tableau VII).

3.3.2. Rejet des effluents radio-actifs

On utilise, pour chaque dosage, environ 0,2 μ Ci de Sr-89, dont les deux tiers environ se retrouvent finalement dans la phase solide et le dernier tiers dans la phase liquide. Si l'on décharge la phase liquide dans un évier ordinaire, les robinets d'arrivée de l'eau étant complètement ouverts, on obtient une dilution suffisante pour que la concentration en radio-isotope du liquide soit inférieure à la concentration maximale admissible préconisée par Euratom.

Quant à la phase solide, elle ne peut être emmagasinée telle quelle facilement. Il est préférable de la mettre en solution et de la décharger suivant le même procédé que celui qui a été adopté pour la phase liquide.

3.4. Appareillage semi-automatique

Pour réaliser un appareillage semi-automatique, il y a lieu de tenir compte du fait que, schématiquement, le dosage des sulfates par le procédé mis au point comprend trois phases consécutives (cf. fig. 3): réaction du nitrate de strontium avec la solution contenant des sulfates, suivie de la précipitation du sulfate de strontium ; séparation du précipité de la fraction de réactif qui n'a pas réagi ; mesure de l'activité de l'excédent du réactif.

Dans le récipient où se produit la réaction on doit introduire : l'échantillon de solution dont on doit doser la teneur en sulfates, la solution de nitrate de strontium marquée au Sr-89 et la solution de dioxane destinée à réduire la solubilité du sulfate de strontium ; il conviendra ensuite de prévoir un dispositif pour agiter le mélange.

Pour la séparation de la phase solide on peut recourir, soit à la centrifugation, soit au filtrage. La centrifugation semble devoir être écartée, car, dans notre cas, elle se prête mal à une automatisation; en outre, le prix d'une centrifugeuse à axe vertical n'est pas négligeable. Un diaphragme poreux est préférable, car il permet de choisir les pores du filtre de manière à séparer radicalement la phase solide de la phase liquide, et il est en outre possible d'accélérer au maximum le processus de filtrage en opérant sous vide peu poussé, qui peut être obtenu avec une pompe à eau ordinaire.

Pour mesurer l'activité du réactif ajouté en excès, on pourra adopter le même système que celui qui a été utilisé pour le dosage des phosphates (cf. paragraphes 2.5 et 2.5.1.).

3.4.1. Réalisation du prototype

Le liquide dans lequel le précipité est en suspension devant être envoyé du récipient de réaction au filtre à cloison poreuse, la forme géométrique la mieux appropriée semble être celle d'un entonnoir séparateur permettant de faire couler toute la suspension par un robinet.

Pour agiter, on utilisera un agitateur mécanique. Il convient de prévoir cinq goulots dans la partie supérieure du récipient : trois pour l'introduction des réactifs (sulfates, nitrate de strontium et dioxane), un pour l'agitateur et le cinquième pour l'introduction de l'eau de lavage.

Une fois la réaction de précipitation terminée, on procède au filtrage sur diaphragme poreux, tandis que la phase liquide est recueillie dans un récipient placé en dessous et maintenu en dépression à l'aide d'une pompe à eau. Il ne convient pas d'utiliser le même récipient pour mesurer l'activité du filtrat, car on court le risque, si on utilise un compteur Geiger à paroi fine de verre, qu'une dépression provoque la rupture du tube. On prévoit donc un autre récipient complètement blindé par 5 cm de Pb où est immergé le compteur Geiger dans lequel on fait passer le filtrat pour en mesurer l'activité.

Pour le dosage des réactifs, on utilise dans la phase initiale des pipettes étalonnées à remplissage automatique.

Un schéma de l'appareillage est reproduit à la fig. 4. Les fig. 5, 6 et 7 représentent des vues de détail et une vue d'ensemble de l'appareillage entièrement réalisé en verre. Son fonctionnement est le suivant : à l'aide de trois pipettes à remplissage automatique (1), on introduit dans le récipient de réaction (3) la solution de sulfates, la solution de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et le dioxane tout en agitant pendant 3 minutes environ avec l'agitateur mécanique (2). On ouvre le robinet (4) et on envoie le mélange sur le filtre à diaphragme poreux (5) en faisant en même temps le vide à l'aide de (7) dans le récipient (6) où l'on recueille le filtrat. Par le robinet (8), on envoie ensuite le filtrat dans le récipient (9) et on en mesure l'activité à l'aide du compteur Geiger (10). La mesure terminée (durée = 5 minutes), on décharge le tout par le robinet (11).

3.4.2. Essais de contrôle du prototype

Pour contrôler le fonctionnement de l'appareillage ainsi que la reproductibilité des résultats obtenus à l'aide de ce dernier, on a effectué une série d'essais avec une solution contenant 240 ppm., 500 ppm. et 48 ppm. de sulfates. Les résultats figurent au tableau VIII. De l'examen de ce tableau, il ressort que la précision des analyses est du même ordre de grandeur que celle qui a été enregistrée lors des expériences d'étalonnage, et que la reproductibilité des résultats est remarquable.

Au cours des expériences mentionnées ci-dessus on procédait, après chaque dosage, à un lavage de l'appareillage avec de l'eau acidulée à l'acide nitrique, afin de dissoudre le précipité, et à deux lavages consécutifs à l'eau distillée.

On a également effectué des expériences comportant une série de dosages, sans lavage intermédiaire, pour pouvoir évaluer après combien de dosages le précipité qui se dépose sur le filtre à diaphragme poreux exerce une influence sur le dosage suivant.

Les essais ont été effectués à environ 500 ppm. de SO_4^{2-} . Il ressort du tableau IX, sur lequel figurent les résultats, qu'il est possible d'effectuer six dosages successifs sans devoir procéder au lavage de l'appareillage. Ce résultat revêt une grande importance car il permet de prévoir, lors d'une analyse de routine, selon la concentration des sulfates à doser, le nombre de dosages qu'il sera possible d'effectuer sans laver l'appareillage, d'où économie de temps pour chaque opération.

Il convient toutefois de noter qu'avec l'appareillage prototype il est possible d'effectuer un dosage de sulfates, puis un lavage en 15 - 20 minutes, et que le lavage exige environ 5 minutes.

3.4.3. Incidences d'ions étrangers

Pour tous les dosages de sulfates effectués, on a utilisé une solution titrée d'acide sulfurique.

Il est d'un grand intérêt pratique de pouvoir évaluer les perturbations que peut provoquer la présence d'ions étrangers dans la solution de sulfates. A cet effet, on a étudié un certain nombre d'ions ordinairement associés aux sulfates lors du dosage de ceux d'entre ces derniers qui présentent un intérêt industriel et notamment : les chlorures, les nitrates, le magnésium, le calcium et le fer.

On a répété les essais à des concentrations différentes de sulfates : 300, 250 et 50 ppm, en utilisant comme ions incidents des solutions d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, de chlorure de magnésium, de nitrate de calcium et de nitrate ferrique. Le tableau X indique les résultats obtenus sous la forme du rapport entre la concentration d'ions étrangers et la concentration en sulfates de l'échantillon. En ce qui concerne le fer, il a été constaté que de faibles quantités étaient capables d'empêcher la précipitation du sulfate de strontium. Toutefois, l'addition de complexants du fer (acide tartarique, acide citrique) améliore la situation, ainsi qu'il ressort du tableau X où les données concernant le fer se réfèrent aux essais effectués avec addition d'acide tartarique ; néanmoins, pour une concentration de 50 ppm de sulfates, des traces d'ion Fe interfèrent dans le dosage.

3.4.4. Contrôle de l'applicabilité de la méthode à une analyse d'intérêt industriel

Il est un dosage des sulfates en solution aqueuse qui présente un grand intérêt du point de vue industriel : c'est l'analyse de la teneur en sulfates de la saumure utilisée dans les cellules électrolytiques à cathode de mercure pour la production de chloro-soude. Pendant le fonctionnement de l'installation, on contrôle la concentration en sulfates de la saumure de chaque cellule électrolytique en prélevant un certain nombre d'échantillons par jour. La précision de dosage requise est de $\pm 10\%$ étant donné que la réaction d'électrolyse peut se dérouler dans de bonnes conditions même si la concentration des sulfates varie dans un intervalle assez étendu. Actuellement, les sulfates sont dosés par voie gravimétrique : ce procédé est précis, mais laborieux et long.

Comme la saumure est essentiellement constituée par une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium avec ions de calcium, magnésium et sulfates comme impuretés principales, plusieurs essais préliminaires ont été effectués avec une solution contenant des ions de SO_4^{2-} et 20 % de NaCl (les résultats figurent au tableau XI). Puis on a procédé à une série de dosages sur des échantillons de saumure prélevés à l'entrée des cellules électrolytiques (les échantillons ont été fournis par l'établissement Bussi - Pescara - de la Société Montecatini). Les résultats figurent au tableau XII. L'examen de ce tableau permet de constater que la précision du procédé radiométrique est supérieure à celle requise pour des analyses de routine et que, par conséquent, ce procédé convient à ce genre d'analyses.

4. CONCLUSIONS

Les deux exemples, décrits ci-dessus, d'application d'un procédé d'automatisation des analyses chimiques, basé sur l'utilisation de réactifs marqués, ont montré que les radio-isotopes peuvent jouer un rôle très important dans l'automatisation des analyses de contrôle des processus de production.

En effet, on a démontré qu'il est possible de procéder au dosage des phosphates et des sulfates avec une sensibilité et une précision remarquables, dans une plage de concentrations s'étendant de quelques ppm à plusieurs milliers de ppm. La durée des analyses est brève (10-15 minutes) et pourra être encore réduite lorsque l'on passera d'un appareillage semi-automatique à un appareillage complètement automatique.

La méthode radiométrique offre, par rapport au procédé gravimétrique, l'avantage d'une plus grande rapidité (10-15 minutes contre 2-3 heures) et la possibilité d'être automatisée. Par rapport au procédé volumétrique, le procédé radiométrique présente l'avantage d'être plus sensible, plus précis et plus facile à automatiser.

Il est en revanche plus difficile de mesurer les avantages de cette méthode par rapport aux procédés photométriques, étant donné que c'est sur ces derniers que se concentrent depuis quelque temps l'attention des chercheurs qui se consacrent à l'automatisation des analyses chimiques d'intérêt industriel, de sorte que journallement on recueille de nouvelles données sur les possibilités offertes par ces procédés.

D'une manière générale, on peut dire que la méthode radiométrique offre, par rapport au procédé photométrique, l'avantage d'être applicable à une gamme plus étendue de concentrations. En outre, le coût d'un appareillage automatique basé sur le procédé radiométrique serait probablement inférieur à celui d'un appareillage basé sur le procédé photométrique.

À noter enfin que la méthode radiométrique mise au point n'est pas applicable aux deux seules analyses étudiées ci-dessus, mais peut être étendue, sans subir de grandes modifications, à toutes les réactions qui se produisent avec formation d'un complexe pouvant être extrait à l'aide de solvants, ainsi qu'à toutes celles qui se produisent avec formation d'un précipité, pour autant, il va sans dire, qu'il soit possible de choisir un radio-isotope qui permette de marquer le composé à doser ou le réactif utilisé pour la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.M. KOSTRIKIN and E.G. KOCHNEVA - Izvest. VTI 15, N° 11, 25-8 (1946)
- [2] T. KATO, Y. OKINAKA and K. OIZUNI - Technol. Repts. Tôhoku Univ. 15, N° I, 70-83 (1950)
- [3] H.N. WILSON - Analyst 79, 535-46 (1954)
- [4] D.N. BERNHART and A.R. WREATH - Anal. Chem. 27, 440-1 (1955)
- [5] U. FERNLUND and S. ZECHNER - Z. Anal. Chem. 146, III-14 (1955)
- [6] M. CAMPOS - Estado Minas Gerais, Inst. Technol. ind. Avulso N° 17, 12 pp. (1954)
- [7] P. KAJANNE - Suomen Kemistilehti 30 B, 101-8 (1957)
- [8] R. RIPAN and I. ZSAKÓ - Acad. rep. populare Romîne, Filiala Cluj, Studii cercetări chim. 7, N°1-4, 23-46 (1956)
- [9] W. KEMULA and S. ROSOŁOWSKI - Roczniki Chem. 32, 419-20 (1958)
- [10] B. SIMÓ - Kohászati Lapok 90, 476-7 (1957)
- [11] G. ROBERTSON - J. Sci. Food Agr. 9, 288-94 (1958)
- [12] B.E. WAHLER and A. WELLENBERGER - Biochem. Z. 329, 508-20 (1958)
- [13] A. DEWALD - Acad. rep. populare Romîne, Baza cercetări, științ., Timișoara, Studii cercetări științ. Ser. Științ. chim. 4, 111-15 (1957)
- [14] H.Y. CHENG and W.Y. WANG - T'u Jang Hsiich Pao 6, 257-61 (1958)
- [15] A.M. DYMOV and R.S. MOLCHANOV - Primenenie Radioaktiv. Izotopov v Met. Sbornik (1955), N° 34, 306-19
- [16] A. YODA - Nippon Kagaku Zasshi 80, 488-90 (1959)

- [17] H.E. KLOTTER and R. NEUSSEL - Vom Wasser 26, 110-45 (1959)
- [18] K. SEGUWARA and S. KANAMORI - Bull. Chem. Soc. Japan 34, 258-61 (1961)
- [19] N.V. MAKSIMOVA and M.T. KOZLOVSKII - Zhur. Anal. Chim. 2, 353-8 (1947)
- [20] S. GERICKE and B. KURMIES - Z. Anal. Chem. 137, 15-22 (1952)
- [21] S. GERICKE and B. KURMIES - Z. Pflanzenz. Düng. u. Bodenk. 59, 235-47 (1952)
- [22] H. MUNK - Landwirtsch. Forsch. Sonderheft N° 14, 90-1 (1960)
- [23] M. MATSUBARA - Bunseki Kagaku 7, 505-9 (1958)
- [24] V.I. SPITSYN and K.G. KONEVA - Zhur. Neorg. Khim. 1, 2488-503 (1956)
- [25] J. KINNUNEN and B. WENNERSTRAND - Chemist Analyst 40, 33-5 (1951)
- [26] C. WADELIN and M.G. MELLON - Anal. Chem. 25, 1668-73 (1953)
- [27] M. SAKANONE - Nippon Kagaku Zasshi 81, 242-6 (1960)
- [28] ANONIMO - Anal. Chem. 34, 374-9 (1960)
- [29] K. AIBA - Bunseki Kagaku 8, 436-40 (1959)
- [30] T. KIIBA and M. URA - J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 76, 520-4 (1955)
- [31] N.S. GING - Anal. Chem. 28, 1330-3 (1956)
- [32] J.V.A. NOVAK - Sbornik Mezinarod. Polarog. Sjezdu Praze, Ist. Congr. 1951, Pt. III, Proc. 438-9
- [33] C.M. PROCTOR and D.W. HOOD - J. Marine Research 13, 122-32 (1954)
- [34] D.N. SUNDERMAN - USAEC TID 6959 (1960)
- [35] D.N. SUNDERMAN - USAEC TID 6960 (1960)
- [36] R. LIEBERMAN and C.W. TOWLEY - USAEC BMI 1508 (1961)

TABLEAU I - PHOSPHATES - ETALONNAGE DE LA METHODE : RESULTATS OBTENUS

P ₂ O ₅ ppm	(NH ₄) ₂ MO ₄ Molarité	P ₂ O ₅ ppm trouvés	Erreur %	Moyenne	Ecart standard par rapport à la moyenne
5320 ± 5	0,4602	5344	+ 0,45	5346	24
		5373	+ 1		
		5325	+ 0,1		
		5360	+ 0,75		
		5373	+ 1		
		5304	- 0,3		
2016 ± 2	0,1282	2005	- 0,5	2015	12
		2012	- 0,2		
		2020	+ 0,2		
		2008	- 0,4		
		2012	- 0,2		
		2042	+ 1,3		
963 ± 1	0,0349	968	+ 0,5	968	6,8
		973	+ 1		
		968	+ 0,5		
		971	+ 0,8		
		955	- 0,8		
		973	+ 1		
500 ± 0,5	0,03204	498,7	- 0,25	501,2	3,9
		507	+ 1,2		
		496,2	- 0,75		
		508,5	+ 0,7		
		507	+ 1,2		
		497,5	- 0,5		
92 ± 0,1	0,00707	93,5	+ 1,65	92,7	0,5
		92,5	+ 0,6		
		92,1	+ 0,1		
		92,5	+ 0,6		
		92,6	+ 0,7		
		93,1	+ 1,2		
47 ± 0,05	0,00353	47,6	+ 1,3	47,65	0,29
		48,1	+ 2,3		
		47,4	+ 0,9		
		47,4	+ 0,9		
		47,5	+ 1,2		
		47,9	+ 2		
24 ± 0,03	0,00176	24,4	+ 1,5	24,4	0,1
		24,3	+ 1,2		
		24,4	+ 1,5		
		24,6	+ 2,6		
		24,4	+ 1,8		
		24,3	+ 1,1		
12 ± 0,02	0,000892	13,4	+ 12	13,3	---
		13,2	+ 10		
		13,2	+ 10		

TABLEAU II - PHOSPHATES - RESULTATS DES ESSAIS DE CONTROLE DE L'APPAREILLAGE SEMI-AUTOMATIQUE

P ₂ O ₅ p.p.m. théoriques	P ₂ O ₅ p.p.m. trouvés	Erreur %	Moyenne	Ecart standard par rapport à la moyenne
494 ± 0,5	495	+ 0,3	494,6	2,3
	494	0		
	491	- 0,6		
	498	+ 0,85		
	496	+ 0,5		
	498	+ 0,85		
	493,6	- 0,08		
	494	- 0,05		
	493	- 0,1		
226 ± 0,2	226,1	+ 0,06	225,9	0,3
	225,5	- 0,2		
	226,6	+ 0,3		
	225,5	- 0,2		
	226,4	+ 0,2		
	227,6	+ 0,7		
	225,5	- 0,2		
	224,4	- 0,7		
	226	0		
	225,7	- 0,1		

TABLEAU III - RAPPORT ENTRE LA CONCENTRATION D'IONS ETRANGERS ET LA
 CONCENTRATION DES PHOSPHATES, AU DELA DUQUEL IL Y A
 une perturbation de 1 %

p.p.m. P_2O_5	60	125	220
$\frac{[Ca]}{[P_2O_5]}$	15	20	20
$\frac{[Fe]}{[P_2O_5]}$	0,2	0,2	0,2
$\frac{[Al]}{[P_2O_5]}$	0,3	0,4	0,6
$\frac{[F]}{[P_2O_5]}$	0,5	1	2
$\frac{[Mg]}{[P_2O_5]}$	1	1	2

TABLEAU IV - ANALYSE D'ECHANTILLONS D'ENGRAIS PHOSPHATIQUES

P ₂ O ₅ % théorique	P ₂ O ₅ % trouvés	Erreur %	Moyenne	Ecart standard par rapport à la moyenne
46,5 ± 0,1	47	+ 1	46,3	0,5
	46,2	- 0,7		
	46	- 1,1		
	45,6	- 2,0		
	47	+ 1		
	46,1	- 0,9		
	45,6	- 2		
	47	+ 1		
32,75	32,9	+ 0,4	32,95	0,5
	33,1	+ 1,0		
	32,9	+ 0,4		
	33,2	+ 1,3		
	32,8	+ 0,1		
	32,86	+ 0,3		
	32,74	0		
	33,08	+ 1,0		
30,76	30,66	- 0,2	30,87	0,4
	30,65	- 0,2		
	30,9	+ 0,4		
	31	+ 0,8		
	30,9	+ 0,4		
	31,1	+ 1,1		

TABLEAU V - ACTIVITE DANS LA PHASE LIQUIDE APRES FILTRAGE DU SULFATE DE STRONTIUM

Composition de la phase liquide	Activité résiduelle en cpm nets
H ₂ O - 100%	3.000
H ₂ O 50% - Acétone 50%	24
H ₂ O 50% - Dioxane 50%	8
H ₂ O 50% - Alcool isopropylique 50%	34
H ₂ O 50% - Alcool éthylique 50%	30

TABLEAU VI - SULFATES - ETALONNAGE DE LA METHODE : RESULTATS OBTENUS

SO ₄ ^{''} ppm (1)	Sr ⁺⁺ ppm (molarité de la solution)	SO ₄ ^{''} ppm trouvés	Erreur %	Moyenne	Ecart standard par rapport à la moyenne
1454 ± 0,5	1905 (~0,02174 M)	1444	- 0,7	1445	1,2
		1444	- 0,7		
		1446	- 0,6		
961 ± 0,6	1821 (~0,020 M)	961	0,0	960	5
		964	+ 0,3		
		966	+ 0,5		
		960	0,0		
		951	- 1,0		
480 ± 0,4	563 (~0,00642 M)	482	+ 0,4	482	1
		481	+ 0,2		
		482	+ 0,4		
		483	+ 0,6		
240 ± 0,3	281 (~0,00321)	240	- 0,1	241	1,2
		243	+ 1,2		
		241	+ 0,4		
120 ± 0,5	144 (~0,001638 M)	119	- 0,8	119	1
		119	- 0,8		
		120	0,0		
		119	- 0,8		
60 ± 0,4	82 (~0,000943 M)	60,3	+ 0,4	60,1	0,5
		60,7	+ 1,1		
		60,6	+ 0,9		
		59,4	- 0,7		
		60	0,0		
30 ± 0,2	41 (~0,000471 M)	30,24	+ 0,8	29,9	0,6
		29,6	- 1,3		
		29,7	- 1		
		30,3	+ 1,1		

(1) Mesurés à partir de solutions titrées (paragraphe 3.3)

TABLEAU VII - SULFATES - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA PRECISION DES ANALYSES

Température de réaction (degrés centigrades)	SO ₄ ppm théoriques	SO ₄ ppm trouvés	Erreur %
15	60	58,86	- 1,9
15	60	60	0,0
20	60	59,58	- 0,7
25	60	60,54	+ 0,9
30	60	60,66	+ 1,1
30	60	60,24	+ 0,4

TABLEAU VIII - RESULTATS DES ESSAIS DE CONTROLE DE L'APPAREILLAGE SEMI-AUTOMATIQUE

ppm SO ₄ théoriques	ppm SO ₄ trouvés	Erreur %	Moyenne	Ecart standard par rapport à la moyenne
240 ± 0,3	238	- 0,8	239,9	0,4
	239	- 0,4		
	242	+ 0,8		
	240,8	+ 0,3		
	240,3	+ 0,1		
	238,5	- 0,6		
	239,8	- 0,1		
	238,3	- 0,6		
	241	+ 0,4		
	241	+ 0,4		
500 ± 0,1	499	- 0,2	501,4	2,5
	500,5	+ 0,1		
	505	+ 1		
	501	+ 0,2		
48 ± 0,1	48,2	+ 0,4	47,9	0,3
	47,6	- 0,8		
	48,2	+ 0,4		
	47,8	- 0,4		
	47,8	- 0,4		

TABLEAU IX - RESULTATS DE DOSAGES SUCCESSIFS DE SULFATES A LA MEME CONCENTRATION, SANS ELIMINATION DU $\text{Sr}^{++}\text{SO}_4$ PRESENT SUR LE FILTRE

1er dosage	517 ppm SO_4^{--}
2me "	517 "
3me "	520 "
4me "	520 "
5me "	520 "
6me "	520 "
7me "	505 "

TABLEAU X - RAPPORT ENTRE LA CONCENTRATION DES IONS ETRANGERS ET LA CONCENTRATION DES SULFATES, AU-DELA DUQUEL IL Y A **une perturbation de 1 %**

ppm SO_4^{--}	500	250	50
$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SO}_4^{--}]}$	1	0,8	0,2
$\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{SO}_4^{--}]}$	3	2,5	0,5
$\frac{[\text{Mg}^{++}]}{[\text{SO}_4^{--}]}$	2	2	0,3
$\frac{[\text{Ca}^{++}]}{[\text{SO}_4^{--}]}$	0,5	0,2	0,1
$\frac{[\text{Fe}^{+++}]^*}{[\text{SO}_4^{--}]}$	0,2	0,2	-

* En présence d'acide tartarique en excès par rapport à l'ion Fe^{+++}
cf. page 17.

TABLEAU XI - ANALYSE D'UNE SOLUTION TITREE DE H_2SO_4 contenant NaCl A 20 %

SO_4 théorique (g/litre)	SO_4 trouvé	Erreur %	Moyenne
4,50	4,48	- 0,5	4,52
	4,56	+ 1,3	
	4,55	+ 1	
	4,51	+ 0,2	

SO_4 théorique (g/litre)	SO_4 trouvé	Erreur%	Moyenne
5,48	5,37	- 2	5,27
	5,30	- 3,3	
	5,07	- 7,4	
	5,30	- 3,3	
	5,26	- 4	
	5,15	- 5,9	
	5,41	- 1,1	

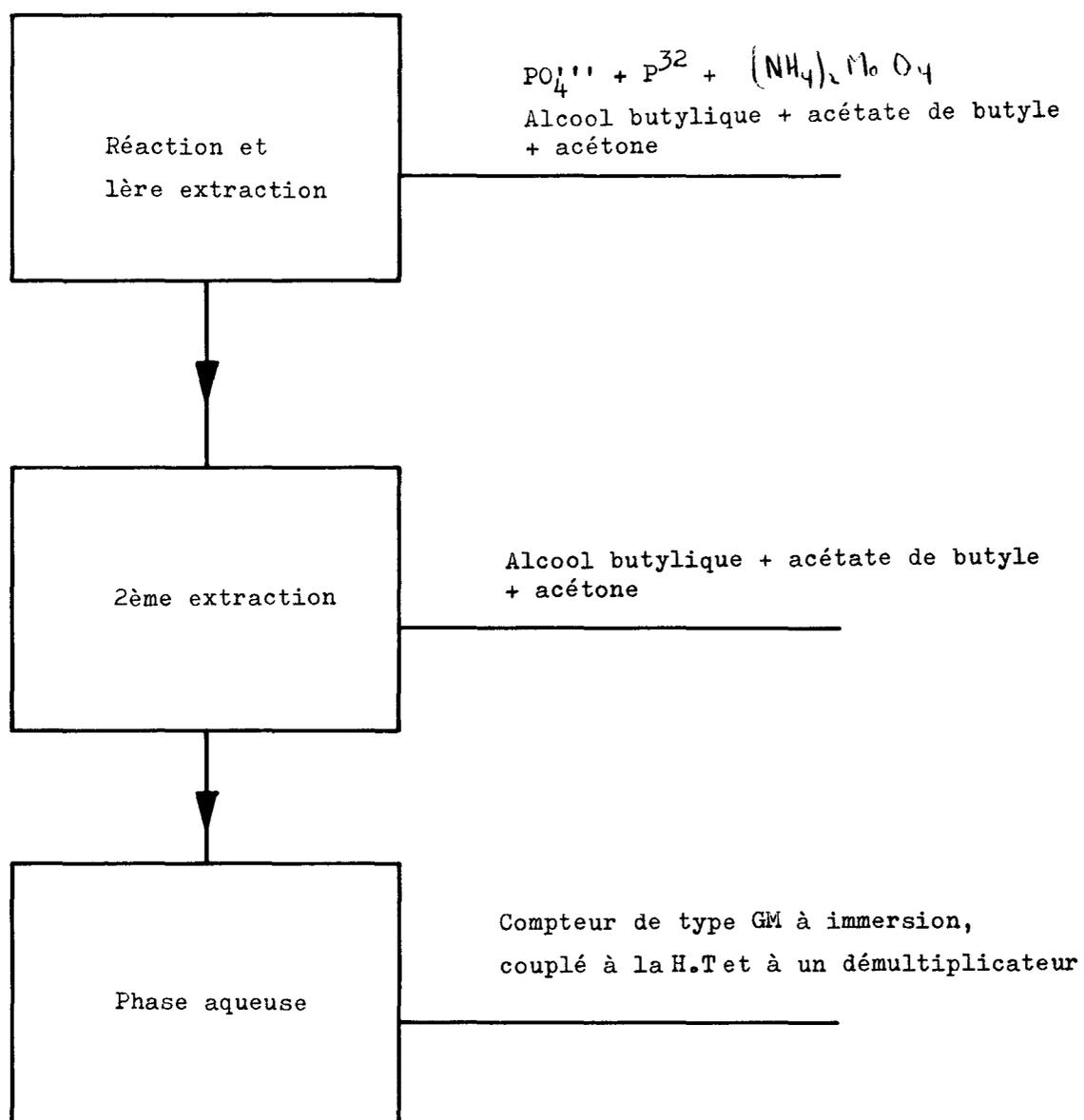


Fig. 1 - Représentation schématique des phases principales du dosage radiométrique des phosphates

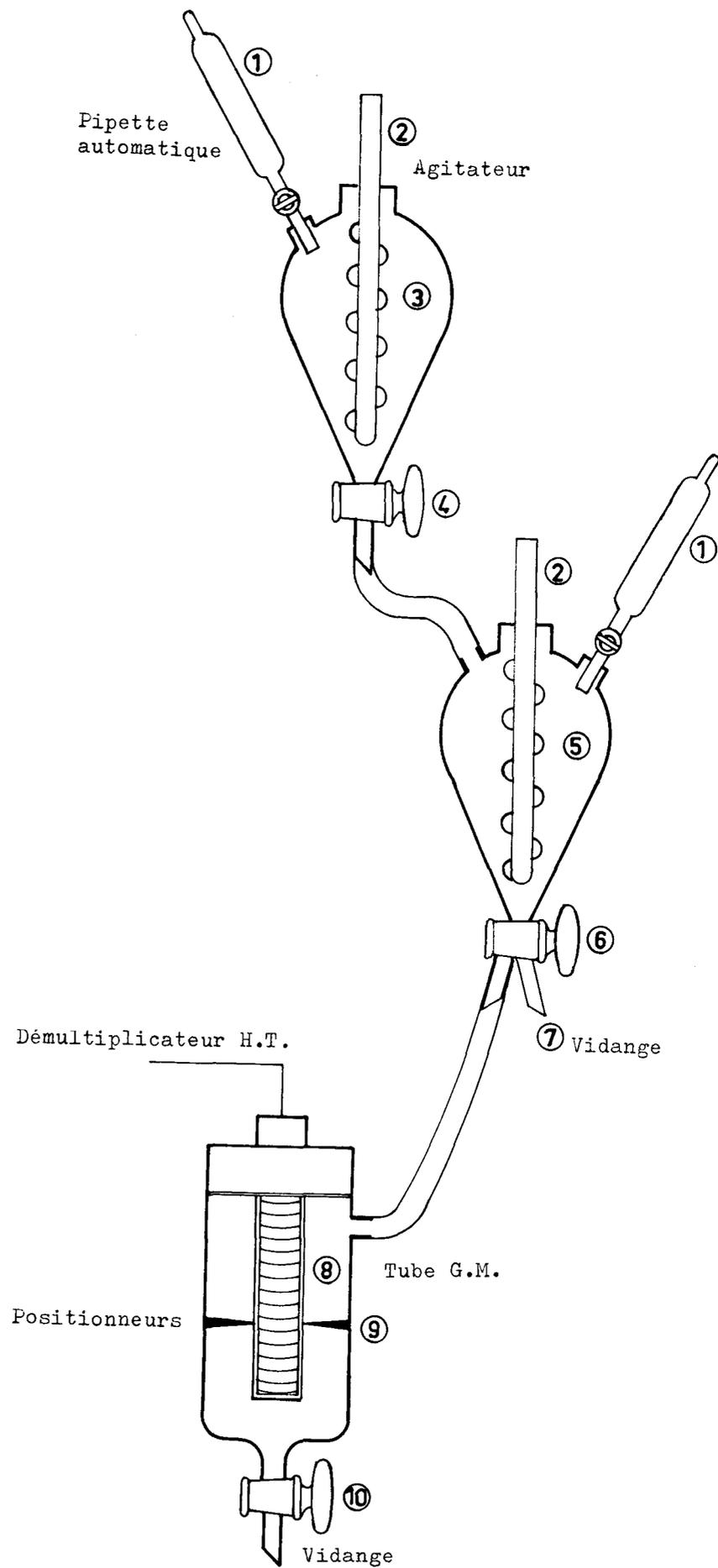


Fig. 2 - Schéma du prototype d'appareillage semi-automatique pour le dosage des phosphates

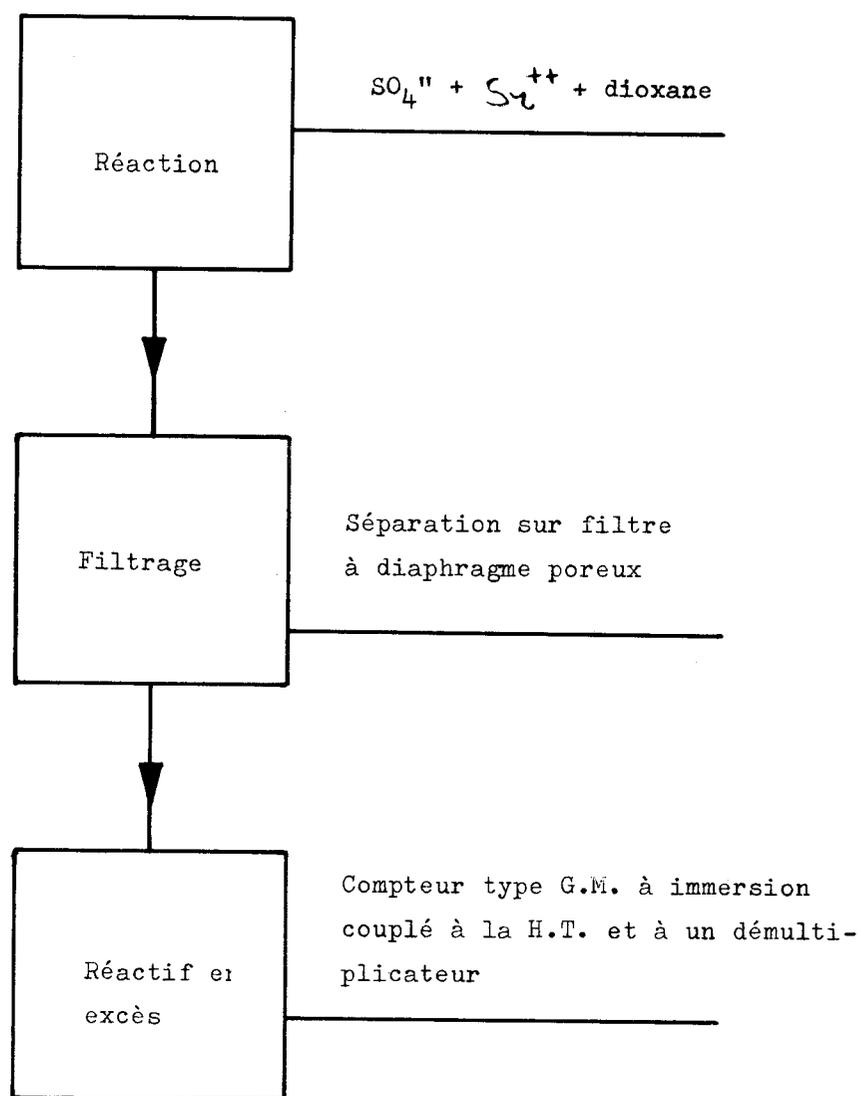


Fig. 3 - Représentation schématique des phases principales du dosage radiométrique des sulfates

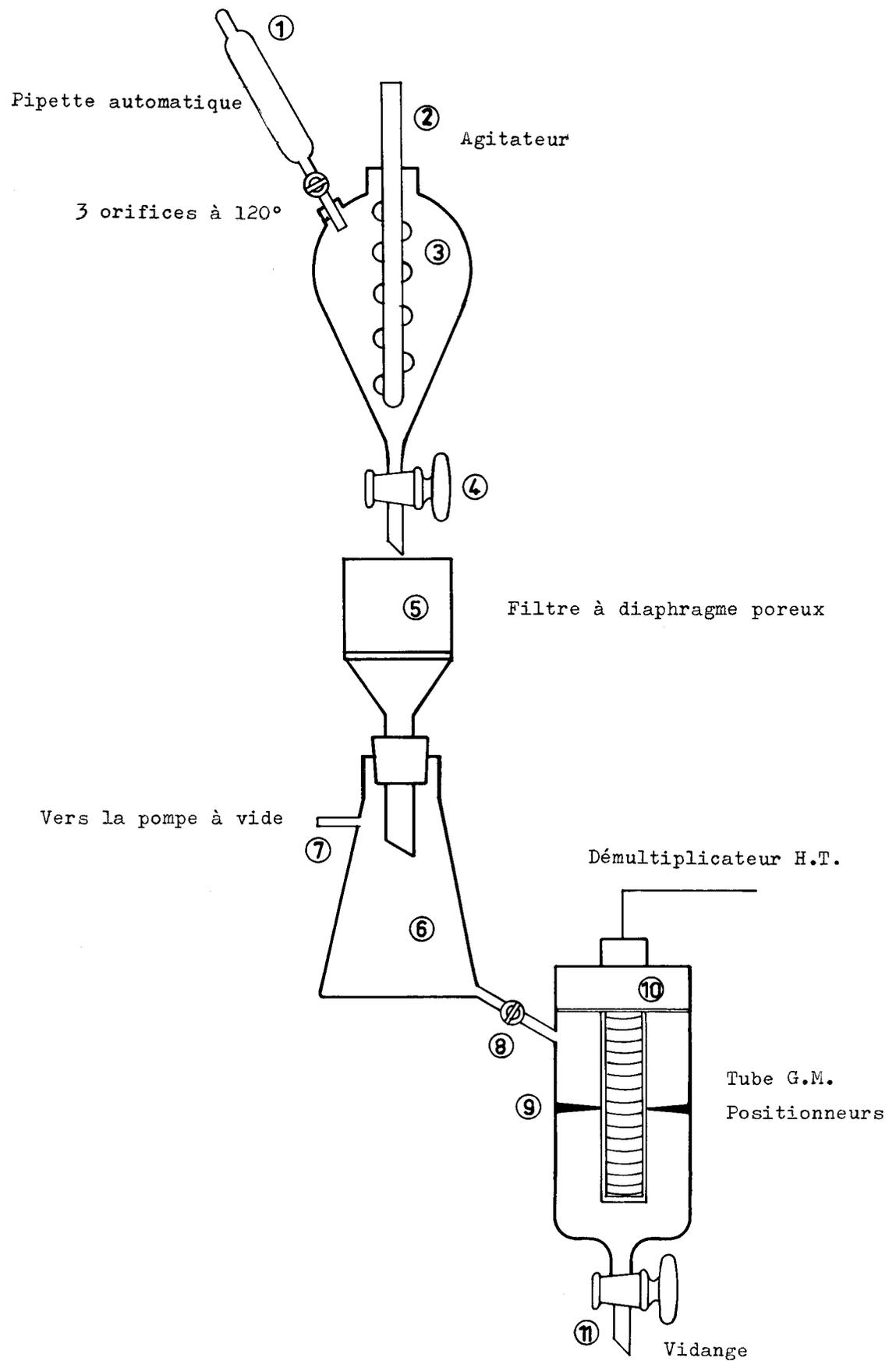


Fig. 4 - Schéma du prototype d'appareillage semi-automatique pour le dosage des sulfates

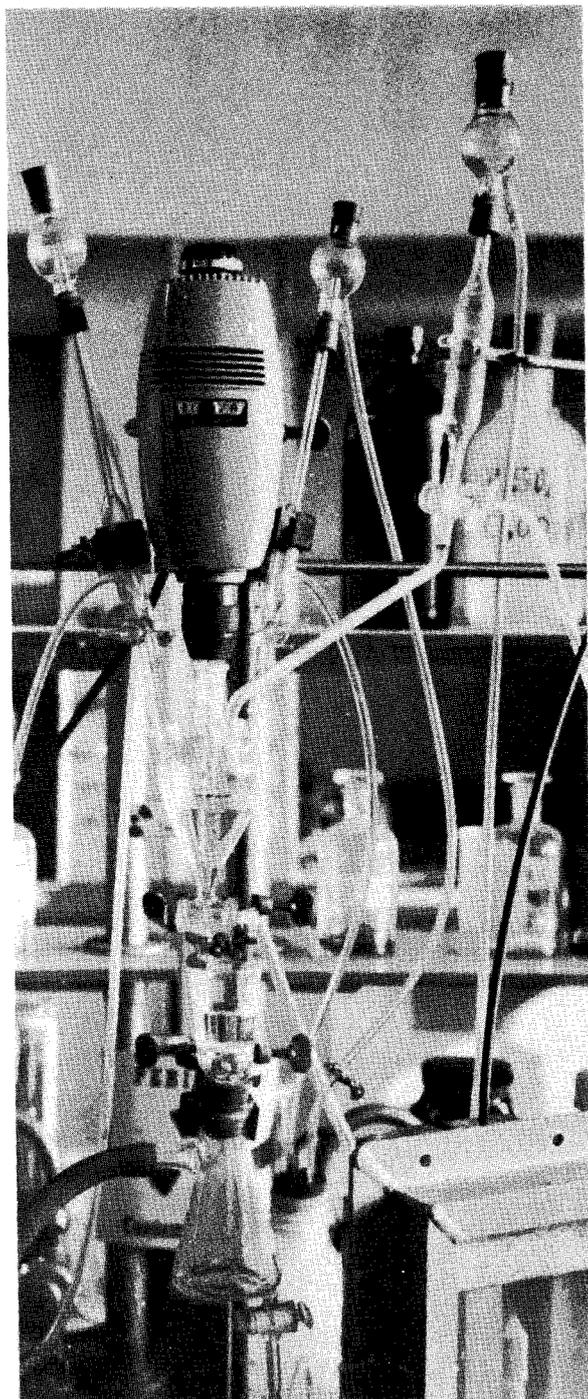


Fig. 5 - Détail de l'appareil de réaction et du système de filtration

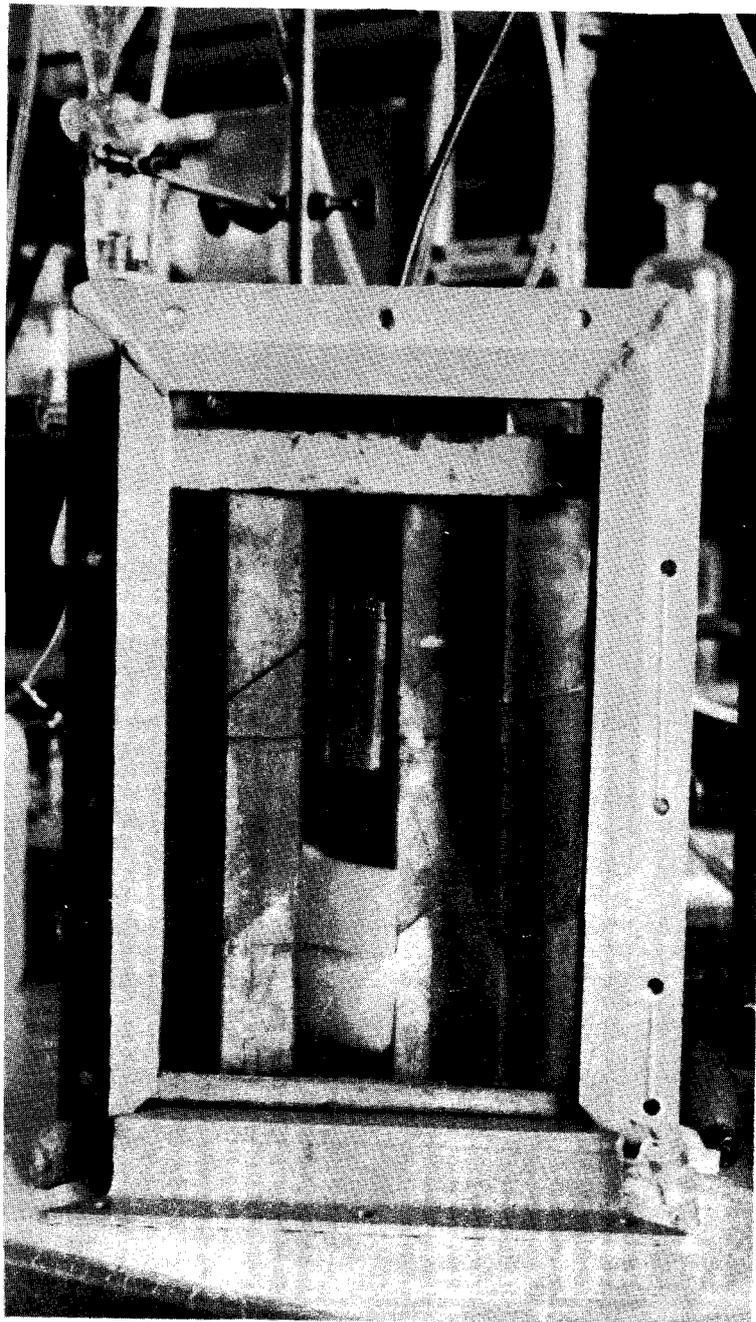


Fig. 6 - Détail du dispositif du comptage, protégé avec plomb et verre à plomb

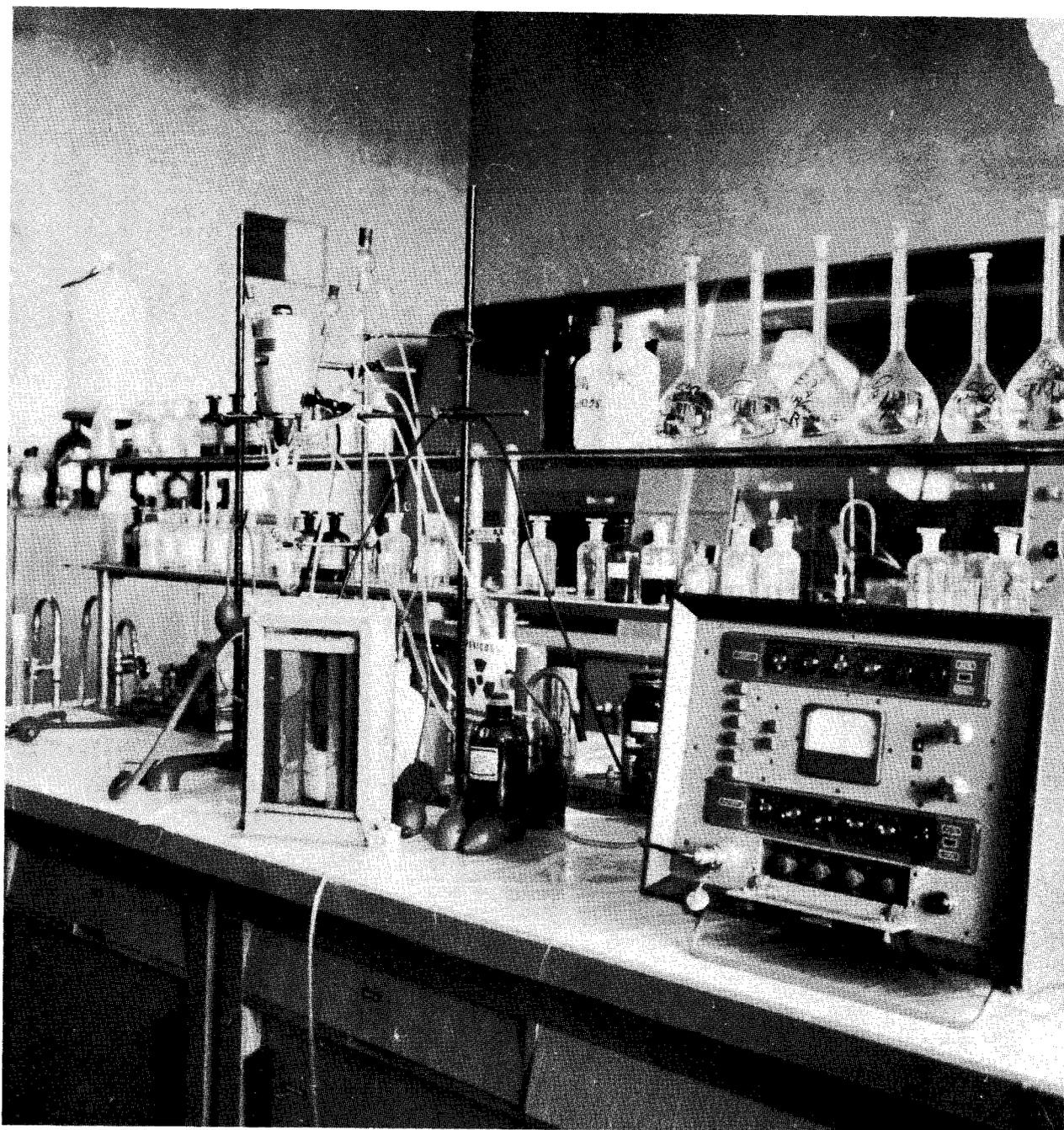


Fig. 7 - Vue d'ensemble de l'appareillage installé dans le laboratoire

