

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

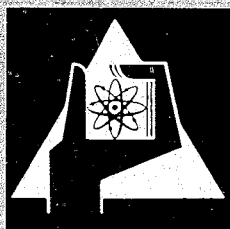
November 1967

KFK 701
EUR 3714 d

Institut für Radiochemie

Verfahren zur chemisch-analytischen Bestimmung von
Plutonium und Uran in oxydischen Kernbrennstoffen

L. Lindner, A. v. Baeckmann



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

November 1967

KFK 701

EUR 3714 d

Institut für Radiochemie

VERFAHREN ZUR CHEMISCH-ANALYTISCHEN BESTIMMUNG VON
PLUTONIUM UND URAN IN OXYDISCHEN KERNBRENNSTOFFEN

von

L. Lindner und A. v. Baeckmann

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	AK-b-1
Auflösung von PuO_2 und PuO_2/UO_2	AK-c-1-1
Oxydimetrische Bestimmung von Uran in phosphorsaurem Milieu	AK-92-1-1
Cerimetrische Bestimmung der Äquivalent- summe von Uran und Plutonium	AK-92-2-1
Cerimetrische Bestimmung von Plutonium neben Uran und Eisen	AK-94-1-1
Coulometrische Bestimmung von Plutonium an der potentialkontrollierten Elektrode	AK-94-2-1
Gravimetrische Bestimmung von Plutonium in PuO_2	AK-94-3-1
Faktorbestimmung der Ce(IV)-Sulfatlösung mit Natriumoxalat	AK-u-1-1
Herstellung einer U/Pu-Lösung zur Routinekontrolle	AK-w-1-1
Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der beschriebenen Verfahren	AK-x-1-1

Vorwort

Die genaue Kenntnis der Zusammensetzung von Kernbrennstoffen ist aus reaktorphysikalischen Gründen und zur Kontrolle des spaltbaren Materials von großer Wichtigkeit. Dabei ist eine möglichst genaue quantitative Bestimmung der Hauptbestandteile neben der Isotopenanalyse notwendig.

Im Rahmen des Projektes "Schneller Brüter" waren im Kernforschungszentrum Karlsruhe Gehaltsbestimmungen von Plutonium in PuO_2 (bei 400°C getrocknet) und von Plutonium und Uran in PuO_2/UO_2 -Mischungen sowie in PuO_2 - UO_2 -Pellets (bei 1600°C gesintert) erforderlich. Die dazu ausgearbeiteten Analyseverfahren werden in diesem Bericht beschrieben.

Zur Bestimmung von Plutonium und Uran sind neben einigen zerstörungsfreien physikalischen Methoden zahlreiche naßchemische Bestimmungsmethoden bekannt geworden, die eine genaue Elementbestimmung gestatten und die in einigen Büchern und Übersichtsartikeln zusammengestellt sind (1).

Zur Analyse werden Plutonium und Uran häufig am Anionenaustauscher getrennt, die beiden Fraktionen mit Schwefelsäure abgeraucht und in den schwefelsauren Lösungen der Uran- bzw. Plutoniumgehalt gesondert bestimmt.

Uns erschienen jedoch Verfahren, die eine direkte Bestimmung von Plutonium und Uran nebeneinander ohne Abtrennung in der salpetersauren Lösung gestatten, zweckmäßiger.

Das analytische Arbeiten in nitrathaltigen Lösungen war in der Hauptsache deshalb nicht weit verbreitet, weil Nitrat meistens von Nitrit begleitet wird, welches häufig stört. Diesen störenden Einfluß von Nitrit kann man jedoch durch Zusatz eines Überschusses von Amidosulfonsäure beseitigen, die mit Nitrit nach der Gleichung



reagiert.

Zur Bestimmung von Plutonium und Uran nebeneinander sind neben den hier beschriebenen Verfahren auch noch zahlreiche andere naßchemische Methoden bekannt. Für die Auswahl der Redoxbestimmungsmethoden war ein wesentlicher Gesichtspunkt, daß diese Verfahren durch Kombination mit der Elektrochemie relativ leicht automatisiert werden können. Die Art der Endpunktsbestimmung erscheint insgesamt von untergeordneter Bedeutung.

Die hier vorliegenden Vorschriften sind analog zum KFK Bericht Nr. 387 aufgebaut:

Teil A beschreibt das Prinzip der Bestimmung.

Teil B enthält die Arbeitsvorschrift und die zur Durchführung wichtigen Hinweise.

Teil C enthält Hinweise auf mögliche Störungen, Erläuterungen über die nach unseren Erfahrungen und Literaturangaben kritischen Punkte, Bemerkungen zum Zeitbedarf und Literaturhinweise.

Den Herren W. Coerdt, K. Matern und P. Dreiling danken wir für die Ausführung der Experimente und Analysen.

November 1967

L. Lindner, A. v. Baeckmann

Literaturhinweise

- (1) a) R.J. Jones; Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in Nuclear Fuel Cycle, USAEC, TID-7029, (1963)
M.W. Lerner; Evaluation of the Methods in TID-7029, NBL-231 (1966)
- b) J.M. Kolthoff, P.J. Elving; Treatise on Analytical Chemistry of the Elements, Vol. 9, U - The Actinides John Wiley Sons, New-York-London (1962)
- c) K. Motojima, H. Hashitani, T. Yamamoto, KFK-tr-207
Die Analyse von Kernbrennstoffen, Bunseki-kagaku, Shimo-sōsetsu 142, 190 R (1965)

Auflösung von PuO₂ und PuO₂/UO₂

A.I. Prinzip

Die Auflösung erfolgt durch Kochen mit starker Salpetersäure unter Zusatz von Ammoniumfluorid.

B.I. AusführungBemerkungen

1. Etwa 600-700 mg PuO_2 bzw. 2,5 g PuO_2/UO_2 (bei ca. 24 % Pu) werden eingewogen.
2. Zusatz von etwa 25 ml 11 m $\text{HNO}_3/0,05$ m NH_4F .
3. Kochen unter Rückfluß bis zur vollständigen Auflösung.

Diese Mengen sind optimal für die unter AK-94-1 berechnete cerimetrische Bestimmung des Plutoniums gewählt.

B.II. Chemikalien

11 m $\text{HNO}_3/0,05$ m NH_4F : 730 ml 65 %ige HNO_3 + 1,85 g NH_4F mit Wasser auf 1 l auffüllen.

C.I. Besondere Hinweise

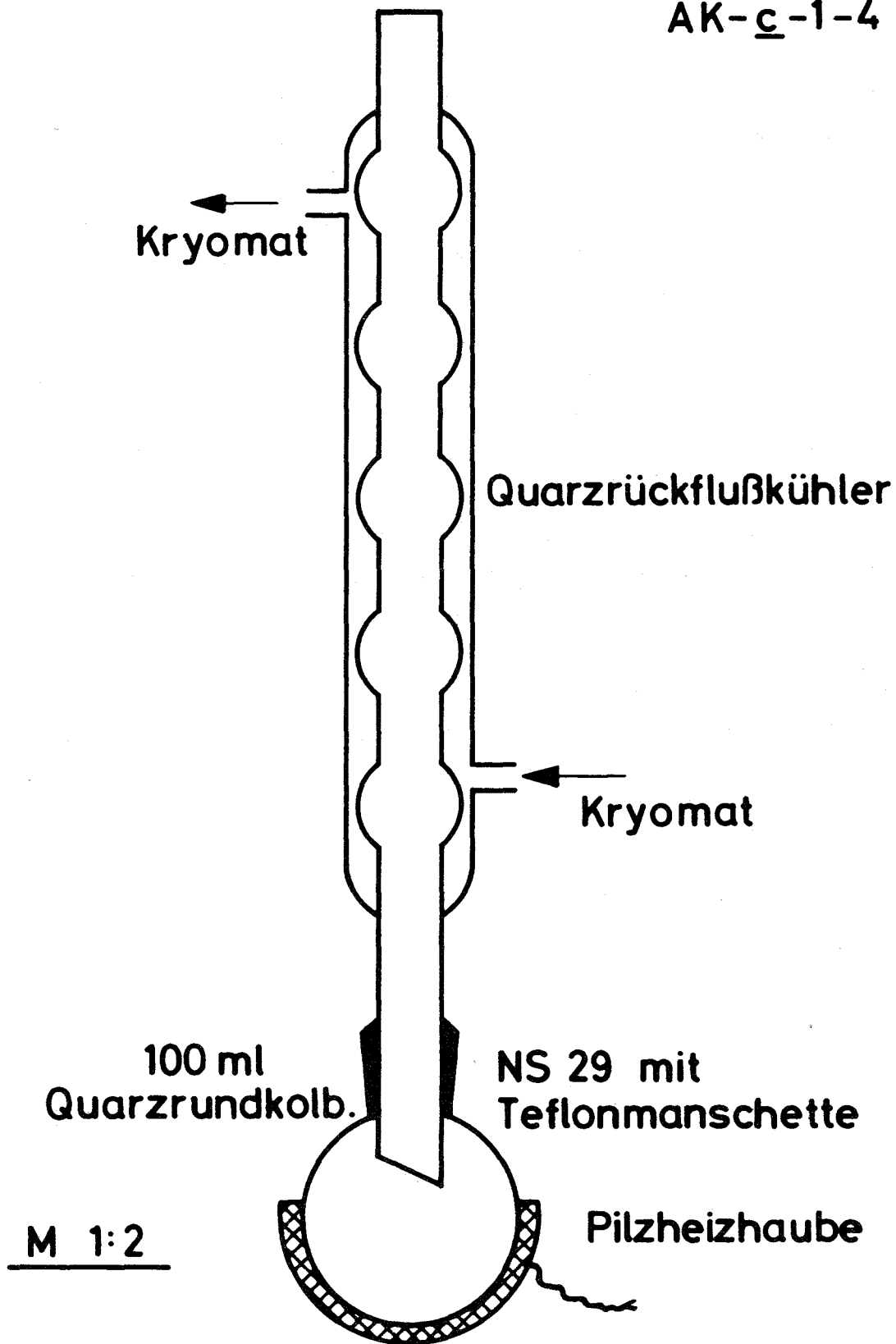
Die günstigsten Bedingungen für eine möglichst rasche Auflösung der festen Analysenproben richten sich nach der Zusammensetzung und der Vorgeschichte des Analysenmaterials. Reines UO_2 löst sich am besten in 14 m HNO_3 ; bei geringerer Säurestärke und Fluoridzusatz ist die Auflösungsgeschwindigkeit kleiner. Reines PuO_2 löst sich bei hoher HNO_3 -Konzentration und hohem Fluoridgehalt am leichtesten. Ein bei 400°C getrocknetes PuO_2 ist nach etwa 3-4 Stunden vollständig gelöst, während ein PuO_2 , das 2 Stunden bei 1200°C gegliht wurde, erst nach 50 Stunden in 11 m $\text{HNO}_3/0,05$ m NH_4F rückstandslos gelöst ist. Entsprechende Überlegungen gelten auch für die Auflösung von gesintertem PuO_2/UO_2 . Die Auflösungsgeschwindigkeit ist um so größer, je höher die Säurestärke und je geringer der Plutoniumgehalt der Probe ist. Bei höherem Plutoniumgehalt wird die Auflösung durch Fluoridzusatz beschleunigt. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist außerdem um so höher, je geringer die Dichte der Pellets ist, die Auflösung erfolgt am leichtesten, wenn feste Lösungen von PuO_2 in UO_2 vorliegen. Die Auflösungszeiten von zerkleinerten UO_2 - PuO_2 -Pellets (1600° gesintert) schwankten stark. Sie betragen bei uns bis zu 15 Stunden.

C.II. Literatur

A.L.Uriate, R.H. Rainey, ORNL-3695,

W.S. Gilman, MLM-1264 (1965)

AK-c-1-4



Rückflußkühler zum Lösen von PuO_2/UO_2

Oxydimetrische Bestimmung von Uran in phosphorsaurem MilieuA.I. Prinzip

Die Analysenlösung wird in ein stark phosphorsaures Milieu übergeführt. Durch die starke Verschiebung der Normalpotentiale für die Übergänge $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ ist es unter diesen Bedingungen möglich, das UO_2^{2+} mit Fe^{2+} zum U^{4+} zu reduzieren. Der Überschuß an Fe^{2+} und das Pu^{3+} werden durch HNO_3 bei Gegenwart von katalytisch wirksamem Molybdat oxydiert. Das U^{4+} wird nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ titriert. Als Indikator dient Bariumdiphenylaminsulfonat.

B.I. Arbeitsvorschrift

Die Probelösung soll etwa 15 mg U/ml enthalten und 2-3 molar an HNO_3 sein. Eisen, Plutonium stören nicht.

1. Analysenlösung mit einer 2 ml-Pipette in ein 150 ml Becherglas vorlegen. Nicht nachspülen.

2. Zusatz von:

1 ml 1,5 m $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ -Lösung

8 ml H_3PO_4 (85 %)

1 ml 1,0 m FeSO_4 -Lösung

0,4 ml 1 % Ammoniummolybdatlösung. Nach jedem Zusatz gut umschwenken, damit keine Tropfen am Rand hängen bleiben.

3. Nach dem Zusatz von Ammoniummolybdat tritt eine dunkle Braunfärbung auf, die nach einigen Minuten wieder verschwindet. Zur Beschleunigung mehrfach umschwenken.

4. Wenn die Braunfärbung vollständig verschwunden ist, Stoppuhr drücken.

5. Dann Zusatz von:

5 ml 9 m H_2SO_4

40 ml Wasser, dest.

0,4 ml 0,04 % Bariumdiphenylaminsulfonat.

Bemerkungen

Die vorgelegte Uranmenge darf 60 mg U nicht überschreiten.

Die 2 ml-Pipette ist vorher von dem Analytiker selbst zu eichen. Das Volumen darf zu diesem Zeitpunkt 3 ml nicht überschreiten, damit die notwendige H_3PO_4 -Konzentration erreicht wird.

Reihenfolge beachten!

Das gilt ganz besonders für die FeSO_4 -Lösung, da sonst ein zu hoher Wert erhalten wird.

Bei zu geringer HNO_3 -Konzentration verschwindet die Braunfärbung nur sehr langsam.

Dann Zusatz von

1 ml 4 m HNO_3 / 0,1 m $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$

Erst jetzt ist eine vollständige Oxydation des überschüssigen Fe^{2+} gewährleistet.

6. Titration mit 0,015 n $K_2Cr_2O_7$ -Lösung bis zum Farbumschlag nach Violett (1 min Farbkonzanz). Der Äquivalenzpunkt soll etwa nach 8-10 min erreicht sein.

B.II. Berechnung

$$\text{Urangehalt (\%)} = \frac{A \cdot f \cdot V \cdot 100}{v \cdot E}$$

Dabei bedeuten:

- A: Verbrauch an $K_2Cr_2O_7$ -Lösung (ml) bis zum Äquivalenzpunkt nach Subtrahieren des Blindwertes (s.B.IV).
- v: Volumen der vorgelegten Analysenlösung (individuelles Volumen des Operateurs)
- V: Volumen des verwendeten Meßkolbens (ml)
- E: Einwaage (mg)
- f: Uranmenge, die 1 ml $K_2Cr_2O_7$ entspricht (mg)

B.III. Faktorbestimmung der Dichromatlösung

$K_2Cr_2O_7$ ist ein Primärstandard. Die Faktoreinstellung mit einer anderen Substanz erübrigt sich.

Zweckmäßig kontrolliert man aber den Faktor der Dichromatlösung mit einer Uran- oder Uran/Plutonium-Standardlösung (vgl. Abschnitt AK-w-1, AK-w-2). Es hat sich gezeigt, daß dieses Uranbestimmungsverfahren einen kleinen Blindwert aufweist, welcher durch den Farbindikator bedingt ist.

B.IV. Blindwertkontrolle

Es wird eine Lösung A hergestellt, die etwa 1 mg U/ml enthält und etwa

3 molar an HNO_3 ist. Durch genaue Verdünnung der Lösung A mit dem gleichen Volumen an 3 m HNO_3 wird daraus eine Lösung B erhalten. Je 2 ml der Lösung A bzw. B werden nach der Vorschrift titriert und dabei a bzw. b ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verbraucht. Der Blindwert berechnet sich dann nach:

$$\text{Blindwert} = 2 b - a.$$

B.V. Chemikalien

1,5 m $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$: 171,2 g $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ in 1 l heißem H_2O lösen. H_3PO_4 85 % ig.

1,0 m FeSO_4 : 50 ml H_2SO_4 conc. in 350 ml H_2O geben, 140 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zusetzen, auf 500 ml auffüllen.

1 % Ammoniummolybdat-Lösung : 2,5 g Ammoniumparamolybdat in 100 ml heißem H_2O lösen, abkühlen lassen, auf 250 ml auffüllen.

9 m H_2SO_4 = halbkonzentrierte H_2SO_4

0,04 % Bariumdiphenylaminsulfonat: 100 mg Bariumdiphenylaminsulfonat in 100 ml kochendem Wasser lösen, auf 250 ml auffüllen.

0,015 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Etwa 5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a. werden 2 h lang bei 200°C im Trockenschrank getrocknet. Nach Abkühlen im Exsikkator werden hiervon etwa 3,7 g auf der Analysenwaage genau abgewogen, in etwa 5 l Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt (2 h lang). Nach dem Abkühlen wird in einem 5 l Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Die Uranmenge, die 1 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung entspricht, errechnet sich nach:

$$f = \frac{E}{49,036 V} \cdot 119,035 = 2,4275 \frac{E}{V} \text{ mg U/ml}$$

(E = Einwaage an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in g, V = Volumen des Meßkolbens in l).

B.VI. Geräte

Normale Laborausrüstung, bei Pu-haltigen Lösungen in Handschuhboxen.
Mechanische Burette 6 ml, Ströhlein Düsseldorf.

C.I. Störungen - Besondere Hinweise

Der kritische Punkt dieses Uranbestimmungsverfahrens ist die Zeitspanne zwischen der vollständigen Beseitigung des Fe(II)-Überschusses und der Erreichung des Äquivalenzpunktes. Bei zu langer Wartezeit (etwa ab 15 min) macht sich die Oxydation des U(IV) deutlich bemerkbar, und es werden Unterwerte erhalten.

Diesen Einfluß der Standzeit schaltet man am besten dadurch aus, daß man alle Parallelproben bis vor den Molybdatzusatz vorbereitet und dann nach der Vorschrift die Proben einzeln weiterbehandelt. Vor dem Molybdatzusatz ist der Zeiteinfluß nicht kritisch, da durch den Überschuß an Fe(II) das gesamte Uran als U(IV) gehalten werden kann. Nach dem Molybdatzusatz liegt bei dieser Verfahrensweise der Äquivalenzpunkt bei allen Proben und Standards im gleichen Zeitabstand von der Beseitigung des Fe(II)-Überschusses, so daß sich eventuelle Fehler weitgehend herausheben.

Die Anwesenheit von HNO_3 ist bei dieser Verfahrensweise notwendig, jedoch sollte die vorgelegte Probe weniger als 25 mMol Nitrat enthalten, da sonst die U(IV)-Oxydation noch leichter erfolgt. Die Nitratkonzentration darf andererseits aber nicht zu klein sein, da sonst der Überschuß an Fe(II) gar nicht oder zu langsam beseitigt wird. Man muß dann zusätzlich HNO_3 zusetzen, wie in der Vorschrift angegeben ist.

Auf die Einhaltung der Volumina vor der Verdünnung ist besonders zu achten, da sonst die Voraussetzungen für die Reduktion des U(VI) mittels Fe(II) - stark phosphorsaure Lösung (2) - u.U. nicht mehr gegeben sind. Die Ausgangslösung muß weniger als 0,5 mg Mo enthalten, Bromid, Jodid, Vanadin stören, ebenso Silberionen wegen der Reduktion zum metallischen Silber (1).

Die Verdünnung vor der Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist ein wesentlicher Punkt für die Reproduzierbarkeit des Verfahrens, da die Reaktionsgeschwindigkeit von der H_3PO_4 -Konzentration abhängt (1). Aus diesem Grund ist die Verdünnung mit einer möglichst konstanten Wassermenge erforderlich.

C.II. Reproduzierbarkeit

vgl. Abschnitt AK-x-1

C.III. Haltbarkeit der 0,015 n $K_2Cr_2O_7$ -Lösung

Die Faktorveränderungen liegen bei etwa 0,1 %/Monat

C.IV. Zeitbedarf

Es können 4-5 Bestimmungen pro Stunde ausgeführt werden, sofern die Analysenlösungen fertig vorliegen.

C.V. Literatur

1. W. Davies, W. Gray, Talanta 11, 1203 (1964)
2. G. Gopalo Rao, Seetarama Raju Sagi, Talanta 9, 715 (1962)
3. G. Gopala Rao, P. Kanta Rao, Talanta 11, 1203 (1964)

Cerimetrische Bestimmung der Äquivalentensumme von Uran und PlutoniumA.I. Prinzip

Uran und Plutonium werden in HNO_3 - H_2SO_4 -Lösung bei Gegenwart von Amidosulfonsäure durch TiCl_3 zum U(IV) bzw. Pu(III) reduziert. Nach Beseitigung des TiCl_3 -Überschusses durch HNO_3 und Luftsauerstoff wird mit Ce(IV)-Sulfatlösung titriert. Die Endpunktsbestimmung erfolgt potentiometrisch mit einer Pt- und einer Hg_2SO_4 -Elektrode. Der Verbrauch an Ce(IV)-Sulfat entspricht der Oxydation von Pu(III) zu Pu(IV) und der des U(IV) zu U(VI).

B.I. ArbeitsvorschriftBemerkungen

Die Probelösung soll etwa 20 mg U + Pu/ml enthalten, Die HNO_3 -Konzentration soll etwa 3 m HNO_3 sein.

1. 2 ml der Analysenlösung in ein 150 ml-Becherglas abpipettieren,

Die verwendete Pipette ist vom Analytiker selbst zu eichen.

2. Zusatz von:

40 ml Säuregemisch (1 n H_2SO_4 , 1 m HNO_3) 2 ml 1,5 m $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ -Lösung, 1 ml 0,1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung.

3. Die Pt- und die ges. Hg_2SO_4 -Elektrode in die Lösung bringen und den Radiometer-Titrigraph auf "PH stat" auf AUS stellen.

In dieser Position werden auf dem Steuergerät mV angezeigt.

4. Mit einer Fortunapipette 2 ml der konzentrierten TiCl_3 -Lösung zusetzen.

Die Lösung bleibt dabei violett und das Potential liegt zwischen -500 bis -600 mV.

5. Becherglas mit Wasser abspülen, damit alles TiCl_3 in die Lösung gelangt.

6. Rührer ausschalten und 5 min warten (Stoppuhr). Nach dieser Zeit liegt das Potential bei -400 mV und soll sich innerhalb der letzten Minute nicht mehr verändern.

Auf die Einhaltung dieser Zeit und der mV-Konstanz ist besonders zu achten.

7. Mit dem Radiometer-Titrigraph mit 0,02 n Ce(IV)-Sulfatlösung bis zum potentiometrischen End-

Speed 2, Proportionalband 5, Vorschub 5 mm/V, Schreiber-eichung 50 mV/cm

punkt titrieren. Das Potential am Äquivalenzpunkt beträgt etwa +320 mV gegen die ges. Hg_2SO_4 -Elektrode.

Range 0
Shut off 20 oder 30 sec. Bei dieser Einstellung werden die Digitalbürette und der Schreibmotor am Äquivalenzpunkt automatisch angehalten.

B.II. Berechnung des Urangehaltes

Zur Berechnung des Urangehaltes muß der Plutoniumgehalt vorher z.B. gemäß Vorschrift AK-94-1 bestimmt werden.

$$\text{Urangehalt (\%)} = \frac{\left(\frac{A}{v} - \frac{D}{2}\right) f \cdot 119,035 \cdot V \cdot 100}{E}$$

Dabei bedeuten:

- A : ml Ce(IV)-Sulfat bis zum Äquivalenzpunkt
- v : Volumen der vorgelegten Analysenlösung (individuelles Volumen des Analytikens (ml))
- D : Verbrauch an Ce(IV)-Sulfat (ml) für 1 ml der Analysenlösung bei dem "AgO-Verfahren" (dort wird der Wertigkeitsübergang Pu(II)/Pu(IV), hier jedoch der Wertigkeitsübergang Pu(III)/Pu(IV) ausgenutzt, deshalb der Wert 2 im Nenner) gemäß Vorschrift AK-94-1
- f : Normalität der Ce(IV)-Sulfatlösung (etwa $2 \cdot 10^{-2}$ n)
- V : Volumen des verwendeten Meßkolbens (ml)
- E : Einwaage (mg)

B.III. Faktorbestimmung der Ce(IV)-Sulfatlösung

Mit Natriumoxalat, vgl. Vorschrift AK-u-1. Mit einer Standardlösung (vgl. AK-w-1 bzw. AK-w-2) und der hier beschriebenen Verfahrensweise.

B.IV. Chemikalien

Säuregemisch 1 n H_2SO_4 /1 m HNO_3 : 1 l 2 n H_2SO_4 mit 1 l 2 m HNO_3 mischen.
1,5 m $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ -Lösung: 171,2 g $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ in 1 l kaltem Wasser lösen.
0,1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung: 37,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser lösen.
0,02 n Ce(IV)-sulfatlösung vgl. AK-u-1.

B.V. Geräte

Radiometer, automatischer Titrator TTT-1 mit Schreiber SBR-2 und Motorbürette ABU-1. (In den Stromkreis des Schreiber-motors wurde ein Relais eingebaut, das mit Hilfe des Stromkreises des Rührmotors betrieben wird und die Motorbürette sowie den Schreiber-motor am Äquivalenzpunkt bei eingeschaltetem Shut off anhält). Pt-Elektrode, Radiometer, Typ P-131, Hg_2SO_4 -Elektrode, Radiometer, Typ K 601. Normale Laboraus-rüstung in Handschuh-boxen.

C.I. Störungen - Besondere Hinweise

Es stören alle Elemente, die mit Ti(III) reduziert und mit Ce(IV) oxidiert werden, insbesondere Eisen. Auch Plutonium stört quantitativ, es muß daher gesondert bestimmt und berücksichtigt werden, am zweckmäßigsten mit dem cerimetrischen Verfahren AK-94-1, da dann mit derselben Ce(IV)-Lösung titriert wird. Sofern der Plutoniumgehalt klein gegenüber dem Urangehalt ist, was meistens der Fall ist, geht der Fehler der Pu-Bestimmung kaum beim Uranwert ein, zumal beim Plutonium der Ce(IV)-Verbrauch nur etwa halb so groß ist wie bei der gleichen Menge Uran. Entsprechende Überlegungen gelten auch für Eisen.

Bei Abwesenheit von Plutonium und Eisen verläuft die Titration am Äquivalenzpunkt schleppend; es ist dann zweckmäßig, eine bekannte Menge Eisen oder Plutonium zuzusetzen.

Durch den Zusatz des Säuregemischs zur Analysenlösung ist der Einfluß der Säurestärke der Analysenlösung vernachlässigbar. Die Einhaltung der Standzeit zwischen der $TiCl_3$ -Zugabe und dem Titrationsbeginn ist wichtig; bei zu langen Standzeiten werden die reduzierten Ionen z.T. wieder oxidiert.

C.II. Reproduzierbarkeit

vgl. Abschnitt AK-x-1.

C.III. Zeitbedarf

Die Zeit für die Durchführung einer Äquivalentsummenbestimmung beträgt etwa 20 min, wenn die Analysenprobe als Lösung vorliegt.

C.IV. Literatur

J. Corpel, F. Regnaud, Anal.Chim.Acta 27, 36 (1962)

R.F. Coleman, J.B. Hornsby, AWRE-Report No. O-10/64

Cerimetrische Bestimmung von Plutonium neben Uran und EisenA.I. Prinzip

Plutonium wird in salpetersaurer Lösung mit AgO zum Pu(VI) aufoxydiert, und überschüssiges AgO bei 80°C zerstört. In Gegenwart von Amidosulfonsäure wird Pu(VI) mit einem Überschuß an Fe(II) zum Pu(IV) bzw. Pu(III) reduziert und der Überschuß an Fe(II) bzw. Pu(III) mit Ce(IV)-sulfatlösung bestimmt. Die Endpunktsanzeige erfolgt potentiometrisch unter Verwendung einer Platin- und einer gesättigten Hg₂SO₄-Elektrode.

B.I. ArbeitsvorschriftBemerkungen

Es sollen etwa 25 bis 30 mg Pu in 5 ml Lösung vorgelegt werden. Die Lösung soll etwa 3 molar an HNO_3 sein.

Beachte Abschnitt C.I.

1. 5 ml der Analysenlösung in einem 150 ml Becherglas vorlegen.
2. Mit Wasser auf etwa 20 ml verdünnen.
3. Unter Umschwenken portionsweise AgO zusetzen, bis festes AgO im Überschuß verbleibt, insgesamt etwa 150 mg.

Die Qualität des verwendeten AgO ist von entscheidender Bedeutung für dieses Verfahren. Es empfiehlt sich eine tägliche Neuherstellung. Ein schlechtes Präparat hat nicht die typische tiefschwarze Farbe und löst sich sehr rasch beim Oxydationsschritt. Die Herstellung des AgO ist unter B.IV. beschrieben.

4. Nach 15 min Standzeit wird auf 80°C erwärmt, bis das überschüssige AgO zerstört und in Lösung gegangen ist.

5. Abkühlen lassen.

Dann

2 ml 0,1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung
 3 ml 1,5 m $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ -Lösung
 und genau 10 ml 0,03 n FeSO_4 -Lösung zusetzen.

6. Becherglasrand abspülen und mit dem Radiometer-Titrigraph bis zum potentiometrischen Endpunkt (bei

Speed 2, Proportionalband 5, Vorschub 5 mm/V Schreibereichung 50 mV/cm Shut off 20 oder 30 sec

320 mV gegen ges. Hg_2SO_4 -
Elektrode) mit 0,02 n Ce(IV)-
sulfat-Lösung titrieren.

Bei dieser Einstellung werden
die Digitalbürette und der
Schreiber motor am Äquivalenz-
punkt automatisch angehalten.

7. Entsprechend 10 ml 0,03 n FeSO_4 -
Lösung mit der Ce(IV)-sulfat-
Lösung titrieren.

B.II. Berechnung

$$\% \text{ Pu} = \frac{(C - B) \cdot f \cdot \frac{M}{2} \cdot V \cdot 100}{v \cdot E}$$

Dabei bedeuten:

- B : Verbrauch an Ce(IV)-Sulfat(ml) für den Fe^{2+} -Überschuß
C : Verbrauch an Ce(IV)-Sulfat für 10 ml 0,03 n Fe^{2+} -Lösung
f : Normalität der Ce(IV)-Sulfatlösung
M : Atomgewicht des verwendeten Pu : $M = 239,2$
V : Volumen des verwendeten Meßkolbens
v : Volumen der vorgelegten Analysenlösung
E : Einwaage

B.III. Faktorbestimmung der Ce(IV)-sulfatlösung

1. Mit Natriumoxalat, vgl. Abschnitt AK-u-1
2. Mit einer Standardlösung (vgl. Abschnitt AK-w-1 bzw. AK-w-2) nach der hier beschriebenen Verfahrensweise.

B.IV. Chemikalien

- 1,5 m Lösung $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$: 171,2 g $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ in 1 l warmen Wasser lösen.
0,1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung : 37,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser lösen.
0,02 n Ce(IV)-sulfatlösung vgl. AK-u-1-1
0,03 n FeSO_4 -Lösung

AgO : tägliche Neuherstellung wie folgt:

20 ml AgNO_3 -Lösung (300 mg/ml AgNO_3) und 140 ml kalte $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung (50 mg/ml, Auflösung des $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nur bei mäßigem Erwärmen) werden zusammen gegossen. Nach einer Stunde wird der AgO-Niederschlag abgesaugt und ohne weiteres Trocknen direkt verwendet. Die auf diese Weise erhaltene Menge an AgO ist ausreichend für ca. 10 Pu-Bestimmungen mit der hier beschriebenen Verfahrensweise.

B.V. Geräte

Radiometer, automatischer Titrator TTT-1 mit Schreiber SBR-2 und Motorbürette ABU-1. (In den Stromkreis des Schreibermotors wurde ein Relais eingebaut, das mit Hilfe des Stromkreises des Rührmotors betrieben wird und die Motorbürette sowie den Schreibermotor am Äquivalenzpunkt bei eingeschaltetem Shut off anhält). Pt-Elektrode, Radiometer, Typ P 131, Hg_2SO_4 -Elektrode, Radiometer, Typ K 601. Normale Laborausrüstung in Handschuhboxen.

C.I. Störungen - Besondere Hinweise

Die Anwendung von Fe(II) als Reduktionsmittel für Pu(VI) ermöglicht die selektive Bestimmung von Pu neben Uran und Eisen. Die Bestimmung kann auch durch direkte Titration mit einer FeSO₄-Lösung erfolgen (3), wegen der schleppenden Reaktion am Äquivalenzpunkt ist jedoch die hier beschriebene Verfahrensweise zweckmäßiger.

Störend bei der hier beschriebenen Bestimmungsmethode sind alle Elemente, die mit AgO oxydiert und mit Fe(II) reduziert werden. Dazu zählen Cr, Mn, Ce (4) und wahrscheinlich auch V, Au, Pt, Np (2)(5), welche bei der HClO₄-Oxydation/Fe(II)-Reduktion stören. Auch die Störung durch Americium wurde beobachtet (6). Die Anwesenheit von Chlorid ist unerwünscht, da der AgCl-Niederschlag sich hier störend bemerkbar macht. Ein kritischer Punkt dieser Bestimmungsmethode ist die Qualität des verwendeten AgO. Man kann die Herstellung des AgO auch in alkalischer Lösung vornehmen (1) - das erhaltene Präparat ist dann längere Zeit stabil - uns erscheint jedoch die tägliche Neuherstellung sicherer. Der dazu notwendige Arbeitsaufwand ist unter Routinebedingungen gering.

Die Beseitigung des AgO-Überschusses ist unproblematisch, da das Ende der Reaktion durch das Verschwinden des festen AgO angezeigt wird. Der Überschuss des AgO kann auch in der Kälte durch überschüssige Amidosulfonsäure beseitigt werden (7), jedoch erscheinen die Vorteile dieser Verfahrensweise gering.

Bei der Anwendung der Potentiometrie zur Endpunktsbestimmung ist eine Kalomelelektrode wegen der AgCl-Bildungen in der Elektrodenfritte ungeeignet. Die bei uns verwendete Hg₂SO₄-Elektrode hat sich sehr gut bewährt.

Bei dieser Pu-Bestimmungsmethode ist auf das Verhältnis der Menge des eingesetzten Plutoniums zur Eisenmenge zu achten. Bei zu geringem Eisenzusatz wird Pu(VI) nicht quantitativ reduziert, bei zu hohem Eisenzusatz kann das in Lösung vorhandene Ag⁺ nach $Ag^+ + Fe^{2+} \longrightarrow Ag + Fe^{3+}$ zu metallischem Silber reduziert werden. Aus diesem Grunde darf die eingesetzte Eisenmenge keineswegs größer sein als zur vollständigen Reduktion des Pu(VI) zum Pu(III) notwendig wäre, das ist das 1,5-fache der eingesetzten mÄqu. Pu(VI)/(IV).

C.II. Reproduzierbarkeit

vgl. Abschnitt AK-x-1

C.III. Zeitbedarf

Unter Berücksichtigung der Zeit für die AgO-Herstellung und die Bestimmung der Eisenäquivalente können an einem Arbeitstag von einer Person etwa 8-10 Bestimmungen ausgeführt werden, sofern die Analysenlösungen fertig vorliegen.

C.IV. Literatur

1. J. Coppel, F. Regnaud; Anal.Chim.Acta 35, 508 (1966)
2. G.R. Waterbury, C.F. Metz; Anal.Chem. 31, 1144 (1959)
3. C.A. Seils, R.J. Meyer, R.P. Larsen; Anal.Chem. 35, 1673 (1963)
4. Lingane, Davis; Anal.Chim.Acta 15, 201 (1956)
5. R.F. Coleman, J.B. Hornsby; AWRE-Report O-10/64
6. K.S. Bergstresser, G.R. Waterbury; LA-2859 (1963)
7. J.L. Drummond, R.A. Grant; Talanta 13, 477 (1966)

Coulometrische Bestimmung von Plutonium an der potentialkontrollierten
Elektrode

A.I. Prinzip

In salpetersaurer Lösung werden nach Zusatz von Amidosulfonsäure Pu(IV) und Pu(VI) an einer Platinnetzelektrode bei + 400 mV gegen die ges. Kalomelektrode zum Pu(III) reduziert. Anschließend wird coulometrisch bei + 900 mV zum Pu(IV) oxydiert und aus der Zahl der dabei aufgewandten Coulomb mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes der Pu-Gehalt berechnet.

B.I. ArbeitsvorschriftBemerkungen

Die Probelösung soll etwa 25 mg Pu enthalten; das Volumen soll 5 ml nicht übersteigen. Uran und HNO_3 stören nicht.

1. Vorarbeiten bei Arbeitsbeginn

a) Eichung des Digitalvoltmeters:

RANGE CAL

Filter OUT

Filter muß auf OUT stehen.

Nullpunkt, positive und negative Spannungsauslese mit eingebautem Westonelement kontrollieren und ggf. nachjustieren.

b) Kontrolle des elektrischen Nullwertes des Coulometers

Funktionsschalter AUS

D I G - Bereich NR

Digitalvoltmeter 0,3 V

Auslese am Digitalvoltmeter darf 0,00020 V/min nicht übersteigen. Falls erforderlich mit Potentiometer auf der Rückseite des Coulometers vorsichtig nachjustieren.

c) Kontrolle des Flüssigkeitsstandes in den Frittenrohren.

Die Pt-Draht-Spirale und die Kalomelelektrode müssen vollständig in 1 m HNO_3 eintauchen.

2. 5 ml der Analysenlösung (mit ca. 25 mg Pu, 3 m HNO_3) in das Titriergefäß einpipettieren.

Zusatz von:

4 ml 1,5 m $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ -Lösung2 ml 0,1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung

Mit wenig Wasser den Rand abspülen.

3. Titriergefäß anbringen, Rührer einschalten, Wasser zusetzen bis die

Die Pt-Elektrode muß vollständig in die Lösung ein-

Pt-Netzelektrode gerade bedeckt ist.

tauchen. In den Frittenrohren muß genügend 1 m HNO_3 enthalten sein. Die Kalomelelektrode darf keine Luftblasen enthalten.

4. Coulometrische Reduktion bei:
 + 400 mV GKE, dazu
 Digitalvoltmeter auf:
- | | |
|--------------------|-------|
| Bereich | 3 V |
| Filter | 90 dB |
| Input Low-Isolated | |
- Coulometer:
- | | |
|-----------------|-----------|
| Konst Pot auf | + 400 mV |
| Polung | Positiv |
| Verfahren | Reduktion |
| DIG-Bereich | X 1 |
| Empfindlichkeit | Y 1 |
| Strombereich | 100 mA |
| Resolution | 1 |
- Funktionsschalter auf LÖSCHEN,
 dann auf TITRATION.
 Stoppuhr drücken, Anfangsstromstärke notieren (ca. 30 mA).

GKE = gegen gesättigte
 Kalomelelektrode

5. Nach Abfall der Stromstärke auf
 $\sim 50 \mu\text{A}$ Zeit, Stromstärke und
 Auslese am Digitalvoltmeter notieren.
6. Funktionsschalter auf AUS, Oxydation
 bei + 900 mV GKE, dazu folgende
 Positionen am Coulometer verändern:
- | | |
|---------------|-----------|
| Konst Pot auf | + 900 mV |
| Verfahren | Oxydation |
| Polung | Positiv |
| Strombereich | 100 mA |
- Funktionsschalter auf LÖSCHEN,

dann auf Titration.

Stoppuhr drücken, Anfangsstromstärke notieren.

7. Nach Abfall der Stromstärke auf $\sim 50 \mu\text{A}$: Auslese am Digitalvoltmeter, Stromstärke und Zeit notieren.
8. Falls erwünscht, zweite Reduktion gemäß Punkt 4. und 5. und danach anschließend 2. Oxydation gemäß 6. und 7. ausführen.
9. Nach Arbeitsschluß Titriergefäß mit 1 m HNO_3 füllen. Rührer ausschalten.

B.II. Bestimmung des Blindwertes

In das Titriergefäß werden einpipettiert:

- 4 ml 1,5 m $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{NH}_4$ -Lösung
- 2 ml 0,1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung
- ca. 1,25 ml 11 m $\text{HNO}_3/0,05$ m NH_4F

dem Säuregehalt in 5 ml Plutoniumlösung entsprechend.

2. Titriergefäß anbringen, Rührer einschalten, Wasser zugeben bis die Pt-Netzelektrode gerade bedeckt ist.
3. Coulometrische Reduktion wie bei der Pu-Reduktion bis zum Abfall der Stromstärke auf $\sim 50 \mu\text{A}$.
4. Coulometrische Oxydation wie unter B.I. 6.

5. Coulometrische Oxydation etwa 45 min laufen lassen, auch wenn die Stromstärke kleiner als 10 μA ist. Auslese am Digitalvoltmeter zu verschiedenen Zeiten notieren.
6. Mit den bei 5. erhaltenen Werten Zeitkorrekturkurve zeichnen bzw. kontrollieren.

B.III. Berechnung des Plutoniumgehaltes

$$\% \text{ Pu} = \frac{C M V}{n \cdot 96493 \cdot v} \cdot \frac{U}{E} \cdot 100$$

Dabei bedeuten:

- C : Elektrischer Faktor bei der eingestellten Empfindlichkeit und dem eingestellten DIG-Bereich.
- M : Atomgewicht des Plutoniums (hier $M = 239,2$)
- n : Zahl der Elektronen bei dem Redoxvorgang, hier ist $n = 1$, da der Übergang Pu(III) - Pu(IV) ausgenutzt wird.
- v : Volumen der vorgelegten Analysenlösung
- V : Volumen des Meßkolbens
- U : Auslese am Digitalvoltmeter nach Korrektur in Volt ⁺⁾
- E : Einwaage in Gramm

Unter Routinebedingungen bleiben zahlreiche Faktoren konstant, und man erhält folgende Gleichung:

⁺⁾ Für die Berechnung wird die 1. Oxydation ausgenutzt. Es können auch spätere Oxydationen oder die 2. und spätere Reduktionen herangezogen werden, die 1. Reduktion jedoch nicht, da bei ihr auch Pu(VI) reduziert wird und irreversible Redoxprozesse ablaufen.

$$\% \text{ Pu} = C^* \times \frac{U}{E} \quad \text{mit } C^* = \frac{C \cdot M \cdot V \cdot 100}{n \cdot 96493 \cdot v}$$

Der abgelesene Wert wird wie folgt korrigiert:

$$U = U_{\text{ox}} + U_{\text{red}} + U_{\text{ox}} - U_{\text{blind}}$$

$$U_{\text{red}} = \frac{i_{\text{Ende, red}}}{i_{\text{Anf., ox}}} U_{\text{ox}} \quad U_{\text{ox}} = \frac{i_{\text{Ende, ox}}}{i_{\text{Anf., ox}}} U_{\text{ox}}$$

- U : korrigierter Wert, wird bei der Berechnung verwendet.
- U_{ox} : die am Digitalvoltmeter abgelesene Spannung am Ende der 1. Oxydation
- i_{Ende} : Stromstärke am Ende der Oxydation bzw. Reduktion.
- $i_{\text{Anf.}}$: Stromstärke am Anfang der Oxydation bzw. Reduktion.
- U_{blind} : Auslese beim Blindversuch in der Zeit, die für die Hauptreaktion benötigt wurde (nach Zeitkorrekturkurve).

B.IV. Faktorbestimmung

1. Elektrische Faktorbestimmung der Kondensatorkapazität C nach der NUMEC¹Vorschrift mit Hilfe eines geeichten 100Ω -Widerstandes.
2. Chemische Eichung mit Plutoniumstandardlösung (nach Abschn. B.I. oder direkt mit einem in HCl gelösten Plutoniummetallstandard (NBS 49)) unter den Standardbedingungen.

B.V. Chemikalien

- 1,5 m $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ -Lösung: 171,2 g $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ in 1 l kalten Wasser lösen.
- 0,1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung: 37,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser lösen.
- 11 m HNO_3 /0,05 m NH_4F : 730 ml 65 % HNO_3 + 1,85 g NH_4F mit Wasser auf 1 l auffüllen.
- 1 m HNO_3 .

B.VI. Geräte

NUMEC, Controlled Potential Coulometric Titrator, Modell 6000.

Digitalvoltmeter, SOARTRON, Typ LM 1440.

Platinnetzelektrode als Arbeitselektrode, Degussa.

Platindrahtspirale als Gegenelektrode, Degussa.

Kalomelektrode, gesättigt als Vergleichselektrode, Radiometer, Typ 401.

2 Frittenrohre mit G 5 F-Fritte (Schott + Gen., Mainz) für die Gegen-

und Vergleichselektrode,

100 Ω -Präzisionswiderstand, AOIP, Paris.

Coulometerzelle vgl. Abb. 2.

C.I. Störungen - Besondere Hinweise

Es stören Silberionen, die zum metallischen Silber reduziert werden und Eisen; Uran stört nicht. Pu(VI) wird quantitativ miterfaßt, die Reduktion dauert jedoch wesentlich länger. Die Reduktion kann durch Erhöhung der HNO_3 -Konzentration beschleunigt werden; ein Zusatz von 1 ml HNO_3 conc. unter den hier beschriebenen Bedingungen ergab keinen Einfluß auf das Endergebnis; bei Zusatz von 5 ml HNO_3 conc. waren die gefundenen Plutoniumgehalte um etwa 1 % zu niedrig. Auch der Zusatz von 1 ml HCl conc. zeigte keinen Einfluß auf das Endergebnis, so daß ein in HCl gelöster Plutoniummetall-Standard direkt zur chemischen Eichung verwendet werden kann.

Ein unerwünschter Begleitumstand dieser Methode ist der Blindwert, Er beträgt unter den Arbeitsbedingungen 1 % der effektiven Auslese des Digitalvoltmeters, was etwa 0,2 mg Pu entspricht. Der Blindwert selbst ist auf etwa 10 % reproduzierbar, d.h. bei den hier vorliegenden Plutoniummengen kann durch den Blindwert ein Fehler von 0,1 % für die Pu-Bestimmung resultieren. Daher ist die Standardabweichung dieses coulometrischen Verfahrens auch etwas schlechter als die der übrigen Verfahren. Beim Übergang zu kleineren Pu-Gehalten muß man einen größeren Fehler erwarten.

C.II. Reproduzierbarkeit

vgl. Abschnitt AK-x-1.

C.III. Zeitbedarf

Die Reduktion dauert etwa 40-60 min (bei einer Anfangsstromstärke von 30-50 mA, Endstromstärke ca. 50 μA), bei hohem Pu(VI)-Gehalt länger; die Oxydation erfordert etwa 20-30 min (Anfangsstromstärke 30-50 mA, Endstromstärke 50 μA).

C.IV. Literatur W.D. Shults, Talanta 10, 833 (1963)

Zeitkorrekturkurve für die coulom. Bestimmung von Pu

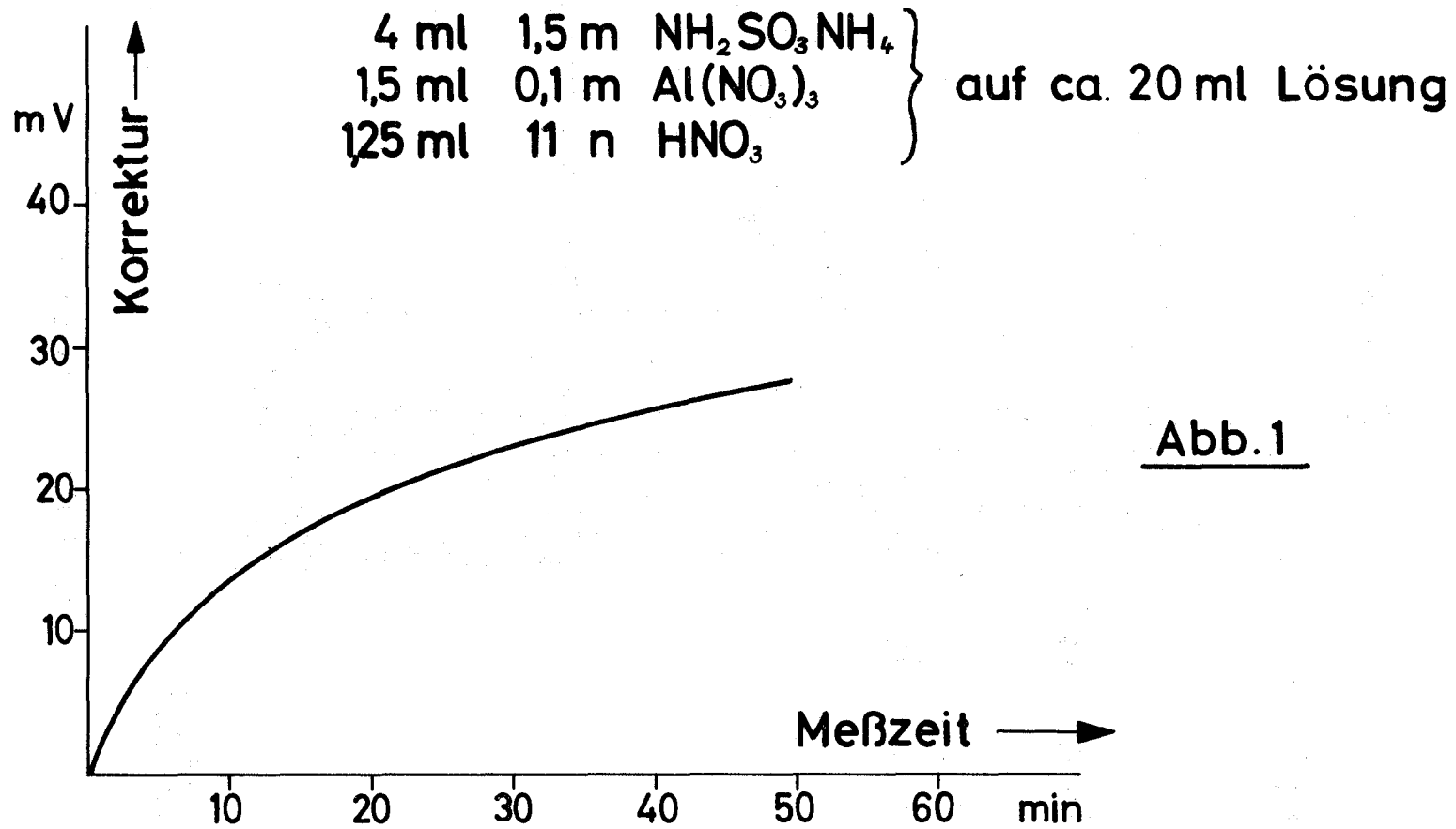
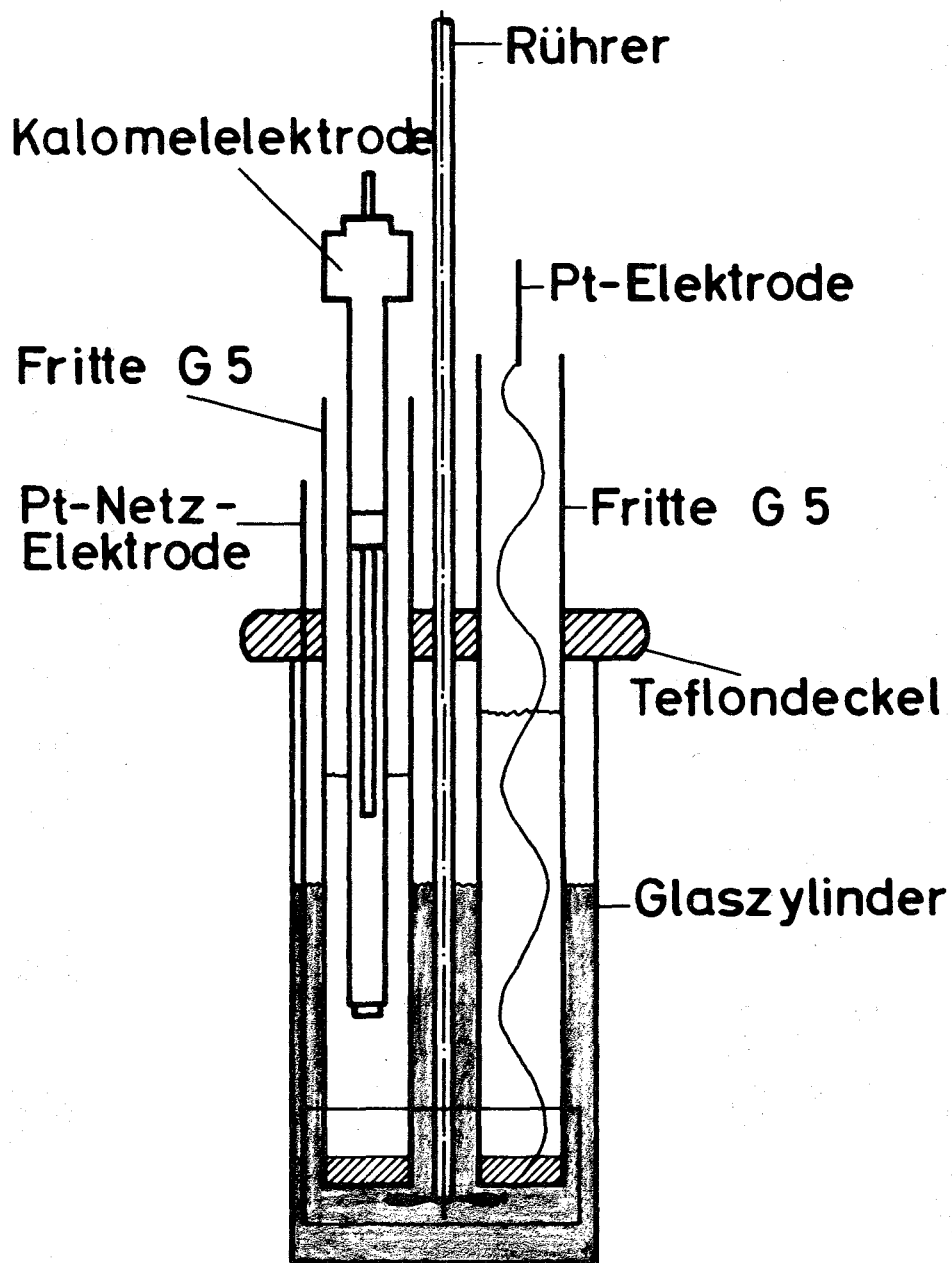


Abb. 1



M 1:1

Abb. 2

Coulometerzelle

Gravimetrische Bestimmung von Plutonium in PuO₂A.I. Prinzip

Das reine PuO₂ wird bei 1200°C im Tiegelofen gegliht und aus dem Glühverlust der Plutoniumgehalt errechnet. Das Endprodukt wird als stöchiometrisches PuO₂ angesehen.

B.I. Arbeitsvorschrift

1. Etwa 500-600 mg PuO_2 in einem vorgeglühten Porzellantiegel einwiegen.
2. Bei 1200°C 1-2 h im Tiegelofen glühen.
3. Nach Abkühlen im Exsikkator auswiegen.

B.II. Berechnung des Plutoniumgehaltes

$$\% \text{ Pu} = 88,20 \cdot \text{Auswaage (g)} / \text{Einwaage (g)}$$

Diese Berechnung gilt für ein Plutonium mit einem Atomgewicht $M = 239,2$ (91 % ^{239}Pu , 8 % ^{240}Pu).

B.III. Geräte

Normale Laborausrüstung in Handschuhboxen.
Elektrischer Tiegelofen.

C.I. Störungen - Besondere Hinweise

Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß zahlreiche Plutoniumverbindungen, wie Karbonate, Oxalate, Sulfate, Nitrate u.a. und Plutoniumdioxid mit Beimengungen solcher Verbindungen bei höheren Temperaturen annähernd stöchiometrisches PuO_2 ergeben. Ein streng stöchiometrisches PuO_2 wird jedoch erst oberhalb 1200°C erhalten.

Annähernd stöchiometrisches Oxid erhält man auch schon bei niedrigeren Temperaturen, z.B. aus Plutoniumoxalat bei 850°C ein $\text{PuO}_{2,022}$. Bezogen auf das Molekulargewicht des PuO_2 entspricht dies einer Abweichung von 0,13 %, die mit steigender Temperatur noch kleiner wird. Selbst wenn durch eine nicht exakte Stöchiometrie ein kleiner systematischer Fehler begangen wird, so ist dieser in diesem Bereich noch wesentlich kleiner als die Fehler bei der naßchemischen Analyse zusammen (Faktorfehler, Fehler der Einzelbestimmung, Einwägefehler, Fehler beim Auffüllen der Meßkolben usw.).

Vorraussetzung dieses einfachen Verfahrens ist allerdings, daß die Probe keine oder nur sehr wenige nicht flüchtige Verunreinigungen enthält, die mit einer anderen Methode bestimmt und berücksichtigt werden müssen. Bei den bei uns durchgeführten Analysen lagen die gravimetrischen Analysenwerte wegen der Spurenverunreinigungen des bei 400°C getrockneten Oxalates um etwa 0,1 - 0,2 % oberhalb der naßchemisch erhaltenen Werte. Somit stellt dieses Verfahren keine exakte und spezifische Plutoniumbestimmungsmethode dar, sie gestattet jedoch in einfacher Weise eine Kontrolle der naßchemischen Analysenwerte und gibt die maximal möglichen Plutoniumgehalte an.

C.II. Zeitbedarf

Eine vollständige Bestimmung erfordert bei vorgeglühtem Tiegel 2-3 h.

C.III. Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit wird praktisch nur durch die Genauigkeit und Sorg-

falt des Wagens bestimmt. Mit einem Plutoniumoxalat, das bei 400°C getrocknet war, wurde bei 51 Doppel- bzw. Mehrfachbestimmungen eine Standardabweichung von $s_{68} = 0,07$ % rel. erhalten (vgl. Abschnitt AK-x-1).

C.IV. Literatur

1. J.L. Drummond, G.A. Welch; J.Chem.Soc. (1957) 4781
2. J.F. Ferguson, R.S. Street, R.W.M. D'Eye; AERE-R-3344 (1960)
3. W.W. Mills; Standardisation of Plutoniumsolutions by ignition to the oxide. HW-51822 (1957)

Faktorbestimmung der Ce(IV)-Sulfatlösung mit Natriumoxalat

A.I. Prinzip

Eine Natriumoxalatlösung bekannten Gehaltes wird mit einem Überschuß an Ce(IV)-Sulfatlösung versetzt. Der Überschuß an Ce(IV)-Sulfat wird mittels FeSO_4 bei potentiometrischer Endpunktsindikation bestimmt.

B.I. Arbeitsvorschrift

Bemerkungen

1. Natriumoxalat p.a. 2 h lang bei 105°C im Trockenschrank trocknen. Nach Abkühlen im Exsikkator in zwei Doppelproben jeweils ca. 1,34 g einwiegen (genauen Zahlenwert notieren), in Wasser lösen, in einen 1 l-Meßkolben überführen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

2. Von beiden Lösungen in 3 bis 4 Einzelproben jeweils 10 ml abpipettieren, mit Wasser verdünnen und auf 80°C erwärmen.

3. Zu der heißen Lösung Ce(IV)-Sulfatlösung im Überschuß zusetzen, bis die gelbe Färbung erhalten bleibt (ca. 11 ml).

4. Zusatz von 5 ml 0,01 n Fe²⁺-Lösung.

5. Potentiometrische Titration des überschüssigen Fe²⁺ mit der Ce(IV)-Sulfatlösung. Endpunkt bei etwa + 250 mV gegen die ges. Hg₂SO₄-Elektrode.

Speed 2 Proportional Band 5
Papiervorschub 50 mV/cm
Schreibereichung 5 mm/V.

6. Analog 5 ml 0,01 n Fe²⁺-Lösung mit der gleichen Ce(IV)-Sulfatlösung titrieren.

B.II. Berechnung

Normalität der Ce(IV)-Sulfatlösung N

$$N = \frac{10 \cdot \frac{E}{1.34} \cdot 10^{-2}}{A + B - C}$$

Dabei bedeuten:

- A: Vorlage an Ce(IV)-Sulfatlösung.
- B: Verbrauch an Ce(IV)-Sulfat nach Zusatz von Fe^{2+} -Lösung bis zum potentiometrischen Endpunkt.
- C: Verbrauch an Ce(IV)-Sulfat für 5 ml 0,01 n Fe^{2+} -Lösung.
- E: Natriumoxalateinwaage in g.

B.III. Chemikalien

Natriumoxalat p.a.

FeSO_4 -Lösung 0,01 n FeSO_4 in 1 n H_2SO_4 :

2,78 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 28,2 ml H_2SO_4 conc. zu 1 l auffüllen.

Ce(IV)-Sulfatlösung 0,02 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in 1 n H_2SO_4 :

40,4 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 140 ml H_2SO_4 conc. werden mit etwa 5 l dest.

Wasser versetzt. Die Lösung wird etwa 2 Stunden zum Sieden erhitzt um reduzierende Verunreinigungen möglichst rasch zu oxydieren. Nach etwa 8 Tagen kann die Lösung verwendet werden.

B.IV. Geräte

Radiometer, automatischer Titrator TTT-1 mit Schreiber SBR-2 und Motorbürette ABU-1. Pt-Elektrode, Radiometer, Typ P 131, Hg_2SO_4 -Elektrode, Typ 601. Normale Laborausrüstung.

C.I. Reproduzierbarkeit

$S_{68} = 0,24 \%$ bei $N = 86$ Einzeltitrationen und $M = 12$ Proben, wobei bei jeder Probe 2-3 Einwaagen ausgeführt wurden vgl. Abschn. AK-x-1.

C.II. Zeitbedarf

Für die Faktoreinstellung werden einschließlich der Trocknungszeit des Natriumoxalates etwa 6 Stunden benötigt.

C.III. Haltbarkeit der Ce(IV)-Sulfatlösungen

Der Faktor von 0,02 n Ce(IV)-Sulfatlösungen, die nach der oben beschriebenen Weise hergestellt wurden, ist sehr gut konstant (Faktorabnahme ab 14 Tage nach Herstellung $\sim 0,1 \%$ /Monat). Bei 0,01 n Ce(IV)-Sulfatlösungen (1 n H_2SO_4), die entsprechend hergestellt werden, beträgt die Faktorabnahme 14 Tage nach der Herstellung etwa 0,1 %/Woche.

Herstellung einer U-Pu-Lösung zur Routinekontrolle

Als Uranstandard dient U_3O_8 , als Plutoniumstandard NBS-Pu-Metall.

A 1. Etwa 1,8 g U_3O_8 (NBS oder Merck/Suprapur) werden bei $900^\circ C$ 2 h lang im Muffelofen geglüht.

Der Glühverlust beträgt etwa 0.1 - 0.2 %.

A 2. Von dem geglühten, abgekühlten U_3O_8 werden etwa 1,8 g in ein 150 ml Becherglas eingewogen und mit 12,5 ml 11 m HNO_3 /0.05 m HF übergossen.

B 1. Ein NBS-Pu-Metall-Standard (ca. 500 mg Pu) NBS 49 wird in einem 100 ml Meßkolben in möglichst wenig HCl conc. gelöst.

B 2. Der Meßkolben wird in einen Heizpilz gebracht und die HCl unter häufigem Umschwenken abgedampft.

Abdampfen bis fast zur Trockene.

B 3. Es wird mit 5-10 ml 11 m HNO_3 /0.05 m HF aufgenommen und wiederum vorsichtig unter Umschwenken bis fast zur Trockene eingedampft.

B 4. In den Meßkolben werden dann 12,5 ml 11 m HNO_3 /0.05 m HF gegeben und der Rückstand gelöst.

C Die U_3O_8 -Lösung wird in den Meßkolben mit der Pu-Lösung eingefüllt und bis zur Marke aufgefüllt.

Die so erhaltene Lösung ist etwa 3 m HNO_3 . Sie entspricht den Lösungen der Pellets gemäß AK-c-1-1.

Herstellung einer U-Pu-Lösung zur Routinekontrolle

Als Uranstandard dient U_3O_8 , als Plutoniumstandard PuO_2 .

A 1. Etwa 9 g U_3O_8 (NBS oder Merck/Suprapur) werden bei $900^\circ C$ 2 h lang im Muffelofen geglüht.

Der Glühverlust beträgt etwa 0.1 - 0.2 %.

A 2. Von dem geglühten, abgekühlten U_3O_8 werden etwa 9 g in 50 ml HNO_3 konz. gelöst.

B Etwa 3 g des bei niedriger Temperatur (ca. $400^\circ C$) geglühten PuO_2 werden in 50 ml 11 m HNO_3 /0,05 M HF gelöst.

C Die erhaltenen U- und Pu-Lösungen werden in einen 500 ml Meßkolben eingefüllt.
Nach Zusatz von 20 ml HNO_3 Konz. wird bis zur Marke aufgefüllt.

Die so erhaltene Lösung entspricht in bezug auf Pu-Gehalt, U-Gehalt und Säurestärke den Lösungen der Pellets gemäß AK-c-1-1.

D 1. Zur Bestimmung des Glühverlustes des verwendeten PuO_2 werden etwa 300 mg bei $1150^\circ C$ 1,5 h lang geglüht.

Es wird PuO_2 verwendet, das durch Glühen von sauberem Plutoniumoxalat hergestellt worden war.

D 2. Der Pu-Gehalt im PuO_2 auf Grund des Glühverlustes errechnet sich nach:

Der so erhaltene Wert kann auf Grund von Verunreinigungen im PuO_2 um 0,1 bis 0,2 % zu hoch liegen.

$$\% Pu = 88,2 \frac{PuO_2\text{-Auswaage}}{PuO_2\text{-Einwaage}}$$

(Gültig für ein Plutonium mit dem Atomgewicht $M = 239,2$).

Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der beschriebenen Verfahren

Die hier beschriebenen Analysenverfahren werden seit mehr als einem Jahr routinemäßig in der analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie eingesetzt. Dabei werden für die Uranbestimmung das Verfahren in phosphorsaurem Milieu (AK-92-1), für die Plutoniumbestimmung das cerimetrische Verfahren (AK-94-1a) bevorzugt, während die übrigen Verfahren zur Kontrolle in Zweifelsfällen eingesetzt werden.

Die Standardabweichungen der einzelnen Verfahren wurden nach folgenden Gleichungen berechnet (1):

$$s_{68} = \sqrt{\frac{\sum (x_{i,v} - \bar{x}_v)^2}{N - M}} \quad (a)$$

und

$$s_{68} = \sqrt{\frac{\sum (x_1' - x_1'')^2}{2 M}} \quad (b)$$

M : Zahl der Proben

N : Zahl der Einzelbestimmungen

\bar{x}_v : Mittelwert der v. Gruppe

$x_{i,v}$: Einzelwert einer Analyse der v. Gruppe

x_1' bzw. x_1'' : Vergleichswerte bei Doppelbestimmungen

s_{68} gibt dabei die Standardabweichung der Einzelwerte vom Mittelwert an. Gleichung (a) gilt allgemein für Mehrfachbestimmungen an Proben unterschiedlichen Gehaltes jedoch annähernd gleicher Zusammensetzung, Gleichung (b) ist der Sonderfall von Gleichung (a) für Doppelbestimmungen oder für zwei Vergleichswerte.

Die mit diesen Gleichungen für verschiedene Fälle berechneten Standardabweichungen sind in Tabelle 1 und 4 zusammengestellt. Die Tabellen 2 u. 3 enthalten Einzelwerte von Analysenergebnissen zweier Labors bzw. von Wiederholungsanalysen an derselben Probe. Die im Institut für Radiochemie erhaltenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens zwei cerimetrischen Plutoniumanalysen, meist sind zusätzlich coulometrische Analysenwerte berücksichtigt. Für die Uranwerte wurden in der Regel zwei Einzelbestimmungen

im phosphorsauren Milieu ausgeführt, in einigen Fällen wurden auch Werte nach dem Th(III)-Ce(IV)-Verfahren berücksichtigt. Bei den Wiederholungsanalysen betrug der Zeitraum zwischen der ersten und der zweiten Bestimmung etwa 2-4 Wochen, so daß neben Wägefehlern und Fehlern beim Auffüllen der Meßkolben auch die Fehler der Faktorbestimmung von Einfluß sind.

Aus den errechneten Reproduzierbarkeiten ergibt es sich, daß mit allen angegebenen Methoden gute Reproduzierbarkeiten erzielt werden können; bei der coulometrischen Plutoniumbestimmung ist die Reproduzierbarkeit bei Parallelproben aus einer Lösung am geringsten, vermutlich, weil der Blindwert nicht genau konstant ist. Allgemein ist die Reproduzierbarkeit bei Proben aus einer Lösung (a) besser als zwischen Parallelproben aus mehreren Lösungen (b), da bei (b) noch der Fehler beim Einwiegen und der Fehler beim Auffüllen des Meßkolbens hinzukommt.

Bei den Wiederholungsanalysen ist die Standardabweichung für Pu wahrscheinlich deshalb etwas zu hoch, da abgesehen von den zahlreichen Fehlermöglichkeiten die Wiederholungsanalysen vorwiegend in Zweifelsfällen ausgeführt wurden. Offenbar spielen hierbei auch noch Mikroinhomogenitäten eine Rolle, da die Reproduzierbarkeit für die zugehörigen Uranwerte wesentlich besser ist und der Urangehalt sich selbst bei größeren Unterschieden im Plutoniumgehalt nur wenig ändert.

Die im Vergleich dazu größere Standardabweichung für die Uranbestimmung für (b) in Tabelle 1 und für den Laborvergleich in Tabelle 4 ist dadurch bedingt, daß diese Werte in den ersten Phasen der Erprobungszeit erhalten wurden.

Die Gegenüberstellung eines Laborvergleichs zwischen CEA und UKAEA (2) mit den hier gefundenen Werten zeigt, daß die hier beschriebenen Methoden im Routinebetrieb Analysenwerte mit guter Reproduzierbarkeit und Richtigkeit liefern.

Literatur

1. K. Dörfel
- Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen,
Springer-Verlag, 2. Aufl. 1965

2. J. Coppel
CEA-R-2595 (1964)
Comparaison entre les résultats d'analyse britanniques et français
sur lots d'oxyde de plutonium fournis pour Rapsodie I.

Tabelle 1: Standardabweichungen der Verfahren

		s_{68} (% rel.)	M	N
Pu-Bestimmung im PuO_2				
gravimetrisch		0,07	51	106
cerimetrisch	b	0,19	55	222
Pu-Bestimmung in PuO_2/UO_2				
cerimetrisch	a	0,11	44	88
	b	0,13	12	47
coulometrisch	a	0,22	13	28
	b	0,27	11	22
U-Bestimmung in PuO_2/UO_2				
Th(III)/Ce(IV)-Verfahren	a	0,17	42	84
	b,c	0,34	9	35
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Fe(II)}/\text{Cr(VI)}$ -Verfahren	a	0,13	40	80
	b,c	0,32	9	38
Faktoreinstellung der Ce(IV)-Sulfatlösung mit Oxalat				
	b	0,24	12	86

M: Zahl der Proben

N: Zahl der Einzelbestimmungen

a: Analysenproben aus einer Lösung entnommen

b: Analysenproben aus zwei Parallellösungen entnommen

c: Bestimmung erfolgte in der Erprobungszeit

Tabelle 2: Vergleich der Analysenwerte ALKEM/RCH

Proben Nr.	Pu-Gehalt (%)			U-Gehalt (%)			Pu-U-Verhältnis		
	ALKEM	RCH	Differenz (% rel.)	ALKEM	RCH	Differenz (% rel.)	ALKEM	RCH	Differenz (% rel.)
127/1 a	6.138	6.11	0.47	17.021	16.82	1.18	0.3606	0.3633	0.75
115	23.45	23.59	0.60	64.70	64.75	0.08	0.3624	0.3643	0.52
116/2 a	4.766	4.760	0.13	13.33	13.38	0.37	0.3575	0.3558	0.48
176	87.90	87.92	0.02	-----	-----	----	-----	-----	----
177	87.65	87.82	0.20	-----	-----	----	-----	-----	----
179	23.00	22.92	0.35	65.20	65.30	0.16	0.3528	0.3510	0.51
182	87,68	87.94	0.30	-----	-----	----	-----	-----	----
358	23.66	23.59	0.30	64.33	64.59	0.41	0.3678	0.3652	0.71
359	23.15	23.21	0.25	64.79	64.93	0.22	0.3573	0.3575	0.06
366	22.91	22.85	0.26	65.11	65.07	0.06	0.3519	0.3512	0.20
367	23.69	23.64	0.21	64.35	64.73	0.59	0.3682	0.3652	0.83
27/13	85.70	85.80	0.12	-----	-----	----	-----	-----	----
27/14	86.58	86.60	0.02	-----	-----	----	-----	-----	----
27/15	86.20	86.40	0.23	-----	-----	----	-----	-----	----
27/13 I	86.18	86.40	0.26	-----	-----	----	-----	-----	----
27/13 II	87.51	87.60	0.10	-----	-----	----	-----	-----	----

a: Analysenproben wurden als Lösungen geliefert, Angaben in mg/ml

Tabelle 3: Ergebnisse von Wiederholungsanalysen

Probe Nr.	% Pu I	% Pu II	Differenz (% _{rel.})	% U I	% U II	Differenz (% _{rel.})	Pu:U I	Pu:U II	Differenz (% _{rel.})
49/17	23.02	23.03	0.04	64.76	64.72	0.06	0.3555	0.3558	0.09
49/23	23.98	23.66	1.34	64.12	64.06	0.10	0.3740	0.3693	1.26
44 A	23.00	23.28	1.20	64.92	65.05	0.20	0.3542	0.3579	1.04
44/3	23.07	22.91	0.69	65.18	65.30	0.18	0.3539	0.3508	0.88
41/29	22.90	22.65	1.10	65.59	65.15	0.68	0.3492	0.3477	0.72
S 6	22.96	23.03	0.30	64.77	64.87	0.16	0.3545	0.3550	0.14
S 15	24.83	24.73	0.41	64.51	64.40	0.17	0.3849	0.3840	0.23
19/3	23.18	22.96	0.95	64.70	64.66	0.06	0.3583	0.3551	0.92
83 B	23.06	22.95	0.48	64.92	64.97	0.08	0.3552	0.3532	0.57
26/15	24.45	24.55	0.41	63.41	63.75	0.52	0.3856	0.3851	0.14
28/2	24.34	24.26	0.33	63.68	63.58	0.10	0.3822	0.3816	0.16
28/5	24.15	23.99	0.66	63.68	63.80	0.18	0.3792	0.3760	0.85
29 A	23.08	22.97	0.47	64.92	64.93	0.01	0.3555	0.3538	0.48

Tabelle 4: Prüfung der Richtigkeit der Verfahren

Standardabweichungen s_{68} (%) bezogen auf den Mittelwert für	Pu	M	U	M	Pu/U	M
Laborvergleich (nach Tab. 2)	0.20	16	0.37	8	0.40	8
Wiederholung (nach Tab. 3)	0.53	13	0.19	13	0.48	13
Laborvergleich bei reinen PuO ₂ -Proben	0.32	72	----	--	----	--
Laborvergleich CEA-UKAEA für die Pu-Bestimmung in PuO ₂ (2)	0.25	39	----	--	----	--

M: Zahl der Proben