

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

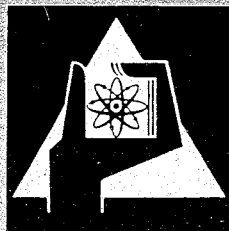
Februar 1969

KFK 869
EUR 4156 d

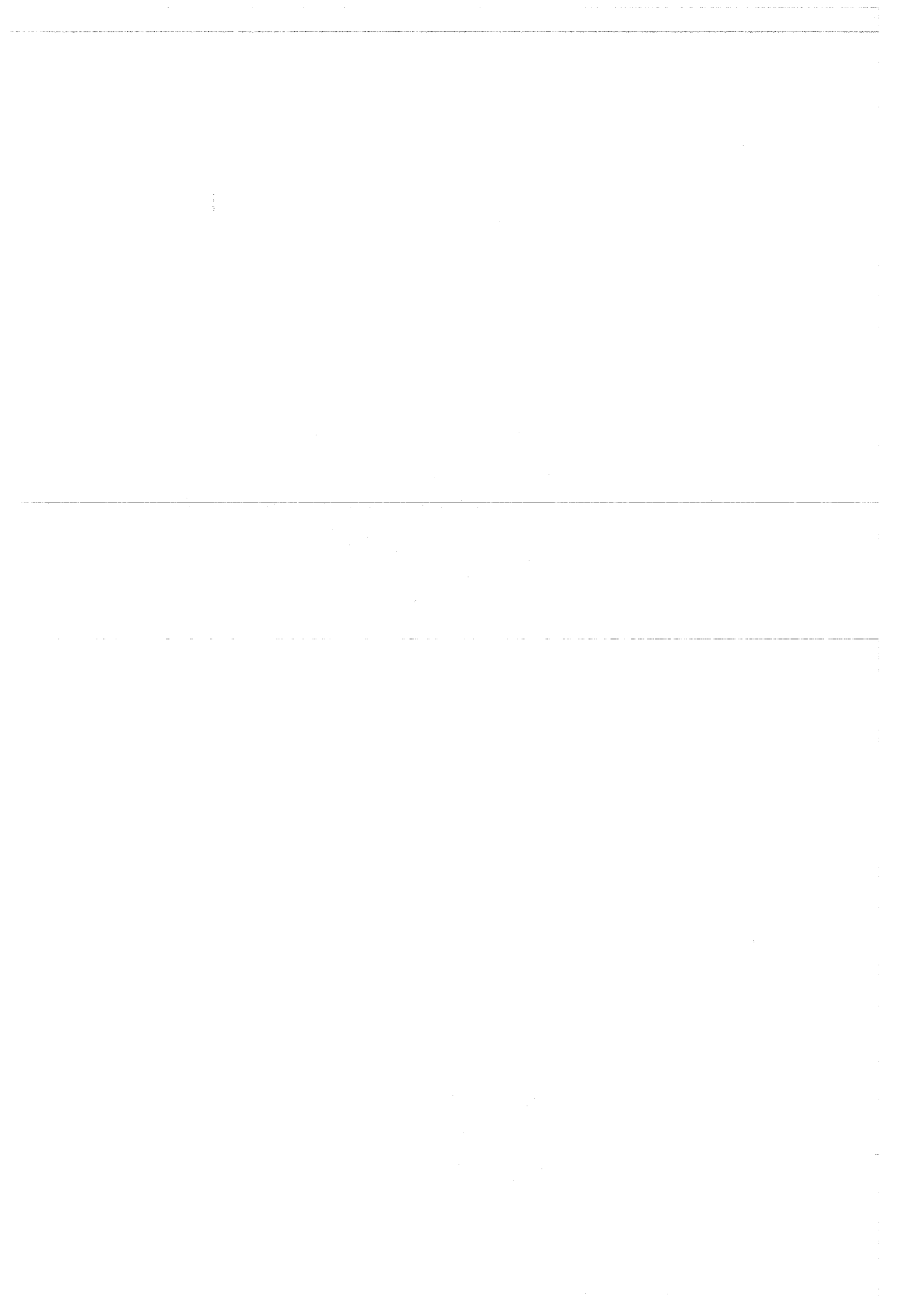
Institut für Heiße Chemie

Polarographische Untersuchungen zur automatischen Bestimmung
des Urans in Kernbrennstofflösungen

D. Thiele, G. Baumgärtel



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1969

KFK 869

EUR 4156 D

Institut für Heiße Chemie

Polarographische Untersuchungen zur automatischen Bestimmung
des Urans in Kernbrennstofflösungen⁺)

D. Thiele, G. Baumgärtel

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Karlsruhe

- ⁺) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

1. Problemstellung

Bei der wässrigen Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen ist die Extraktion mit TBP so zu führen, daß die mit den Spaltprodukten ablaufende wässrige Phase nur noch sehr kleine Uranmengen enthält. Um Verluste an Material (oder durch notwendig werdende Rückführung auch an Zeit) zu vermeiden, werden häufig Proben genommen und analysiert. Die Analyseergebnisse liegen jedoch erst nach einiger Zeit vor und können danach als Unterlage für eine Prozeßänderung dienen. Berücksichtigt man weiterhin noch, daß die vorgenommene Änderung wegen der nur langsamen Einstellung der Gleichgewichte in den einzelnen Extraktionsstufen erst nach einer gewissen Zeit die gewünschte Auswirkung zeigt, wird klar, daß eine automatische Anzeige prozeßwichtiger Größen sehr wünschenswert ist. Ein automatisiertes analytisches Verfahren, das unmittelbar an Prozeßströme gekuppelt ist, bezeichnet man als In-Line-Analyse. Dabei können die Ergebnisse sowohl kontinuierlich als auch in Intervallen abgegeben werden.

Wir haben die Möglichkeiten untersucht, den Urangehalt des Wastes des ersten Extraktionszyklus (HAW) mit einer polarographischen In-Line-Methode zu bestimmen.

Untersuchungen, die eine kontinuierliche polarographische Bestimmung des Urans zum Ziele hatten, sind mehrfach unternommen worden. H.W. Bertram et al. (1) bestimmten nach automatischer Aliquotierung hohe Konzentrationen an Uran (bis 200 g/l) in Erzlaugen durch Derivatpolarographie bei stehender Lösung. Direktpolarographisch ist die von G.J. Alkire et al. (2) für den Bereich von 1 bis 10 g/l angegebene Methode, die auch den Einfluß kleiner TBP-Mengen, des Sauerstoffs und der salpetrigen Säure berücksichtigt. Eingehender hat R.C. Probst (3) über ähnliche Arbeiten berichtet und dabei den Einfluß des TBP, des Eisens, der salpetrigen Säure und des Sauerstoffs untersucht. In den zitierten Arbeiten

wurden die eventuellen Störungen durch Spaltprodukte nicht erwähnt. Wir haben deshalb das Augenmerk auf deren Verhalten gelegt und dabei eine Spaltproduktzusammensetzung angenommen, wie sie für den Brennstoff eines thermischen Reaktors charakteristisch ist und für einen Abbrand von 20 000 MWd/t und für eine Bestrahlungszeit von 1 000 Tagen in Tab. 1 (4) gezeigt ist. Des Weiteren war das Verhalten von TBP-gesättigten, salpetersauren Uran-Spaltproduktlösungen von Interesse.

2. Elemente, die nach Lage ihrer Halbwellenpotentiale die Bestimmung des Urans stören könnten.

Ein Vergleich der Halbwellenpotentiale zeigt, daß Ce^{4+} , Fe^{3+} und Pu^{4+} bei positiveren Potentialen als dem des Urans (150 bis - 200 mV (SCE)) reduziert würden. Diese können jedoch leicht durch Ascorbinsäure in polarographisch inaktive Oxidationsstufen überführt werden. Von den anderen Spaltprodukten muß nur Ruthen in Betracht gezogen werden, das nach einem Löseprozeß mit konzentrierter Salpetersäure als Ru^{4+} und $RuNO^{3+}$ vorliegt (4, 5, 6). Die in der Literatur verzeichneten Halbwellenpotentiale des Ruthens stimmen nicht überein, was wohl auf die Schwierigkeiten einer eindeutigen Identifizierung der jeweils vorliegenden Verbindung zurückzuführen ist. Nach R.B. Simpson et al. (7) und L.W. Niedrach (8) liegt das Halbwellenpotential des Ru^{3+} bei etwa -800 mV(SCE). Das des $(RuNO)^{3+}$ fanden wir bei etwa 25 mV(SCE) und das des Ru^{4+} bei -306 mV(SCE) (siehe Tab.2.). Hinsichtlich des Abstandes der Halbwellenpotentiale ist demnach vor allem das Ru^{4+} als möglicherweise störende Ruthenverbindung in Betracht zu ziehen.

3. Einfluß des TBP/Dodecan auf das Halbwellenpotential und die Höhe des Diffusionsstromes des Urans.

Die auslaufende wässrige Phase des ersten Extraktionskreises (HAW) ist etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ M an TBP (3). TBP wird an der Oberfläche des Quecksilbertropfens adsorbiert und beeinflusst so die Diffusion.

R.C. Probst konnte im Bereich von $3,7 \cdot 10^{-4}$ bis $1,5 \cdot 10^{-3}$ M TBP, der Sättigungskonzentration, direktpolarographisch keine Änderung des Diffusionsstromes des Urans in Abhängigkeit von der TBP-Konzentration feststellen (3). Eine TBP-freie Uran-Lösung zeigte dagegen einen fast doppelt so hohen Diffusionsstrom. Von TBP selbst konnte er keine polarographische Stufe erhalten. Es machte sich lediglich durch einen kleinen negativen Sprung im Beginn der Uransstufe bemerkbar. In der vorliegenden Untersuchung konnte dagegen bei der derivativpolarographischen Aufzeichnung das TBP in 1,4 M Salpetersäure mit einem Halbwellenpotential von -64 mV(SCE) identifiziert werden (Fig.3.2). Mit einer mehr als zehnfachen Erhöhung und einer negativen Verschiebung um 36 mV fand es sich auch neben Uran (Fig.3.1). Diese Verschiebung ist aus der Überlagerung durch die größere Uranwelle geometrisch herzuleiten. Wurde die Säurekonzentration auf 3 M erhöht, so erschien das TBP auf der negativen Flanke des Urans bei -225 mV(SCE) (Fig.2.2). Ein Peak, der dem von R.C. Probst in 2,2 M Salpetersäure gefundenen negativen Sprung entspräche, konnte in keinem unserer Polarogramme festgestellt werden. Dagegen wurde die Erniedrigung des Urandiffusionsstromes durch TBP in gleicher Weise gefunden wie bei Probst.

4. Einfluß des Methanols auf die polarographische Bestimmung des Urans in Gegenwart von TBP.

In salpetersauren Kernbrennstofflösungen ist durch radiolytische Zersetzung immer salpetrige Säure vorhanden. Diese kann durch Veresterung als Methylnitrit verflüchtigt werden. Nun zeigen Uranylнитrat/TBP/Dodecan-Lösungen unter dem Einfluß des im Überschuß zugegebenen Methanols bei den oben genannten Säurekonzentrationen - 1,4 bzw. 3,0 M - ein bemerkenswert unterschiedliches polarographisches Verhalten. In 3,0 M Salpetersäure verschwindet

der TBP-Peak mit zunehmender Methanolkonzentration (Fig.4.). Gleichzeitig verschiebt sich der Uranpeak nach negativen Potentialen und steigt an, jedoch nicht auf die Höhe, die er bei Abwesenheit von TBP hat. In 1,4 M Salpetersäure bleibt dagegen der bei -100 mV(SCE) neben dem Uran auftretende TBP-peak unverändert, jedoch stört er wegen seiner Kleinheit kaum (Fig.3.1.). Auch durch Methanol wird der Diffusionsstrom des Urans etwas herabgesetzt, bleibt jedoch konstant, wenn die Methanolmenge 0,01 ml/10 ml Probelösung überschreitet.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Probelösungen bei Eichmessungen mit 0,25 ml Methanol versetzt. Dadurch wurden gut auswertbare Polarogramme erhalten, die im Bereich von 1,4 bis 3 M salpetersäure eine lineare Abhängigkeit des Diffusionsstroms von der Konzentration des Urans zeigten.

5. Einfluß von Eisen, Cer und Ascorbinsäure.

Den Uranproben wurden dann Fe^{3+} , Ce^{4+} und zu deren Reduktion Ascorbinsäure zugesetzt. Lage und Höhe des Uranpeaks wurden dadurch nicht beeinflusst. Die Ascorbinsäure reduziert hier auch die salpetrige Säure, sofern sie nicht vollständig als Methylnitrat entfernt wurde.

6. Einfluß des Ruthens.

Bei der Zugabe von Ruthen(IV)-nitrat wurden Polarogramme erhalten, die unerwarteterweise kein Ru^{4+} erkennen ließen. Es zeigte sich, daß auch Ruthen(IV)-nitrat allein in TBP-gesättigter - im Gegensatz zu TBP-freier-Salpetersäure keine Reduktion am Quecksilbertropfen erfährt. (Fig.5). Dieses Verhalten hat in der oben erwähnten Verminderung der Peakhöhe des Urans in Gegenwart von TBP eine gewisse Parallele. Dies ist besonders bemerkenswert, weil es für die andere untersuchte Ruthenverbindung, Ruthen-nitrasyl-nitrat, nicht zutrifft. Es ist aber gerade das Ruthen(IV)-nitrat,

das wegen der benachbarten Lage seines Halbwellenpotentials die Bestimmung des Urans am ehesten stören würde, wie es in Fig. 6 gezeigt ist. Ruthenverbindungen können aber auch mittelbar die polarographische Bestimmung des Urans stören, indem sie die Abscheidung des Wasserstoffs katalytisch beeinflussen. Lösungen, die mehr als 10^{-3} M an Ruthen waren, konnten deshalb nicht polarographiert werden. Von den untersuchten Verbindungen hat das Ruthen-nitrosylnitrat die stärkste Wirkung ($E_{1/2}(H_2) = -350$ mV(SCE)), während die Wasserstoffabscheidung in Gegenwart von Ruthen(IV)-nitrat erst bei einem um etwa 150 mV negativeren Potential stattfindet. Eigenartigerweise wird in einer Lösung, die beide Verbindungen enthält, die analytisch sehr unerwünschte Wirkung des Ruthen-nitrosylnitrats aufgehoben, d.h. sie verhält sich wie eine reine Ruthen(IV)-nitratlösung ($E_{1/2}(H_2) = -450$ mV(SCE)). Bei einem etwa 30fachen Überschuß an Ruthen-nitrosylnitrat fanden wir eine positive Verschiebung von nur 30 mV auf -420 mV(SCE). Durch Ascorbinsäure wird Ruthen(IV)-nitrat in der Kälte nur sehr langsam reduziert, so daß nach 10 Minuten, der ungefähren Dauer einer In-Line-Bestimmung, das Reaktionsprodukt noch kaum erkennbar ist. Wegen der abseitigen Lage ihres Halbwellenpotentials ist diese Reaktion ohne Bedeutung für die Bestimmung des Urans.

7. Einfluß der Säurekonzentration

Schließlich wurde auch der Einfluß der Säurekonzentration der Probelösung auf den Diffusionsstrom des Urans untersucht, um den Fehler abschätzen zu können, der durch Schwankungen der Betriebsbedingungen in die Bestimmung des Urans eingeführt wird. Er wurde bei einer Änderung der Säurekonzentration um 10 % zwischen 1,4 und 3,3 % gefunden (Fig. 7 und Tab. 3.).

8. Versuche an Modellösungen

Es wurde eine Lösung untersucht, die Uran, Ruthen, Cer und Eisen in Konzentrationen enthielt, wie sie in Tabelle 1 für den angenommenen Brennstoff angegeben sind. Figur 7 gibt das Derivativ-

polarogramm einer solchen Lösung wieder. Uran erscheint als sauber getrennte Spitze, die gut ausgewertet werden kann, wie durch Aufstellung von Eichgeraden nachgewiesen werden konnte (Tab.6 und Fig.3,9). Die relative Standardabweichung, aus 8 Bestimmungen ermittelt, betrug 2,15 %.

9. Experimentelles

Geräte.

Es wurde ein ORNL-Polarograph mit kontrolliertem Potential, Modell ORNL-1988 A, verwendet.

Reagenzien.

1,068 M Uranyl-nitratlösung, hergestellt aus Uranyl-nitrat-hexahydrat z.A., Merck.

0,01 M Ruthen(III)-chloridlösung

$1,66 \cdot 10^{-3}$ M und $1,66 \cdot 10^{-4}$ M Ruthen-nitrosylnitratlösung. Die Verbindung wurde nach J.S.Anderson et al. (9) dargestellt. Sie

bestand aus einem Gemisch von 5 % $\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$, 15 %

$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ und 80 % $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{OH}_2)_2$ (10). Die Bestimmungen wurden mit Hochspannungselektrophorese ausgeführt.

Allgemeine polarographische Bedingungen.

Es wurde eine vertikale Tropfelektrode mit einem Durchmesser von 0,07 mm benutzt. Die Tropfzeit betrug bei einer Quecksilberhöhe von 395 mm 3,2 s.

Die Temperatur der Meßlösung betrug 25,0 Grad C.

Alle Polarogramme wurden derivativ aufgenommen. Der Ableitung liegt dabei der jeweilige mittlere Diffusionsstrom zu Grunde. Die Potentialänderung mit der Zeit betrug im allgemeinen 100 mV/min. Nur zur Bestimmung der Halbwellenpotentiale wurde zur Vermeidung einer Verschiebung der Peaks 50 mV/min gewählt. Die aufgenommenen Polarogramme sind in den Figuren ohne Idealisierung wiedergegeben. Die Stromempfindlichkeit wurde immer so eingestellt, daß die Papierbreite weitgehend ausgenutzt wurde. Die in den Tabellen angegebenen Peakhöhen sind darum zum großen Teil umgerechnete Werte, deren Einheiten in den Diagrammen beliebig gewählt wurden. Die auf diese Weise gemessenen Halbwellenpotentiale sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tab.2. Halbwellenpotentiale, mV(SCE).

	Ru^{3+}	$(\text{RuNO})^{3+}$	Ru^{4+}	UO_2^{2+}	TBP
1,4 <u>M</u> HNO_3		+25		-180	
1,8 <u>M</u>				-171	
3,0 <u>M</u>	-820	+25	-306	-167	
1,4 <u>M</u> HNO_3 /TBP		+12	keine Red.	-185	-65
3,0 <u>M</u>		+28	keine Red.	-160	

Die TBP-gesättigten Säuren wurden durch Äquilibrierung mit einer sehr kleinen Menge TBP/Dodekan hergestellt, um eine Veränderung der Säurekonzentration durch Extraktion zu vermeiden.

Tab.3. Abhängigkeit des Diffusionsstromes des Urans von der Säurekonzentration. $U = 5,34 \cdot 10^{-3}$ M.

<u>M</u> HNO_3	$h(\text{U})\text{mm}$	$(\Delta h/h)100$ (für $\text{H}^+ = 0,1$)
1,4	9,70	1,3
1,8	10,34	1,3
3,0	11,87	1,1

Der Wert h wurde für eine Änderung der Azidität um jeweils 0,1 M aus der Figur 9 abgelesen.

Tab.4. Einfluß von Methanol auf das Halbwellenpotential und den Diffusionsstrom des Urans.
 $U = 5,34 \cdot 10^{-3} \underline{M}$.

Methanol, Vol.%	h(U) mm	$E_{1/2}$ mV(SCE)
0	100	-171
0,1	100,4	-164
2,5	106,8	-160

Aufstellung einer Eichgeraden.

Es wurden zwei voneinander unabhängige Versuchsreihen mit Lösungen nachstehender Zusammensetzung gemessen.

Ru^{4+}	$8 \cdot 10^{-5} \underline{M}$	$(RuNO)^{3+}$	$2,5 \cdot 10^{-4} \underline{M}$
Fe^{3+}	$3,5 \cdot 10^{-2} \underline{M}$		
HNO_3 (TBP ges.)	$1,4 \underline{M}$		
Methanol	0,25 ml/10 ml		
Ascorbinsäure	100 mg/10 ml		
UO_2^{2+}	$0,267, 0,534, 0,801, 1,068 \cdot 10^{-3} \underline{M}$		

Tab.5. Abhängigkeit des Diffusionsstroms von der Konzentration des Urans.

$\underline{M} U \cdot 10^{-3}$	h(U) mm, Vers.1	h(U) mm, Vers.2
0,267	20,5	21,0
0,534	50,0	49,0
0,801	73,3	76,5
1,068	104,0	105,5

Standardabweichung 2,15 %. Die Eichgerade ist in Fig. 9 wiedergegeben.

Zusammenfassung.

Für die Entwicklung einer derivativpolarographischen In-Line-Analyse des Urans in Purex-Lösungen wurden die störenden Einflüsse des Tributylphosphats und des Ruthens untersucht. Die Halbwellenpotentiale des Ruthennitrosylnitrats, des Ruthen(IV)-nitrats und des Ruthen(III)-chlorids wurden in 1,4 und 3,0 M Salpetersäure in Abwesenheit und in Gegenwart von TBP bestimmt. Der Diffusionsstrom des Urans zeigt auch in Gegenwart von Ruthen und TBP eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Die Standardabweichung, berechnet aus 8 Bestimmungen, betrug 2,2 %.

Literatur.

1. H.W. Bertram, M.W. Lerner, G.J. Petric, E.S. Roszkowski, c.J. Rodden, *Analytic.Chem.* 30, 354-359 (1958).
2. G.J. Alkire, K. Koyama, K.J. Hahn, C.E. Michelson, *Analytic.Chem.* 30, 1912-1915 (1958).
3. R.C. Probst, DP-572 (1961).
4. A.Duncan, A. Naylor, B.F. Warner, *Solvent Extraktion Chemistry of Metals. Proc. of The Intern.Conf.sponsored by the UKEA*, 27.-30.Sept.1965.
McMillan, London, Melbourne, Toronto.
5. P.G.M. Brown, J.M. Fletcher, C.J. Hardy, J. Kennedy, D. Scargill, A.G. Wain, J.L. Woodhead, 2. Genfer Konferenz, 17, 118 (1958).
6. D. Scargill, C.E. Lyon, N.R. Large, J.M. Fletcher, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27, 161 (1965).
7. R.B. Simpson, R.L. Evans, H.A. Saroff, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 1438-1440 (1955).
8. L.W. Niedrach, A.D. Tevebaugh, *J.Am.Chem.Soc.*, 73, 2835-2837 (1951).
9. J.S. Anderson, J.D.M. McConnell, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 1, 371-377 (1955).
10. R. Sperfeld, *Priv.Mitt.* 1968.

Tabelle 1

1 Element	2 Menge g/kg U	3 Waste-Konzentration Mol/l
Rb	2,1 10 ⁻⁸	6,1 10 ⁻¹¹
Sr	4,5 10 ⁻³	1,3 10 ⁻⁵
Y	1,7 10 ⁻⁴	4,7 10 ⁻⁷
Zr	1,6 10 ⁻²	4,3 10 ⁻⁵
Nb	1,1 10 ⁻²	2,9 10 ⁻⁵
Ru	1,4 10 ⁻²	3,4 10 ⁻⁵
Ag	6,0 10 ⁻⁵	1,4 10 ⁻⁷
Sn	1,6 10 ⁻⁵	3,3 10 ⁻⁸
Sb	1,7 10 ⁻³	3,4 10 ⁻⁶
Te	8,9 10 ⁻⁵	1,7 10 ⁻⁷
Cs	7,1 10 ⁻¹	1,3 10 ⁻³
Ba	4,3 10 ⁻⁶	7,8 10 ⁻⁹
Ce	2,2 10 ⁻¹	3,9 10 ⁻⁴
Pr	7,3 10 ⁻⁵	1,3 10 ⁻⁷
Pm	2,9 10 ⁻¹	4,9 10 ⁻⁴
Sm	4,7 10 ⁻³	7,8 10 ⁻⁶
Tb	6,0 10 ⁻⁷	9,4 10 ⁻¹⁰
Eu	4,8 10 ⁻²	7,8 10 ⁻⁵
La	2,2 10 ⁻⁷	3,9 10 ⁻¹⁰
Kr	2,0 10 ⁻²	-----
J	1,7 10 ⁻⁸	3,3 10 ⁻¹¹
Xe	4,6 10 ⁻⁹	-----
U	-----	3,3 10 ⁻⁴
Pu	-----	2,8 10 ⁻⁸

Abb. 2

U-Polarogramme,

HNO₃ ges.m. TBP/Dodecan

2.1 [U] = 0,534 M · 10⁻³

[H⁺] = 3 M TBP ges.

2.2 [H⁺] = 3 M TBP ges.

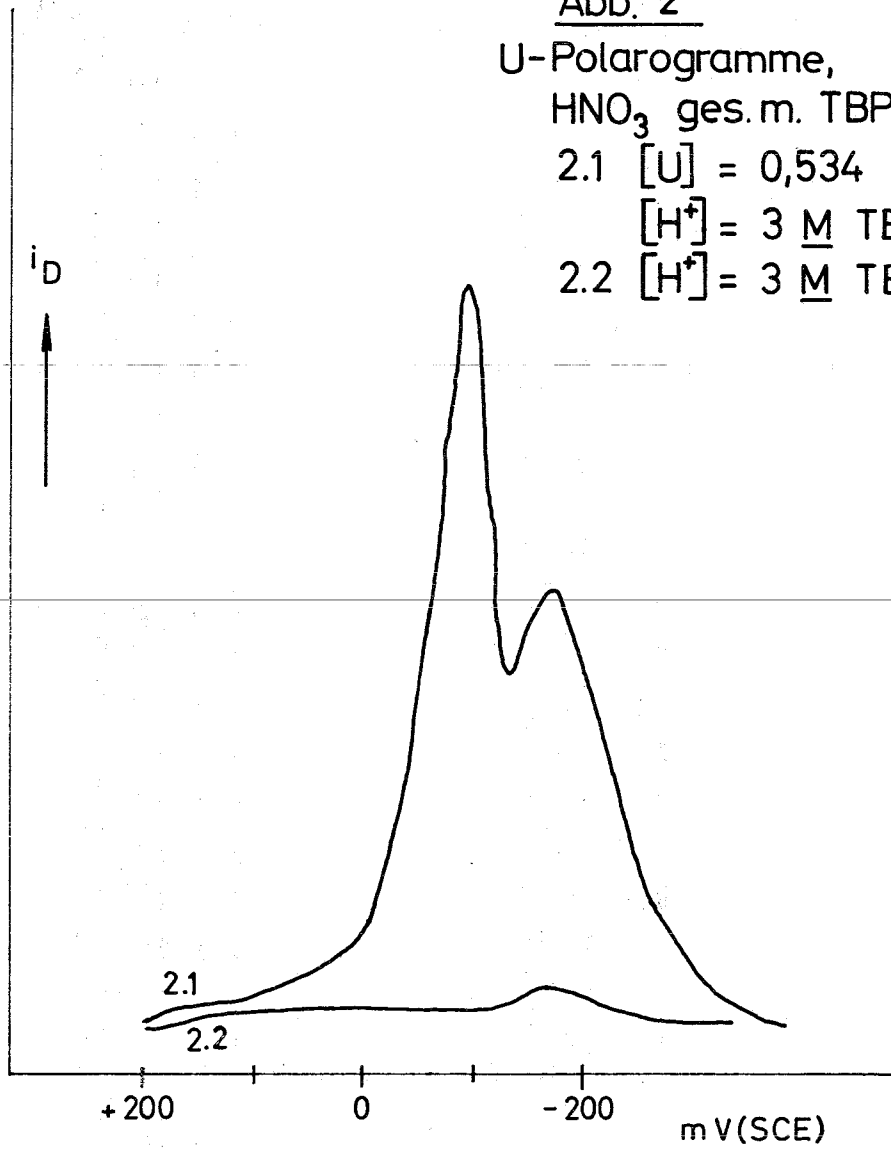


Abb. 3

- 3.1 $[U] = 0,534 \cdot 10^{-3} M$
 $[H^+] = 1,4 M$ TBP/Dodecan ges.
Methanol = 2,5 Vol. %
- 3.2 $[H^+] = 1,4 M$ TBP/Dodecan ges.

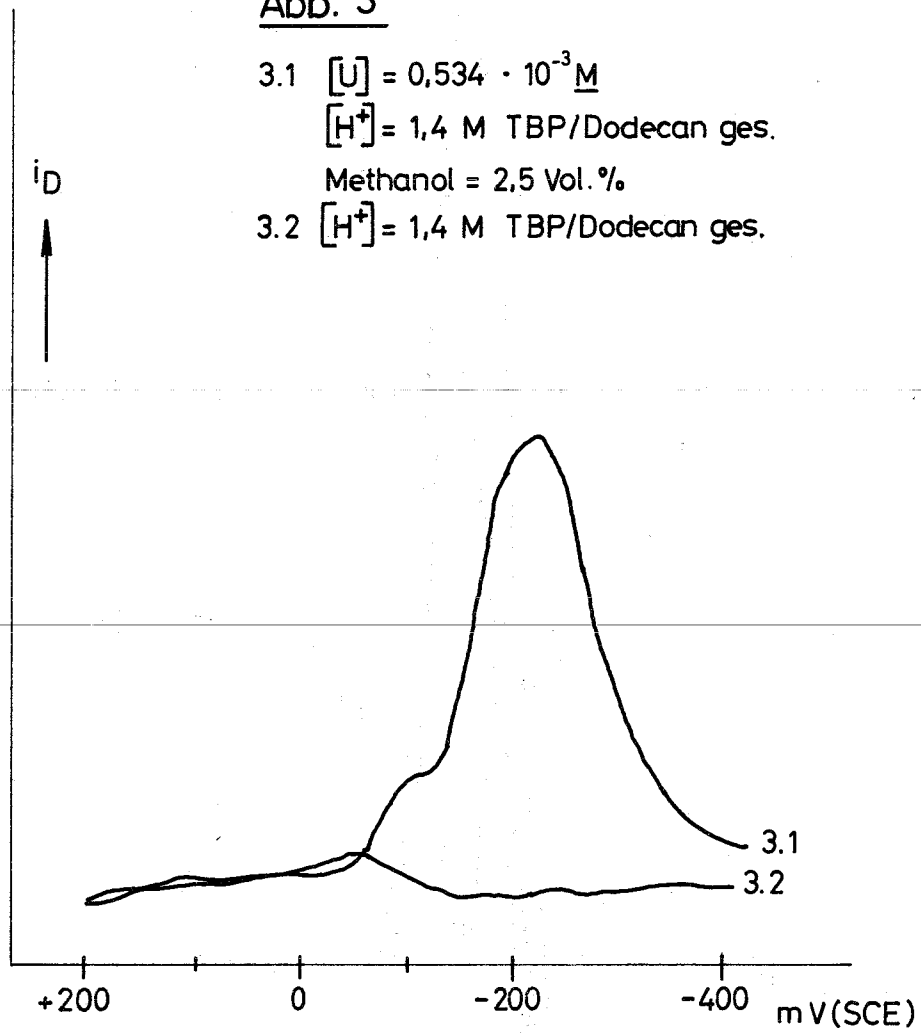


Abb. 4 Uranpolarogramme. Abhängigkeit von TBP und Methanol.

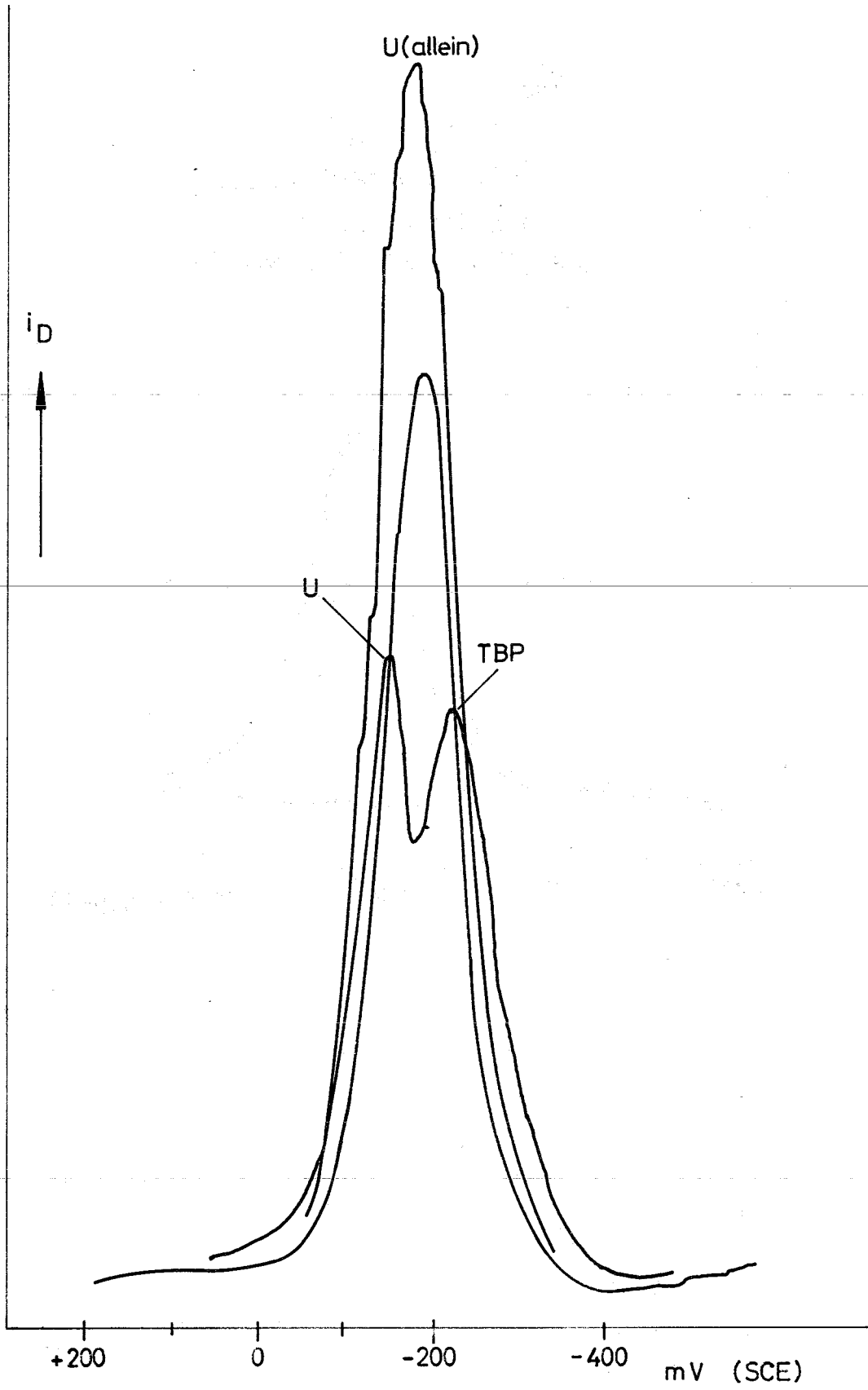


Abb. 5 Ru⁴⁺ - Polarogramme.

5.1 [Ru(NO₃)₄] = 4 · 10⁻⁴ M, [HNO₃] = 1,4 M, Kein TBP

5.2 —" — = 3,2 · 10⁻⁴ M, —" — = 1,4 M, gesättigt mit TBP

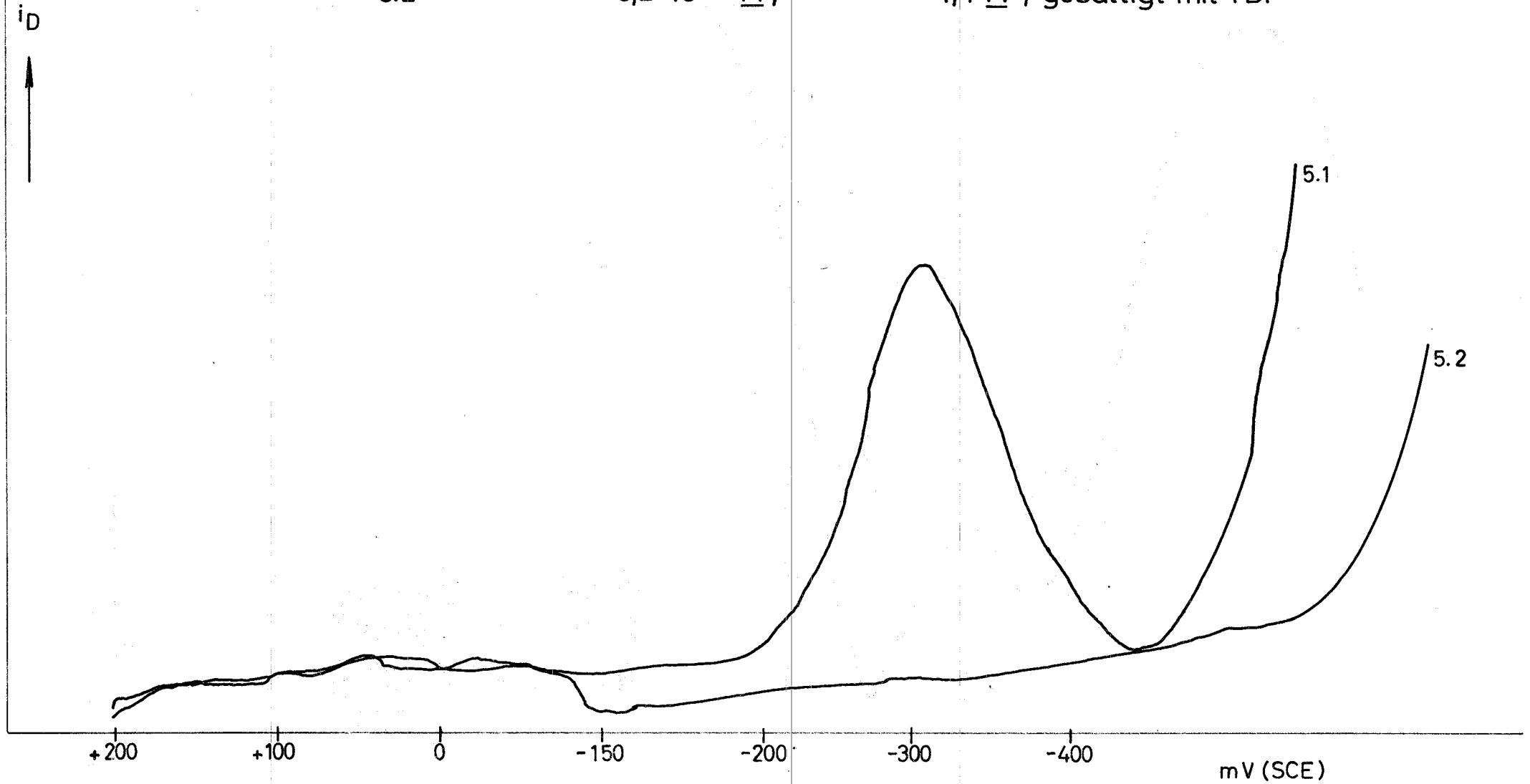


Abb. 6

$$[\text{Ru}(\text{NO}_3)_4] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HNO}_3] = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 2,7 \text{ M}$$

i_D

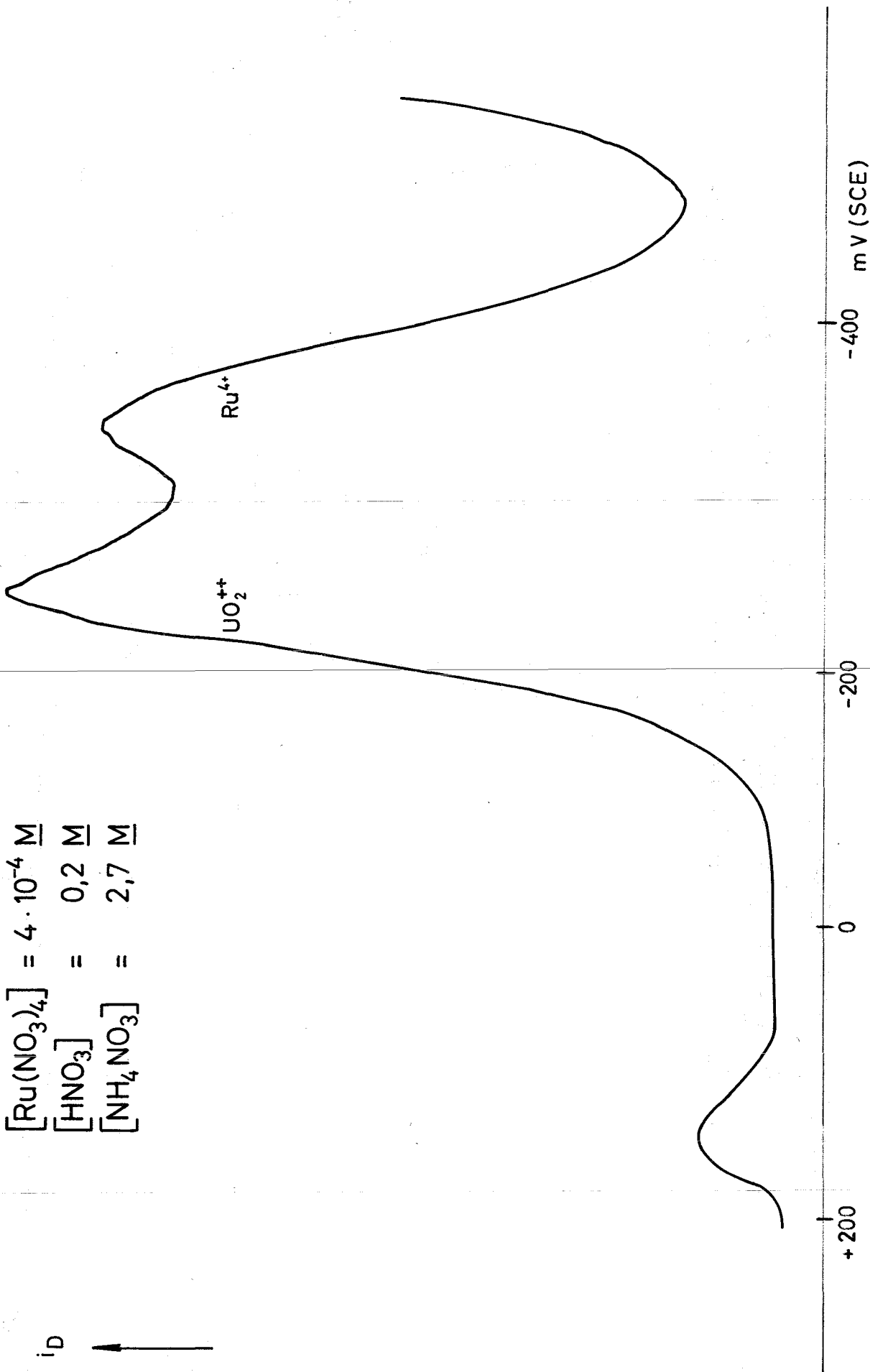


Abb. 7

Abhängigkeit d. Diffusionsstroms des
Urans von der Säure-Konzentration.

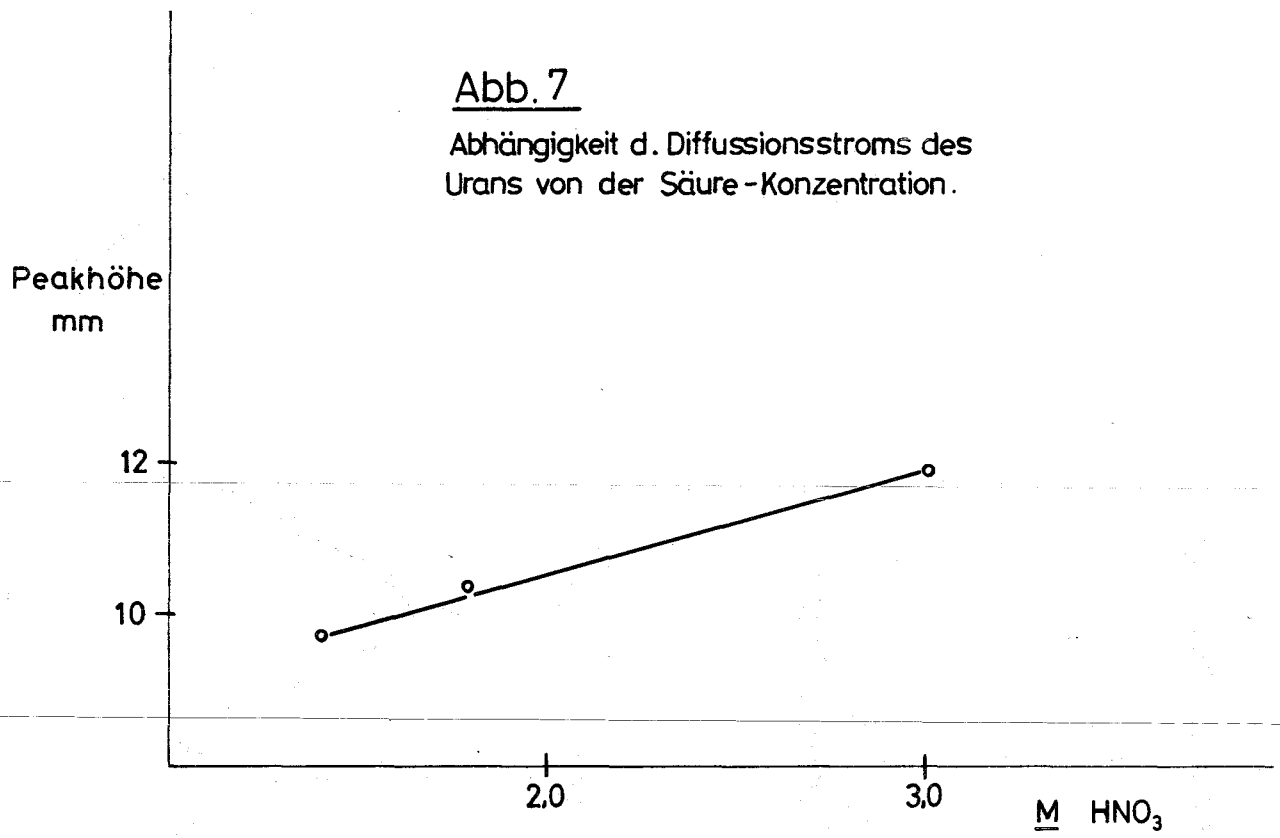


Abb. 8

Polarogramm einer Modellprozeßlösung.

$[U] 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$[Ru^{4+}] 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$[Ru^{3+}] 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$[Fe^{3+}] 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Methanol 0,25 ml

Ascorbinsäure $\sim 100 \text{ mg}$

HNO_3 1,4 M ges. m. 20 % TBP / Dodecan

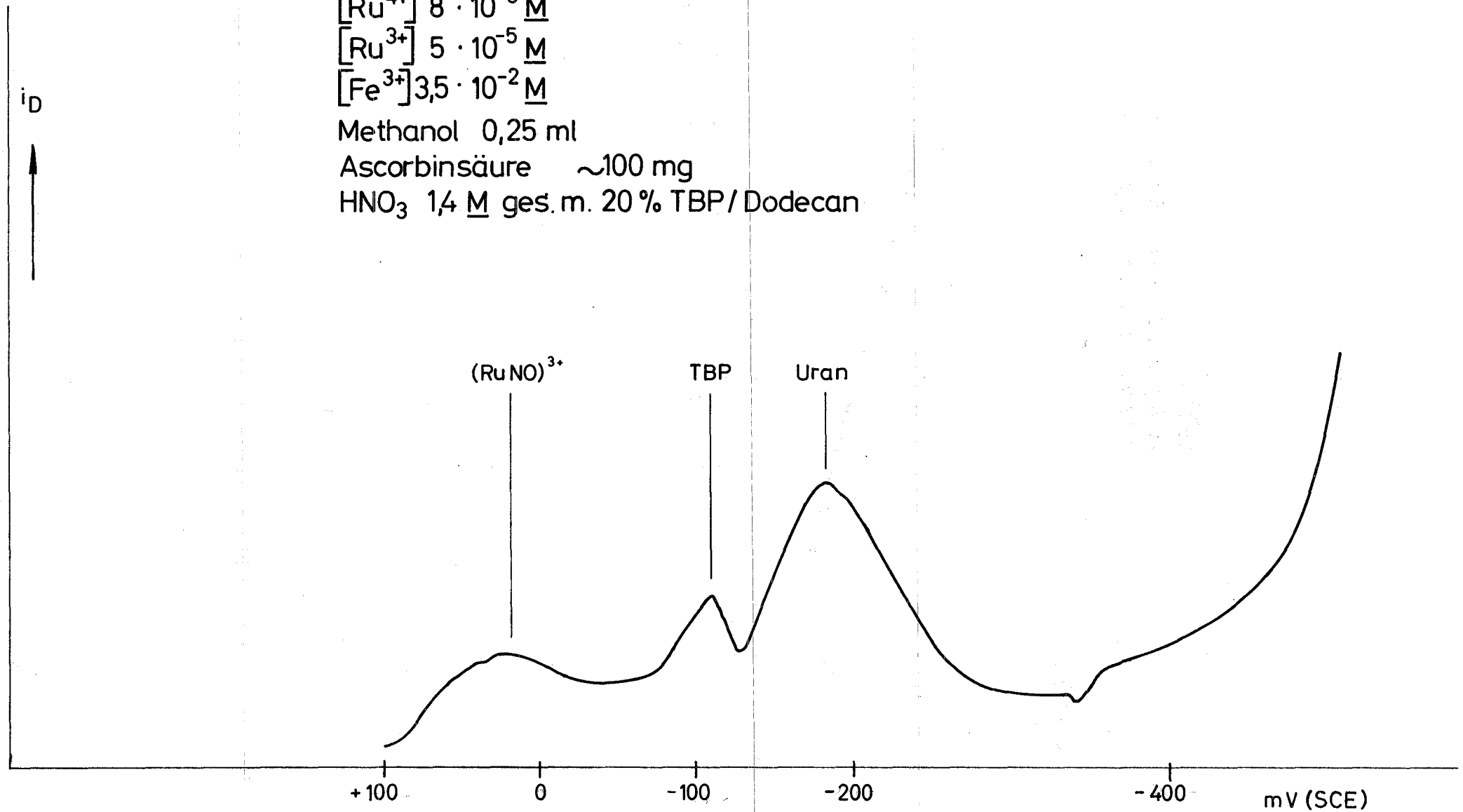


Abb. 9

U = Eichgerade

$[(\text{RuNO})^{3+}]$ $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$[\text{Ru}^{4+}]$ $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$[\text{Fe}^{3+}]$ $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

HNO_3 $1,4 \text{ M}$ ges. m. 20% TBP/Dodec.

Methanol $0,25 \text{ ml}$

Ascorbinsäure $\sim 100 \text{ mg}$

+ ohne $(\text{RuNO})^{3+}$

