

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

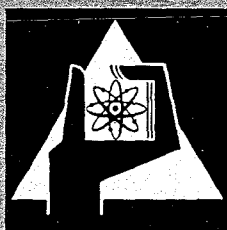
November 1966

KFK 503

Institut für Heiße Chemie

Acidimetrische Bestimmung der freien Säure und des Urans in  
salpetersauren Lösungen in Gegenwart von Plutonium IV

D. Thiele, W. Bähr



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.

Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

November 1966

K F K 503

Institut für Heiße Chemie

Acidimetrische Bestimmung der freien  
Säure und des Urans in salpetersauren  
Lösungen in Gegenwart von Plutonium IV.

von

D. Thiele und W. Bähr<sup>+)</sup>

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE

<sup>+)</sup>  Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der  
EUROPÄISCHEN ATOMGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE auf dem Gebiete der schnellen  
Reaktoren durchgeführt.



Für den Betrieb von Extraktionseinrichtungen, die in einem Purex-Prozeß für die Aufbereitung von  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  Brennelementen eines schnellen Brutreaktors benutzt werden sollen, ist u.a. die Kenntnis der Konzentrationen von Uran, Plutonium und freier Säure sehr wichtig. Die Bestimmung der freien Säure neben Uran und Plutonium ist nur möglich, nachdem die Hydrolyse der letzteren ausgeschaltet wird. Dafür sind sowohl für Uran und freie Säure (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,) als auch für Plutonium und freie Säure (8, 9, 10, 11) eine Reihe von Verfahren bekannt, die allgemein Komplexierung oder auch Ausfällung des hydrolysierenden Ions benutzen. Eine Bestimmungsmöglichkeit für freie Säure neben Plutonium und Uran oder gar eine Simultanmethode für alle drei Komponenten findet sich in der Literatur unseres Wissens nicht. Wir strebten an, wenigstens zwei Komponenten unserer Prozeßlösungen simultan zu bestimmen.

Nach einer von Motojima und Izawa<sup>(12)</sup> angegebenen Methode ist es möglich, die freie Säure und Uran acidimetrisch zu bestimmen. Die Autoren titrieren nach der Komplexierung des Urans mit Ammoniumsulfat zuerst die freie Säure und nach Zugabe von Wasserstoffperoxid die dem ausgefällten Uranperoxid äquivalenten  $\text{H}^+$ -Ionen.

Nach einer jüngst von uns beschriebenen Methode<sup>(13)</sup> titriert man freie Säure in salpetersauren, konzentrierten Plutonium-IV-Lösungen nach Abtrennung des Plutoniums als Jodat. Dabei wird die Fällung mit Jodsäure in der nicht mit Wasser verdünnten Originalprobe vorgenommen, wobei die Hydrolyse vermieden wird. Wir versuchten nun durch Kombination der beiden oben erwähnten Verfahren freie Säure und Uran auch in Gegenwart von Plutonium zu bestimmen. Dabei sollte  $\text{Pu}^{+4}$  als  $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$  ausgefällt werden und nach dessen Abtrennung die Lösung, wie von Motojima und Izawa beschrieben, weiter behandelt werden.

## Diskussion der Ergebnisse

### 1. Löslichkeit von $\text{UO}_2(\text{JO}_3)_2$ bei der Fällung von $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$

Bei der Ausfällung des  $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$  aus den konzentrierten Originallösungen fällt auch  $\text{UO}_2(\text{JO}_3)_2$  aus, wenn die Sättigungskonzentration (2 mg/ml) überschritten ist. Nach dem Auffüllen des Fällungskolbens und kräftigem Schütteln kann jedoch das mitgefällte Uranyljodat wieder vollständig in Lösung gebracht werden, wie die Uranbestimmungen des  $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ -Filtrats zeigten (Tab. 1).

Läßt man jedoch diese Lösung über 12 h stehen, so tritt eine mit zunehmender Urankonzentration steigende Nachfällung des Uranyljodats ein. Die Lösungen sollten deshalb alsbald nach der Fällung titriert werden (Tab. 2).

## 2. Beeinflussung der Plutoniumjodatfällung durch Ammoniumsulfat

Um eine Mitfällung von  $\text{UO}_2(\text{JO}_3)_2$  zu vermeiden, erschien es zunächst zweckmäßig das  $\text{UO}_2^{++}$ -Ion vor der Fällung des  $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$  mit Ammoniumsulfat zu komplexieren. Motojima und Izawa verwendeten einen zweifachen Überschuß. Dem entspricht für die in unserem Verfahren maximal zulässige Uranmenge eine etwa 0,2 m Ammoniumsulfatlösung. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß schon in 0,02 M Ammoniumsulfatlösung das Plutoniumjodat nicht voll ausgefällt wird. Es ist daher wichtig, das Uranylion erst nach Abtrennung des  $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ -Niederschlags zu komplexieren.

## 3. Einfluß von Pu-VI auf die Säure-Uran-Titration

Sollte auch Pu-VI zugegen sein, so wird es zum Teil als  $\text{PuO}_2(\text{JO}_3)_2$  gefällt. Die freie Säure kann neben dem Rest Pu-VI ohne weiteres titriert werden<sup>(10)</sup>, während die Uranbestimmung durch die Mitausfällung von Plutoniumperoxiden unmöglich gemacht wird.

## Anwendbarkeit und Konzentrationsbereiche

Berücksichtigt man die oben erwähnten Punkte, so können nach dieser Methode Uran und freie Säure neben Plutonium in Lösungen bestimmt werden, in denen einerseits weder die Uranyl- noch die Jodationenkonzentrationen größer sind als sie der Löslichkeit von Uranyljodat entsprechen (Siehe Versuche mit Standard 5).

Andererseits begrenzt die Plutoniummenge wegen der zu ihrer Fällung zuzugebenden Jodsäure auch die Konzentration der zu bestimmenden freien Säure. Dabei sollte das Verhältnis Jodsäure/freie Säure einen Wert 5 nicht überschreiten, wenn die angegebene Standardabweichung eingehalten werden soll. Die untere Grenze für die Bestimmbarkeit des Urans ist ebenfalls von zwei Größen abhängig:

1. vom Konzentrationsverhältnis  $UO_2^{++} / H^+$ , da ja die Titration der freien Säure und des Urans unmittelbar aufeinander folgen, der Äquivalenzpunkt der einen also der Nullpunkt der anderen ist.
2. von der absoluten Genauigkeit der Urantitration selbst.

Bei extremen Verhältnissen wird die Genauigkeit immer von der Bestimmung des Hauptbestandteils abhängen.

Ohne Änderungen ist das Verfahren auch auf organische Lösungen, wie z.B. TBP-Kerosen anwendbar. Nach der Fällung des Plutoniums aus der organischen Phase und Zugabe von Wasser wird wegen dessen großen Überschusses sowohl Uran als auch freie Säure schnell und vollständig extrahiert.

### Experimentelles

Alle Versuche wurden in Halbmikrotechnik (Titrationsvolumina 3 - 5 ml) ausgeführt.

Für die Äquivalenzpunktsindizierung wurde der schreibende Radiometer-Titrator TTT 1 C oder der Dosigraph E 373/E 415 von Metrohm benutzt.

### Reagenzien

1 M Jodsäure (Merck p.a.). Eingestellt mit 0,05 N NaOH.  $UO_2(NO_3)_2$ -Lösung. Uran gravimetrisch bestimmt,  $HNO_3$  titriert.  $Pu(NO_3)_4$  in Salpetersäure. Pu oxidimetrisch und  $H^+$  acidimetrisch <sup>(13)</sup> titriert.

Das Spektrum zeigte weder Pu-III noch Pu-VI noch Pu-Polymere.

Unter Verwendung von Lambda-Pipetten wurden aus diesen Lösungen Standards zusammengestellt.

Standard 1: U/Pu = 10/1  
200 mg U/ml  
18 mg Pu/ml  
2,24 M  $H^+$

Standard 2: U/Pu = 5/1  
100 mg U/ml  
18 mg Pu/ml  
1,22 M  $H^+$

Standard 3: U/Pu = 1/1  
20,3 mg U/ml  
18 mg Pu/ml  
2,24 M  $H^+$

Standard 4: U/Pu = 1/2  
20,3 mg U/ml  
36 mg Pu/ml  
2,45 M  $H^+$

Standard 5: U/Pu = 1/5  
20,3 mg U/ml  
90 mg Pu/ml  
1,06 M H<sup>+</sup>

Präparation einer Uran-Plutoniumlösung in 30 % TBP-Kerosen.

Wegen der umständlichen Herstellung einer genau definierten organischen Uran-Plutoniumlösung wählten wir folgenden Weg: Gleiche Volumina des Standards 1 und der 30 % TBP-Kerosenlösung wurden 30 Minuten ins Gleichgewicht gebracht. In beiden Phasen wurde Säure und Uran bestimmt und aus der Übereinstimmung der Summe der Konzentrationen mit den eingebrachten Mengen auf die Richtigkeit der Analysen geschlossen.

#### Ausfällung von Pu(JO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in Gegenwart von Uran

Verschiedene Volumina einer salpetersauren Uran-Plutonium-IV-Lösung (20,3 mg U + 2,04 mg Pu/ml) wurden in einen 10 ml Meßkolben in einen 25 %igen Überschuß Jodsäure gegeben, 2 Minuten kräftig geschüttelt und erst dann mit Wasser aufgefüllt. Uran wurde photometrisch in der überstehenden Lösung mit Thioglykolsäure<sup>(14)</sup> bestimmt.

Tab 1.

gegeben		gefunden
mg Pu	mg U	mg U
0,20	2,03	2,08
0,51	5,01	5,04
1,02	10,15	9,56
2,04	20,3	20,1

#### Nachfällung des Uranyljodats

Die Proben wurden wie oben beschrieben präpariert und gefällt. Nach dem Auffüllen blieben sie 12 h stehen, bevor sie gemessen wurden.



Tab. 2

mgPu	gegeben		gefunden
		mg U	% U mitgefällt
0,204		2	6
0,50		5	44
1,02		10	58
2,04		20	70

Löslichkeit von  $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$  in Ammoniumsulfat

Verschiedene Volumina einer Lösung, die 2,13 M an Säure ist und 179,5 mg Pu/ml enthält, wurden wie oben angegeben in einem 10 ml Kolben mit Jodsäure gefällt. Nach dem Auffüllen zur Hälfte wurden sie 16 h stehen gelassen und dann mit einer bestimmten Menge Ammoniumsulfat versetzt und vollständig aufgefüllt. Nach 25 h wurden Teile der überstehenden Lösung entnommen, zentrifugiert und nach Aliquotierung das Plutonium durch  $\alpha$ -Zählung bestimmt.

Tab. 3

mg Pu	gegeben		gefunden
		$\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Pu in Lösung
17,9		0,02	4,9
"		0,05	5,8
"		0,1	8,2
"		0,2	15,0
"		0,4	25,0

Ausführung der Titration wäßriger Lösungen

Proben, die den in Absatz "Anwendbarkeit und Konzentrationsbereiche" genannten Bedingungen entsprechen, können titriert werden.

In einem trockenen 10 ml Meßkolben werden je 1 m M Plutonium 5m M Jodsäure in einem möglichst zusammenhängenden Tropfen vorgelegt. Die aliquotierte Probe wird aus der Lambdapiquette unter leichtem Bewegen des Kolbens langsam zu der Jodsäure gegeben. Der Kolben wird ge-

schüttelt und danach unter Zugabe der Pipettenspülwässer aufgefüllt und wiederum kräftig geschüttelt. Man läßt absitzen und titriert einen aliquoten Teil der überstehenden Lösung nach Zugabe von 250  $\mu$ l 2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung in einem 5 ml Becherglas eben über den 1. Äquivalenzpunkt, der nach Abzug der zugesetzten Jodsäure der freien Säure entspricht. Bei stehender Bürette werden nun 100  $\mu$ l 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben und dann bis zu Ende titriert. Die Differenz zwischen dem 1. und dem 2. Äquivalenzpunkt entspricht dem Uran.

Ergebnisse (wäßrige Proben)

Standard 1

gegeben: 200 mg U/ml, 2,24 M  $\text{H}^+$ , 18 mg Pu/ml

gefunden:

	U mg/ml	rel.Fehler %	$\text{H}^+$ M	rel.Fehler %
1	201	+ 0,5	2,23	- 0,5
2	202	+ 1,0	2,20	- 1,7
3	199	- 0,5	2,28	+ 1,7
4	200	0	2,28	+ 1,7
5	201	+ 0,5	2,23	- 0,5
6	199,8	- 0,1	2,27	- 1,7
		<u>= 0,6 %</u>		<u>= 1,4 %</u>

Standard 2

gegeben: 100 mg U/ml, 1,22 M  $\text{H}^+$ , 18 mg Pu/ml

gefunden:

	U mg/ml	rel.Fehler %	$\text{H}^+$ M	rel.Fehler %
1	99	- 1,0	1,16	- 5
2	101	+ 1,0	1,15	- 5,7
3	99	- 1,0	1,18	- 3,3
4	98,2	- 1,8	1,17	- 5
5	98,3	- 1,7	1,17	- 5
6	97,5	- 2,5	1,18	- 3,3
		<u>= 1,7 %</u>		<u>= 5,0 %</u>

Standard 3

gegeben: 20,3 mg U/ml, 2,24  $\underline{M}$  H<sup>+</sup>, 18 mg Pu/ml  
 gefunden:

	U mg/ml	rel.Fehler %	H <sup>+</sup> $\underline{M}$	rel.Fehler %
1	21,0	+ 3,4	2,22	- 0,8
2	20,0	- 1,5	2,21	- 1,3
3	20,0	- 1,5	2,21	- 1,3
4	20,2	- 0,5	2,21	- 1,3
5	21,1	+ 3,9	2,21	- 1,3
		<u>= 2,8 %</u>		<u>= 1,9 %</u>

Standard 4

gegeben: 20,3 mg U/ml, 2,45  $\underline{M}$  H<sup>+</sup>, 36 mg Pu/ml  
 gefunden:

	U mg/ml	rel.Fehler %	H <sup>+</sup> $\underline{M}$	rel.Fehler %
1	20,46	+ 0,9	2,42	- 1,2 %
2	19,72	- 2,5	2,42	- 1,2 %
3	20,36	+ 0,4	2,42	- 1,2 %
4	20,8	+ 2,0	2,38	- 2,9 %
5	20,0	- 1,5	2,40	- 2,0 %
6	20,0	- 1,5	2,39	- 2,5 %
		<u>= 1,6 %</u>		<u>= 2,2 %</u>

Standard 5

gegeben: 20,3 mg U/ml, 1,06  $\underline{M}$  H<sup>+</sup>, 90 mg Pu/ml  
 gefunden:

	U mg/ml	rel.Fehler %	H <sup>+</sup> $\underline{M}$	rel.Fehler %
1	20,2	- 0,5	1,03	- 2,8
2	20,2	- 0,5	1,08	+ 1,9
3	19,9	- 2,0	1,15	+ 8,5
4	19,85	- 2,2	1,08	+ 1,9
5	19,8	- 2,4	1,06	0
		<u>= 1,95 %</u>		<u>= 1,9 %</u>

Aus dem gleichen Standard 5 wurde eine gegenüber dem obigen Versuch doppelte Menge aliquotiert, wodurch die Urankonzentration bei der Fällung des Plutoniumjodats die Löslichkeitsgrenze des Uranyljodats um 23 % überstieg.

	U mg/ml	rel.Fehler %	H <sup>+</sup> <u>M</u>	rel.Fehler %
1	15,8	- 22,2	1,05	- 1,0
2	15,2	- 25,1	1,07	+ 1,0
3	12,2	- 39,9	1,06	0
4	15,75	- 22,2	1,07	+ 1,0
5	15,48	- 23,6	1,10	+ 4,0
				<hr/> = 2,2 %

Ausführung der Titration organischer Proben

Grundsätzlich werden diese Proben wie die wäßrigen behandelt, wobei auf zwei Punkte besonders hingewiesen werden muß.

Die Fällung des Plutoniumjodats aus der organischen Phase verläuft wegen des Phasenübertritts langsamer. Um sie mit Sicherheit vollständig zu machen, muß intensiv vor dem Auffüllen geschüttelt werden. Beim Auffüllen des Meßkolbens ist die Grenzfläche der wäßrigen Phase auf die Eichmarke zu bringen.

Ergebnisse (organische Probe)

gefunden:

	anorganisch		organisch		Σ mg U
	mg U/ml	H <sup>+</sup> <u>M</u>	mg U/ml	H <sup>+</sup> <u>M</u>	
1	137,2	2,22	62,5	0,05	199,7
2	133,2	2,27	63,6	0,01	196,8
3	133,2	2,22	63,4	0,02	196,6
4	133,3	2,20	63,2	0,04	196,5
5	133,3	2,23	63,1	-	196,4
6	134,6	2,16	63,1	-	197,7

## Zusammenfassung

Uran VI und freie Säure werden neben hohen Plutonium-IV-Konzentrationen in salpetersauren Lösungen acidimetrisch bestimmt, nachdem Pu-IV mit Jodsäure als  $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$  abgetrennt wurde. Die Methode ist in gleicher Weise für wäßrige als auch für organische Lösungen von Pu-IV, U-VI und  $\text{H}^+$  anwendbar.

Herrn Hamburger und Herrn Roth haben wir für die sorgfältige Durchführung der Arbeiten zu danken.

## Literatur

- 1) Booman, G.L.; M.C. Elliott, R.B. Kimball, F.O. Cartan and J.E. Rein: *Analyt.Chem.* 30, 284 (1958)
- 2) Ahrland, S. ETR-74 (1960)
- 3) Menis, O.; D.L. Maining und G. Goldstein: ORNL-2178 (1956)
- 4) Moore, R.L., u. H.R. Schmidt: HW-14603 (1949)
- 5) Dizdar, Z.I. u. I.D. Obrenović: *Anal.chim.acta* 21, 560 (1959)
- 6) Jenzen, K.J. u. R.I. Munday: in C.J. Rodden
- 7) Kubota, H. u. D.A. Costanzo: *Analyt.Chem.* 36, 2454 (1964)
- 8) Pflug, J.L. u. F.L. Miner, *Anal.Chem.Acta* 23 (1960) 362-67
- 9) Windscale Reprocessing Plant, unveröffentlicht (1957)
- 10) Smith, M.E., LA-1864 (1955)
- 11) Cambell M.H. u. J.F. Adams, HW-76363 (1963)
- 12) Motojimos, H. and K. Izawa: *Analyt.Chem.* 36, 733 (1964)
- 13) Bähr W. und Thiele D., KFK-499 (1966)
- 14) Davenport jr. and P.F. Thomason, *Analyt.Chem.* Vol.21, No.9, Sept. 49 (1093 - 1095)