

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

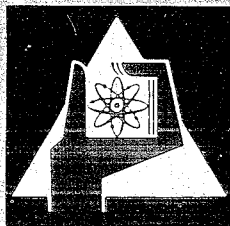
Juli 1970

KFK 1144

Institut für Heiße Chemie

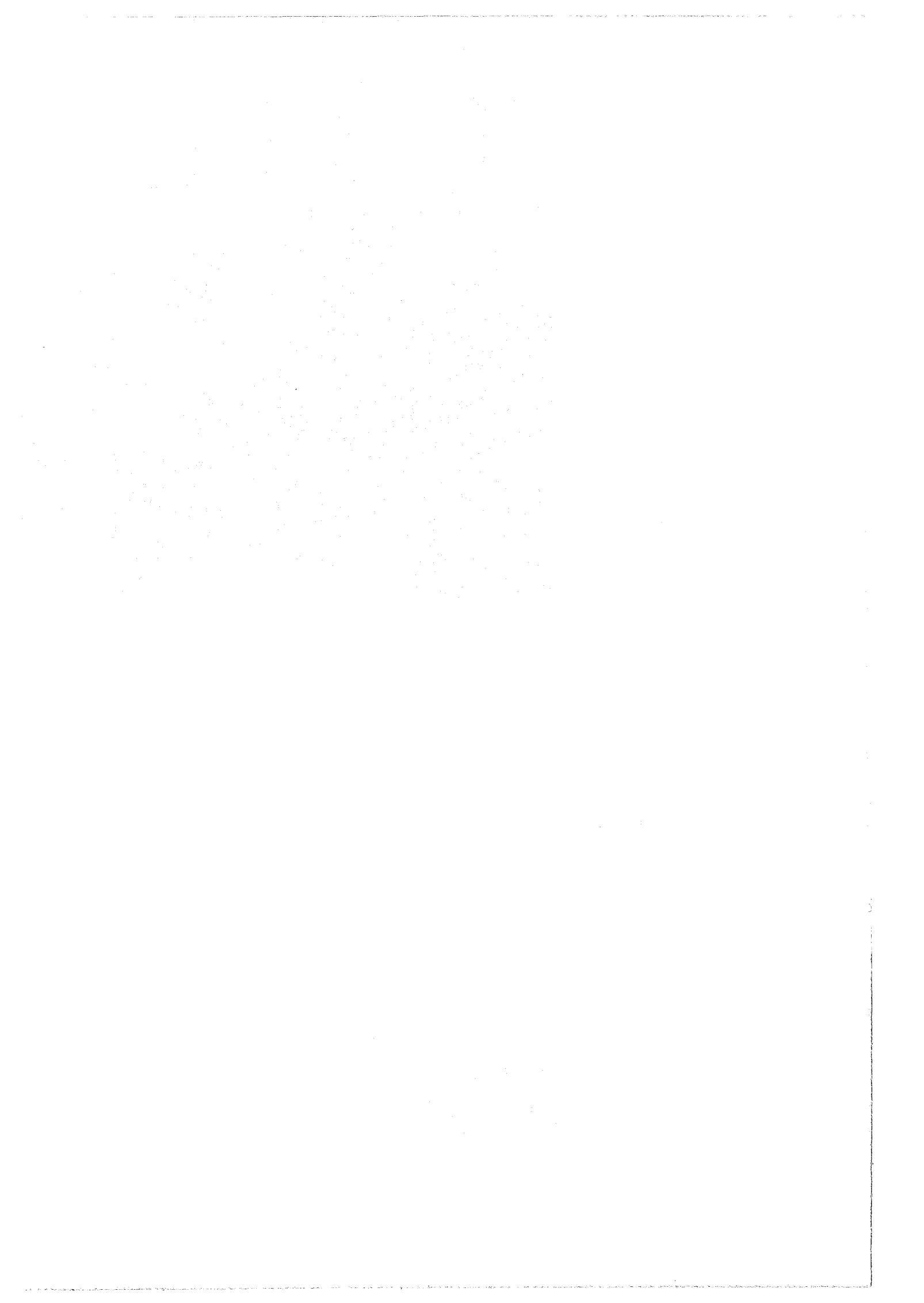
In-Line-Polarographie zur Uranbestimmung in Prozeßabfall-Lösungen

G. Baumgärtel, D. Thiele, S. Radek



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1970

KFK-1144

Institut für Heiße Chemie

In-Line-Polarographie zur Uranbestimmung
in Prozeßabfall-Lösungen

G. Baumgärtel, D. Thiele u. S. Radek

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

1. Einleitung

Um Purex-Prozeß-Verluste an Uran zu vermeiden, ist es wichtig, den Urangehalt in der ablaufenden wässrigen Phase der HA-Batterie (1. hochaktiver Extraktor) laufend zu kontrollieren. Wegen der hohen Radioaktivität der Lösung sind die sonst allgemein angewandten Verfahren zur Uranbestimmung (Röntgenfluoreszenz, Spektralphotometrie, γ -Absorptiometrie etc.) nicht brauchbar. Zweckmäßig erschien in diesem Falle die polarographische Bestimmung des Urans, wie sie u.a. von Probst¹⁾ vorgeschlagen wurde.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode für das vorliegende Problem zu prüfen, wurden in einer früheren Arbeit²⁾ die möglichen Störungen durch Spalt- und Korrosionsprodukte sowie durch TBP untersucht. Dabei zeigte sich, daß besonders die Ionen Ce^{4+} , Fe^{3+} und Pu^{4+} die Uranbestimmung stören, da sie bei positiveren Potentialen als dem des Urans reduziert werden. Durch Zugabe von Ascorbinsäure werden diese Ionen jedoch in polarographisch inaktive Stufen überführt und fallen somit als Störfaktor fort. Zur Zerstörung des stets vorhandenen Nitrits wird außerdem Methanol zugegeben.

Eine automatisch ablaufende Polarographie muß daher außer einer genauen Dosierung der Prozeßlösung auch eine Zugabe von Zusatzlösungen berücksichtigen. Weiterhin muß die Apparatur ein hohes Maß an Betriebssicherheit aufweisen, da eine häufige Wartung des mit hochaktiver Lösung beschickten Gerätes nicht zu vertreten ist.

Unter Berücksichtigung dieser Forderungen wurde eine Apparatur entwickelt, die es erlaubt, den Urangehalt im HAW (Hochaktiver Waste) des PUREX-Prozesses automatisch zu bestimmen. Das Gerät kann dabei direkt in eine by-pass-Leitung des HAW-Stromes eingebaut werden.

2. Beschreibung des In-Line-Polarographen

Die In-Line-Apparatur setzt sich aus drei voneinander getrennten Teilen zusammen:

- a) dem eigentlichen In-Line-Gerät, durch das die Prozeßlösung läuft und das die Dosiervorrichtung und das Meßgefäß enthält,
- b) dem Steuerteil für den Ablauf des Meßzyklusses und
- c) dem elektronischen Teil für die Polarographie.

2.a Das In-Line-Gerät

Das in den By-pass des Prozeßstromes einzubauende Gerät besteht im wesentlichen aus den vier Gefäßen A, B, C und D (vgl. Abb. 1). Im Gefäß A wird die Dosierung der Prozeßlösung vorgenommen. Es enthält einen Überlaufbehälter mit einem Volumen von 10,5 ml. Die Zusatzlösung wird über das Gefäß D zudosiert, das zur Entlüftung eine Kapillare enthält. Das Meßvolumen von D beträgt 2,4 ml. Das Gefäß B dient der Mischung der Prozeßlösung und der Zusatzlösung. Gleichzeitig wird in B durch Einperlen von N_2 der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff entfernt. Gefäß C ist das eigentliche Polarographiegefäß. Es ist mit einer Kalomel-

elektrode, einer Hg-Tropfelektrode und einer Platin-
elektrode versehen. Die Hg-Tropfelektrode ist als Hammer-
elektrode ausgebildet, um eine erzwungene Tropfenfolge
zu erreichen; auf diese Weise ist die Tropfelektrode we-
sentlich weniger stör anfällig, als es bei einer auf
Schwerkraft beruhenden Tropfelektrode der Fall ist. Über-
schüssiges Quecksilber gelangt über einen Siphon-Ausfluß
in den Hg-Abfall-Behälter. Die einzelnen Gefäße sind gegen-
einander durch Magnetventile abgesperrt. Die Magnetventile
und die Behälter befinden sich in einem abgedichteten Be-
hälter mit den Ausmaßen 43 x 15 x 60 cm. Auf dem Boden des
Behälters befindet sich ein Feuchtefühler, der bei Ansprechen
die weitere Zufuhr von Flüssigkeiten automatisch abstellt.
Die außerhalb des Behälters angebrachten Vorratsgefäße für
die Zusatzlösung (Ascorbinsäure) und das Hg sind mit Niveau-
anzeigern ausgerüstet, die bei Unterschreiten eines bestimm-
ten Flüssigkeitsspiegels ein Warnsignal auslösen. Das Gefäß
für den Hg-Waste ist ebenfalls mit einer Niveauüberwachung
versehen. Sämtliche flüssigkeitsführenden Leitungen sind über
Flanschverschlüsse oder Schlaucholiven nach außen geführt.
Die elektrischen Leitungen werden über einen Amphenolstecker
mit einem 36adrigen Kabel zum Steuerteil geführt.

2.b Steuerteil

Der Ablauf eines Meßzyklusses geschieht folgendermaßen:

Über eine Pumpe (oder Airlift) wird die Prozeßflüssigkeit
in das Dosiergefäß A gefördert. Die Pumpzeit ist so bemessen,
daß mehr Prozeßlösung in das Gefäß A gefördert wird, als für
die Messung benötigt wird. Überschüssige Lösung fließt über
den unteren Teil von Gefäß A wieder in den Wastestrom zurück.

Über das Ventil 2 gelangt gleichzeitig die Zusatzlösung in das Gefäß D. Über das Magnetventil 1 wird dann die abgemessene Prozeßlösung in das Gefäß B überführt. Gleichzeitig wird über das Magnetventil 3 aus D methanolhaltige Ascorbinsäurelösung zugegeben. Öffnen des Magnetventils 4 gibt den Stickstoffstrom frei. Anschließend wird über das Magnetventil 5 die vorbereitete Lösung in die Polarographiezelle C gebracht und die Uranbestimmung durchgeführt. Die Lösung läuft dann über das Ventil 6 in den Wastestrom zurück, und der Zyklus beginnt von neuem.

Der Ablauf des Zyklus wird über ein Laufschaftwerk gesteuert. Dieses besitzt 10 Doppelnockenscheiben und hat eine Umlaufzeit von 10 min. Das Laufschaftwerk steuert die 6 Magnetventile, eine Pumpe, Start-Stop der Messung, Start-Stop des Schreibervorschubes und das Ausschneiden eines Bereiches des Analogsignales. Der Antrieb des Hauptschaltwerkes erfolgt über einen Synchronmotor. Den zeitlichen Ablauf eines Zyklus zeigt die Abb. 2. Durch Änderung der Doppelnockenscheiben kann der zeitliche Ablauf in weiten Grenzen variiert werden.

2.b.1. Aufbau der Schaltung des Steuerteiles

Das Blockschaltbild des Steuerteiles zeigt die Abb. 3; über den Hauptschutz B wird die Stromversorgung des gesamten Steuerteiles in Betrieb genommen. Schalter S 10 betätigt in Stellung "Automat" das Relais S und startet den Synchronmotor des Programmschaltwerkes mit den Nocken-Schaltern S1 bis S9. S1 bis S7 schalten die Pumpe und die sechs Magnetventile. Diese können über die Schalter S15 bis S21 auch einzeln betätigt werden, wenn der Schalter S10 in Stellung "von Hand" steht. Dieses ist besonders zweckmäßig, wenn Waschlösungen oder Eichlösungen durch das in-line-Gerät geschickt werden sollen.

Der Schalter S8 betätigt das Relais D, das Start und Stop des Papiervorschubes vom Schreiber und Beginn und Ende des Potentialablaufes eines Polarogrammes bewirkt. Über den Schalter S9 wird das Relais E gesteuert, das einen Ausschnitt des Analogsignales dem Schreiber übergibt. Die Relais D und E werden mit Gleichstrom erregt, um Einstreuungen von Wechselspannung auf die Meßleitung zu vermeiden.

An das Relais A ist ein Feuchtefühler angeschlossen, der mehrere parallel-geschaltete Elektrodenpaare besitzt. Bei Feuchtigkeitseinwirkung auf diese Elektrodenpaare spricht das Relais an und schaltet über den Hauptschütz B das gesamte Steuerteil aus.

Die Niveauüberwachung des Hg-Vorratsgefäßes wird mit einer Lichtschranke durchgeführt. Fällt das Hg unter ein bestimmtes Niveau, so fällt das Relais H ab und Schalter h öffnet. Damit wird wiederum der Hauptschutz B unterbrochen und die Anlage außer Betrieb gesetzt.

Die Niveauüberwachung des Ascorbinsäurevorrates und des Hg-Wastebehälters erfolgt über Elektrodenpaare, die mit den sogenannten Elektrodenrelais F und G verbunden sind. Niveauüberschreitung bzw. = unterschreitung werden hier nur durch Signallampen angezeigt.

Als Taktgeber für den Hammer der Hg-Tropfelektrode wird der "Drop-Life-Timer" der Fa. Radiometer verwendet. Er gestattet die Einstellung einer Taktzeit von 0,1 bis 10 sec.

Den Schaltplan des Steuerteiles gibt die Abb. 4 wieder; die zugehörige Stückliste ist aus Tab. 1 zu ersehen.

2.c Die Meßelektronik (Polarograph)

Als Meßelektronik läßt sich jeder handelsübliche Polarograph verwenden, vorausgesetzt er gestattet die Aufnahme von derivativen Polarogrammen. Wir verwenden einen ORNL-Polarographen Modell ORNL-1988 A.

3. Experimentelle Ergebnisse

Als Zusatzlösung wurde eine Mischung aus gesättigter wässriger Ascorbinsäurelösung und Methanol im Verhältnis 1 : 1 verwendet.

Durch das Mischgefäß B perlte ein N_2 -Strom von ca. 20 l/h. Die Hg-Tropfenfolge betrug 1 Tropfen pro 0.5 sec bei einer Hg-Niveauhöhe von 60 ± 5 cm.

Die Uraneichlösungen wurden aus $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ p.A. und konz. HNO_3 p.A. hergestellt. Bei den Versuchen mit TBP wurde den Eichlösungen jeweils $0,3 \text{ cm}^3$ TBP p.A./l zugegeben.

a) Abhängigkeit der Höhe des Diffusionsstromes von der Urankonzentration

Für die Auswertung der Polarogramme sollte das Maximum des Diffusionsstromes i_D über der Schreibernulllinie ein Maß für die Urankonzentration der Prozeßlösung sein.

Es wurden daher für verschiedene Urankonzentrationen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} Mol U/l für eine konst. HNO_3 -Konzentration von 1,4 Mol/l die maximalen Diffusionsstromhöhen ermittelt. Das Ergebnis zeigt die Abb. 5, in der Skalenteile als Funktion des Diffusionsstromes über der Urankonzentration aufgetragen sind. Es ergibt sich im untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit

des Diffusionsstromes von der Urankonzentration. Die Gerade geht nicht durch den Nullpunkt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Schreibernulllinie oberhalb des Grundstromes der Zellenspannung liegt. (Eine Maßnahme, die verhindert, daß der Grundstrom außerhalb des Meßbereiches des Schreibers liegt). Das Maximum des Diffusionsstromes, und damit das Halbwellenpotential des Urans, liegt bei -250 mV gegen SCE.

b) Einfluß der Säurekonzentration auf die Höhe des Diffusionsstromes

Für Säurekonzentrationen von 1 mol/l und 2 mol/l bei verschiedenen Urankonzentrationen wurden die Höhen des Diffusionsstromes ermittelt. Dabei ergab sich die bereits in ²⁾ gefundene Abhängigkeit. Die Meßwerte sind ebenfalls in Abb. 5 eingetragen. Bezogen auf Uran bei einer Säurestärke von 1,4 Mol/l beträgt der durch Säureschwankung hervorgerufene Fehler im untersuchten Konzentrations-Bereich maximal $\pm 7\%$.

c) Einfluß von TBP auf die Höhe des Diffusionsstromes

Enthält die Prozeßlösung TBP, so wird der Diffusionsstrom erniedrigt¹⁾²⁾. Der Erniedrigungsfaktor ist für TBP-Konzentration $3,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l unabhängig vom TBP-Gehalt ¹⁾. Bei Purex-Prozeßlösungen hat man es mit TBP-gesättigten Lösungen zu tun, so daß man stets im Bereich $> 3,7 \cdot 10^{-4}$ Mol TBP/l liegt. Für diese Bedingung ergibt sich für verschiedene Urankonzentrationen und einem HNO_3 -Gehalt von 1,4 Mol/l die in Abb. 6 gezeigte Eichgerade. Hieraus und aus Abb. 5 ergibt sich der Erniedrigungsfaktor zu

$$\frac{\text{Uranlösung mit TBP}}{\text{Uranlösung ohne TBP}} = 0,46$$

Bei einer Säurekonzentration von $1,4 \text{ Mol/l}$ wird der Uranpeak bei Gegenwart von Uran etwas zu positiverem Potential hin verschoben und erscheint bei -240 mV gegen SCE.

Daneben tritt bei -150 mV gegen SCE ein mehr oder weniger stark ausgeprägter TBP-Peak auf, der sich mit zunehmender Säurekonzentration zu negativen Potentialen hin verschiebt, ohne die Lage des Halbwellenpotentials von Uran zu beeinflussen.

Der TBP-Peak kann in einigen Fällen störend sein (z.B. bei der Auswertung der Polarogramme durch einen Rechner). In diesem Falle wird die Prozeßlösung einer TBP-Wäsche mit Dodekan unterworfen. Man erhält dann Polarogramme, die denen ohne TBP-Gehalt entsprechen. Die Abb. 7 zeigt die drei Polarogramme: ohne TBP, mit TBP und nach TBP-Wäsche.

d) Dauerversuche

Um die Brauchbarkeit der In-line-Polarographie im Dauerbetrieb zu testen, wurde die Apparatur für ca. 300 Stunden ununterbrochen in Betrieb gehalten. Dabei zeigte sich, daß einige der Magnetventile beim Betrieb mit Wechselstrom infolge Schwingungserregung durch den Wechselstrom undicht wurden. Bei Verwendung von Gleichstrom trat diese Störung nicht mehr auf. Mit einer Modellprozeßlösung, die 10^{-3} M an Uran und $1,4 \text{ M}$ an HNO_3 war und ca. $10^{-2} \text{ Mol Fe}^{3+} / \text{l}$, $10^{-2} \text{ Mol Ce}^{4+} / \text{l}$ und $10^{-4} \text{ Mol Ruthennitrosylnitrat} / \text{l}$ ¹⁾ enthielt, wurde für die Höhe des Uranpeaks eine relative Standardabweichung von $\pm 2,2 \%$ gefunden.

Nach einer Konzentrationsänderung der Prozeßlösung zeigt das Polarogramm nicht sofort den richtigen Uranwert an. Dies ist auf Verdünnungseffekte zurückzuführen, die durch das "Hold-up-Volumen" im Rohrleitungssystem verursacht werden. Die Abb. 8 zeigt einen Extremfall, wo, von 1,4 M HNO_3 ausgehend, die Apparatur mit 10^{-3} M Uranlösung beschickt wird. Die richtige Urankonzentration wird auf dem Polarogramm erst nach dem 3. Durchgang angezeigt. Für die Praxis ist diese Verzögerung ohne Bedeutung, da bei einem Konzentrationsanstieg die verhältnismäßig kurze Zeitspanne bis zur 3. Messung nur mit geringen Uranverlusten verbunden ist.

4. Zusammenfassung

Für die Bestimmung von Uran im HAW des PUREX-Prozesses wurde eine In-Line-Polarographie entwickelt. Sie gestattet es, im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} Mol U/l und 1.0 bis 2.0 Mol HNO_3 /l die Urankonzentration mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 10\%$ zu ermitteln.

Störungen durch Fremdionen werden durch automatische Zudosierung einer Zusatzlösung beseitigt. Unerwünschtes, in der wässrigen Phase enthaltenes TBP kann durch eine vorausgehende Dodecan-Wäsche der Prozeßlösung entfernt werden. Mit einer inaktiven Modellprozeßlösung arbeitete das Gerät in einem 14tägigen Dauerbetrieb einwandfrei.

A n e r k e n n u n g

Die Durchführung der Eichmessungen verdanken wir den Herren E. Kuhn und D. Pommerenke.

LITERATUR

1. R.C. Probst: "In-Line-Polarography of Uranium in Process Waste", DP 592 (1961)
2. D. Thiele und G. Baumgärtel: "Polarographische Untersuchungen zur automatischen Bestimmung des Urans in Kernbrennstofflösungen" KFK 869 (1969)

Bauteilliste-Steuerteil

Teil Nr.	Anzahl	Benennung/Typ/Hersteller	Bezeichnung in der Schaltung
1	1	Schalterschütz 1,7 kW	Schütz B
2	1	Programmschaltwerk P 323 a 480, Synchron- motor (1 Umlauf + 10min) Fa. Dold & Söhne KG Furtwangen	
3	1	Lichtschanke ML2 Photo- zelle	
4	1	Elektrodenrelais TRO03/7 Fa. ILSO-Lechner & Sohn Karlsruhe, H38 Fa. Visolux	Relais F
5	1	Fa. ILSO-Lechner & Sohn Karlsruhe	Relais G
6	1	DROP-LIFE-TIMER DLT1 Elektrode E65 Fa. Radio- meter	
7	1	Stabilisiertes Netzteil LEM S12/0, 12V/1A GfK	
8	1	Kammrelais 12V Siemens	Relais A
9	1	Kammrelais 12V Siemens	Relais E
10	1	Kammrelais 12V Siemens	Relais D
11	1	Elesta Rundrelais 220 V 50 Hz 2A	Relais C
12	1	Einphasenbrücke INDEG VS447	
13	1	Bauteile zu Feuchtefühler HCH-GfK 0,5 W 10 k Ω	R ₁

Fortsetzung:

Teil Nr.	Anzahl	Benennung/Typ/Hersteller	Bezeichnung in der Schaltung
13	1	Bauteile zu Feuchtefühler HCH-GfK 0,5 W 10 k Ω	R ₂
	1	0,5 W 100 Ω	R ₃
	1	0,5 W 4,7 k Ω	R ₄
	1	35/40 V-ELKO 10, μ F	C ₁
	1	35/40 V-ELKO 25, μ F	C ₂
	1	Transistor AC 153VI	T ₁
	1	Thyristor 2N 3529	Th ₁
14	7	Taster (Schließer) 2A250V	S 15 bis S 21
15	2	Taster (Öffner) 2A250V	S 12 u. S 13
16	1	Umschalter 2A 250 V	S 10
17	2	Sicherung 2A 250	
18	12	Kontrolleuchte E10 220V Glimmlampe	
19	12	Elektrode für Feuchtefühler 0,2 mm Platindraht	

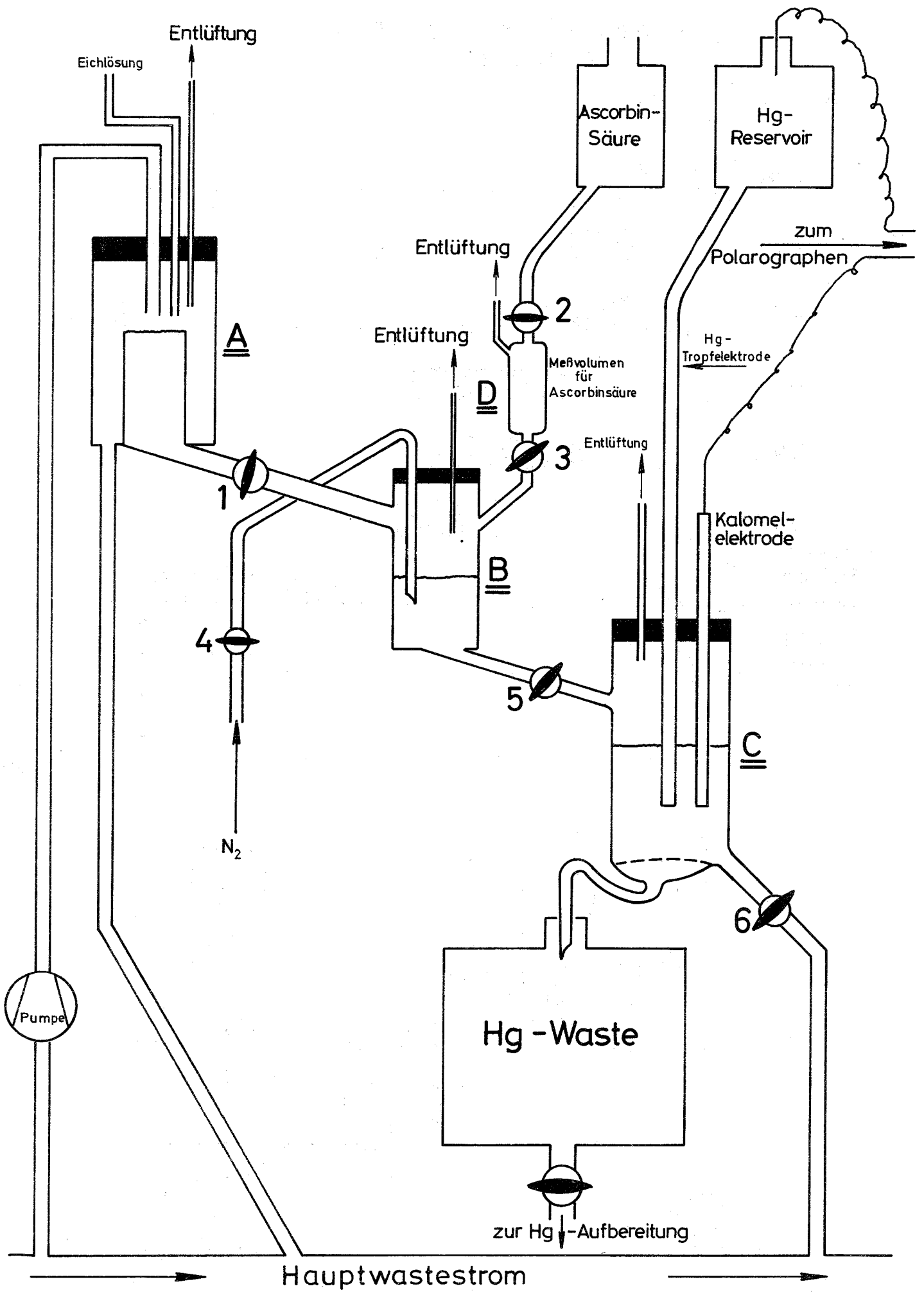


Abb.1: Fließschema für Kontinuierliche Polarographie

Abb.2 Zeitablauf der Programmsteuerung
 MV = Magnetventil

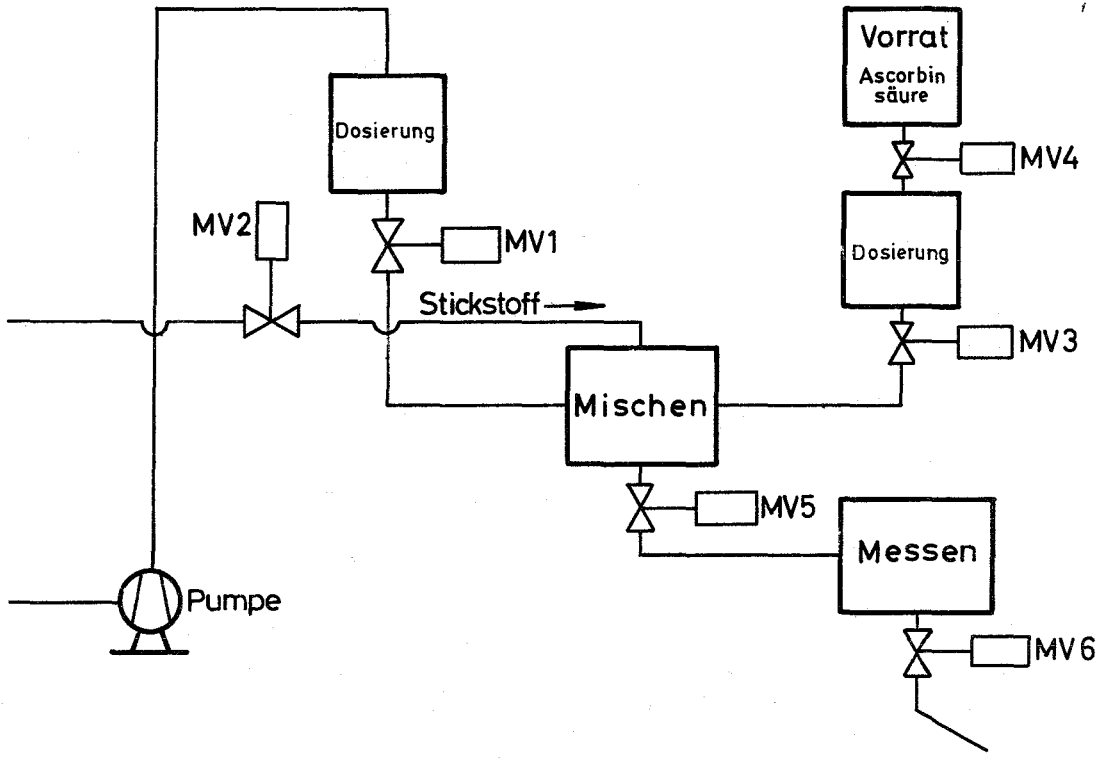
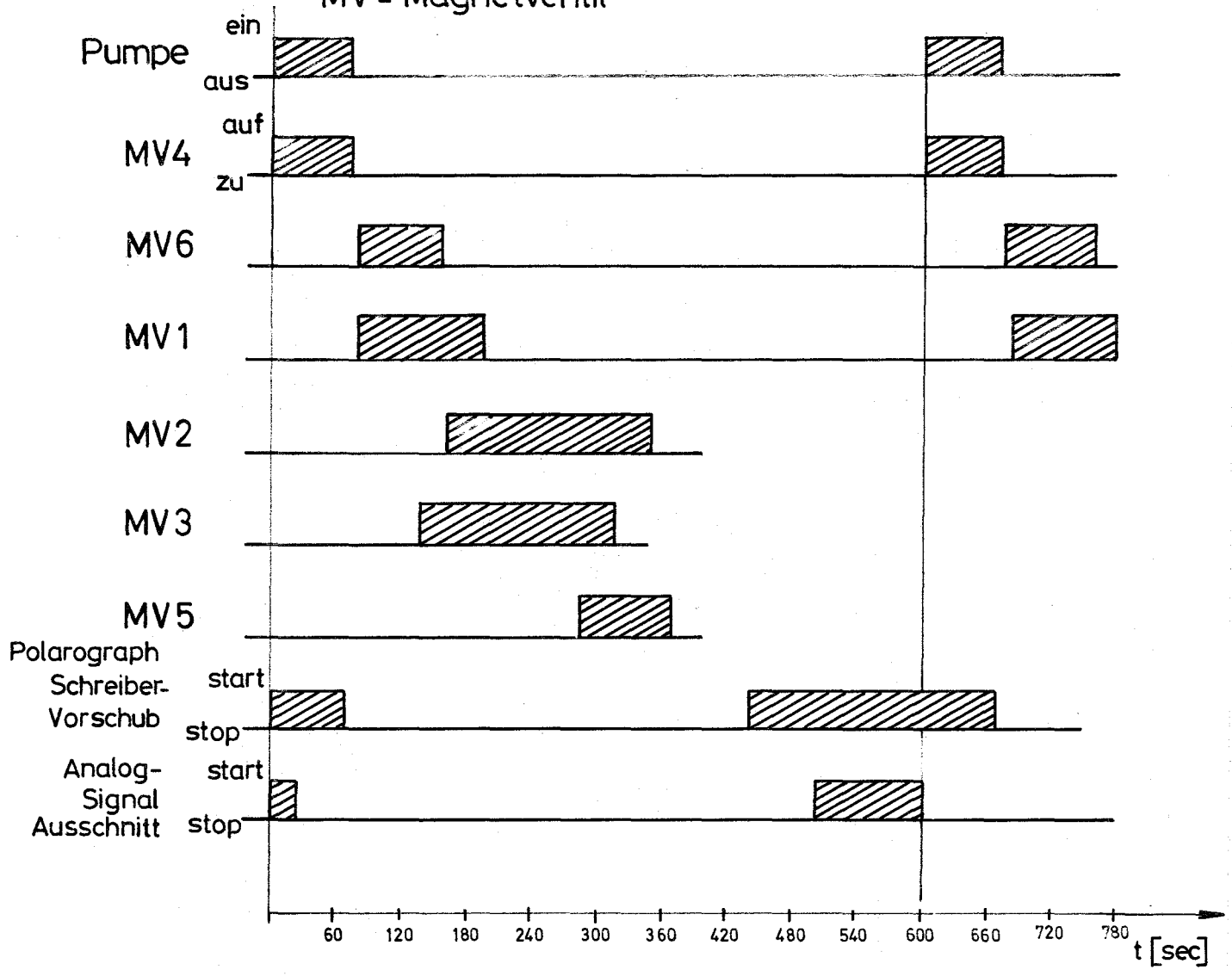
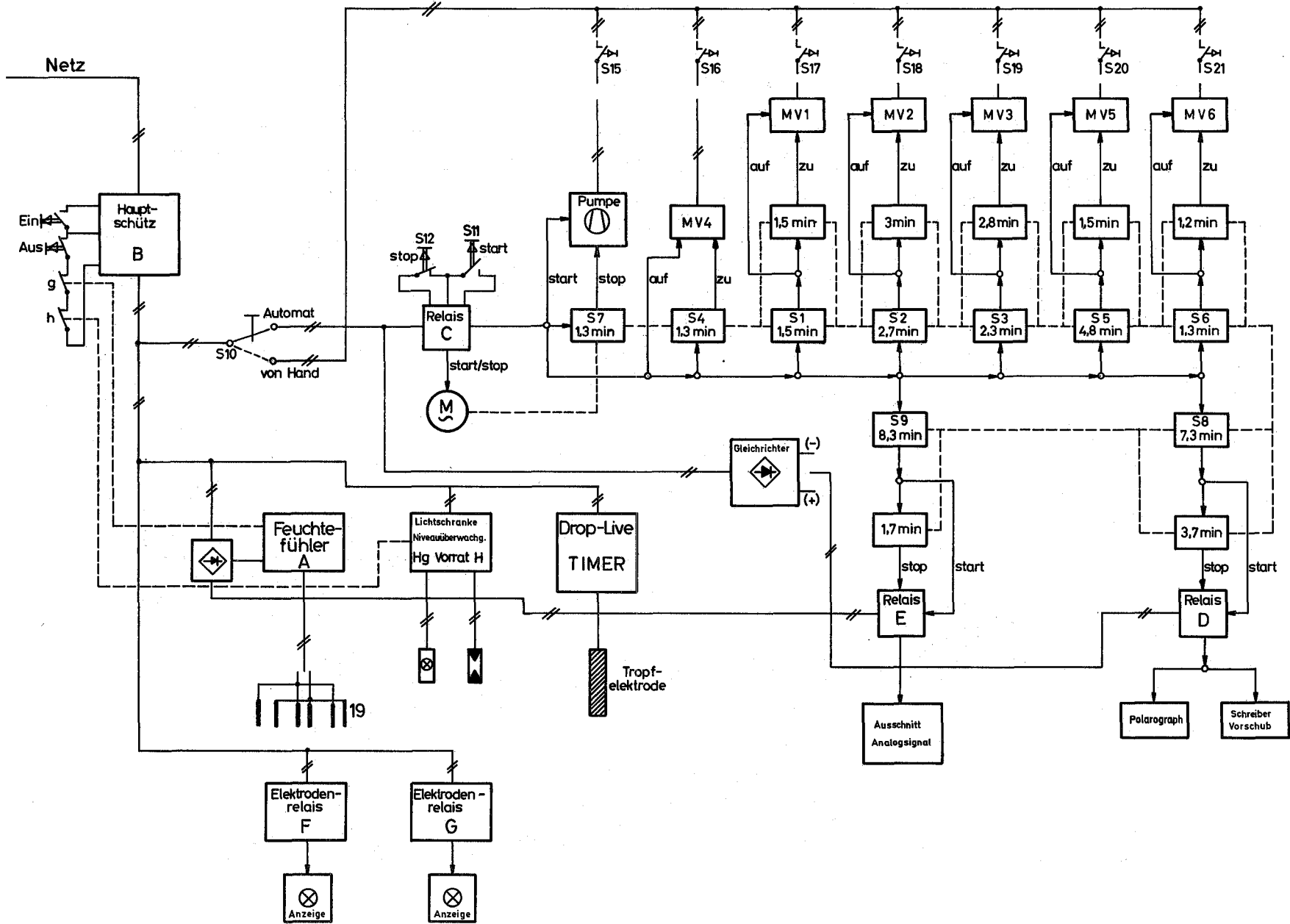


Abb. 3



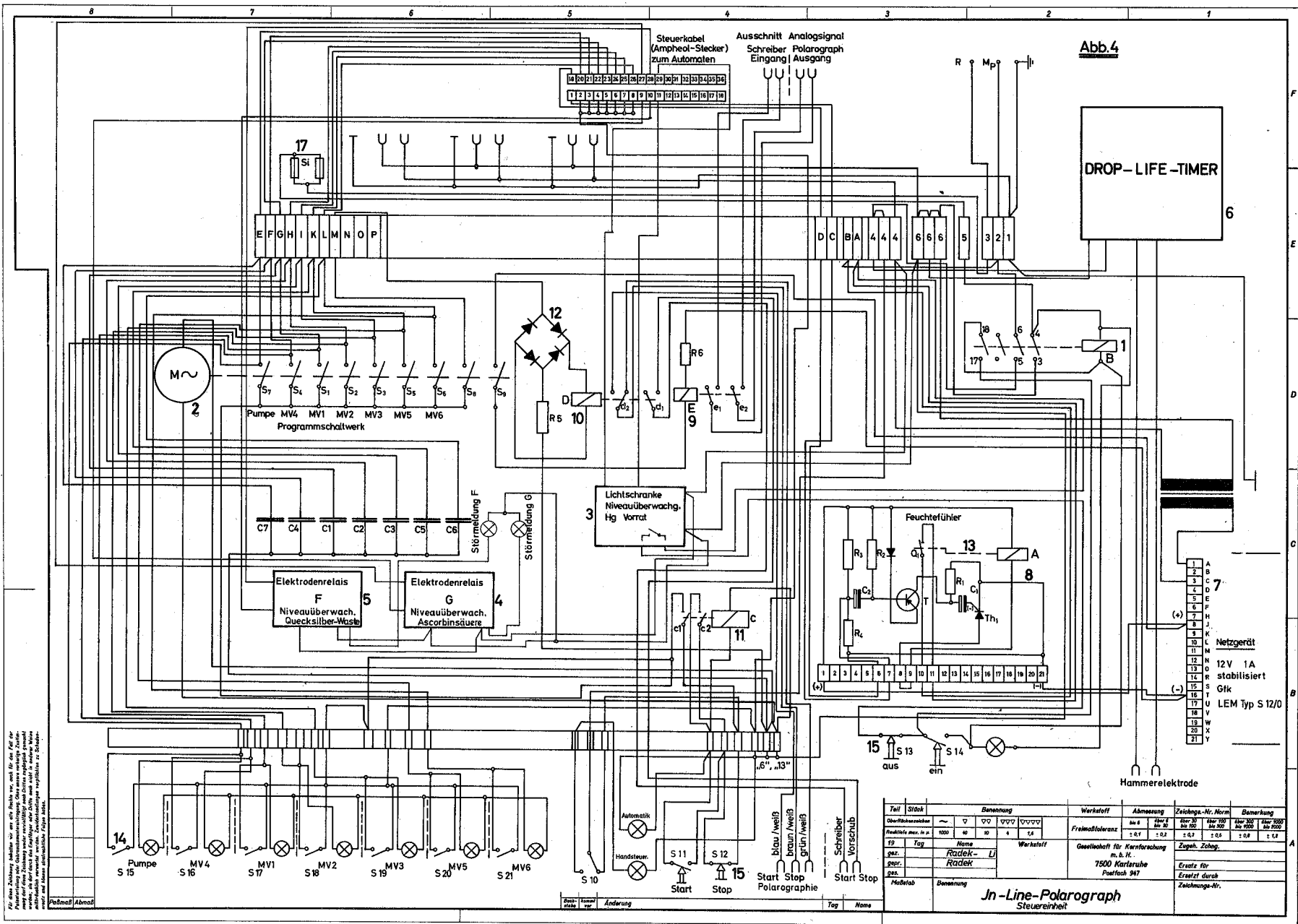


Abb.4

Für diese Zeichnung bestehen 100 von 100 Rechte vor, weil die Fertigung der Bauteile durch die Zeichnung nicht eindeutig festgelegt ist. Die Fertigung der Bauteile ist durch die Zeichnung nicht eindeutig festgelegt. Die Fertigung der Bauteile ist durch die Zeichnung nicht eindeutig festgelegt. Die Fertigung der Bauteile ist durch die Zeichnung nicht eindeutig festgelegt.

Teil	Stück	Benennung	Werkstoff	Abmessung	Zeichn.-Nr. Norm	Bemerkung
Überflussschalter	1	UV	UV	100	UV	
Freilaufventil	1	UV	UV	100	UV	
Netzgerät	1	12V 1A stabilisiert GfK LEM Typ S 12/0				
Hammerelektrode	1					
Feuchtfühler	1					
Lichtschranke	1					
Elektrodenrelais	2					
Pumpe	1					
Motor	1					
Programmschaltwerk	1					
Steuerkabel	1					
Ausschnitt Schreiber	1					
Analogsignal Polarograph	1					

Jn-Line-Polarograph
Steuereinheit

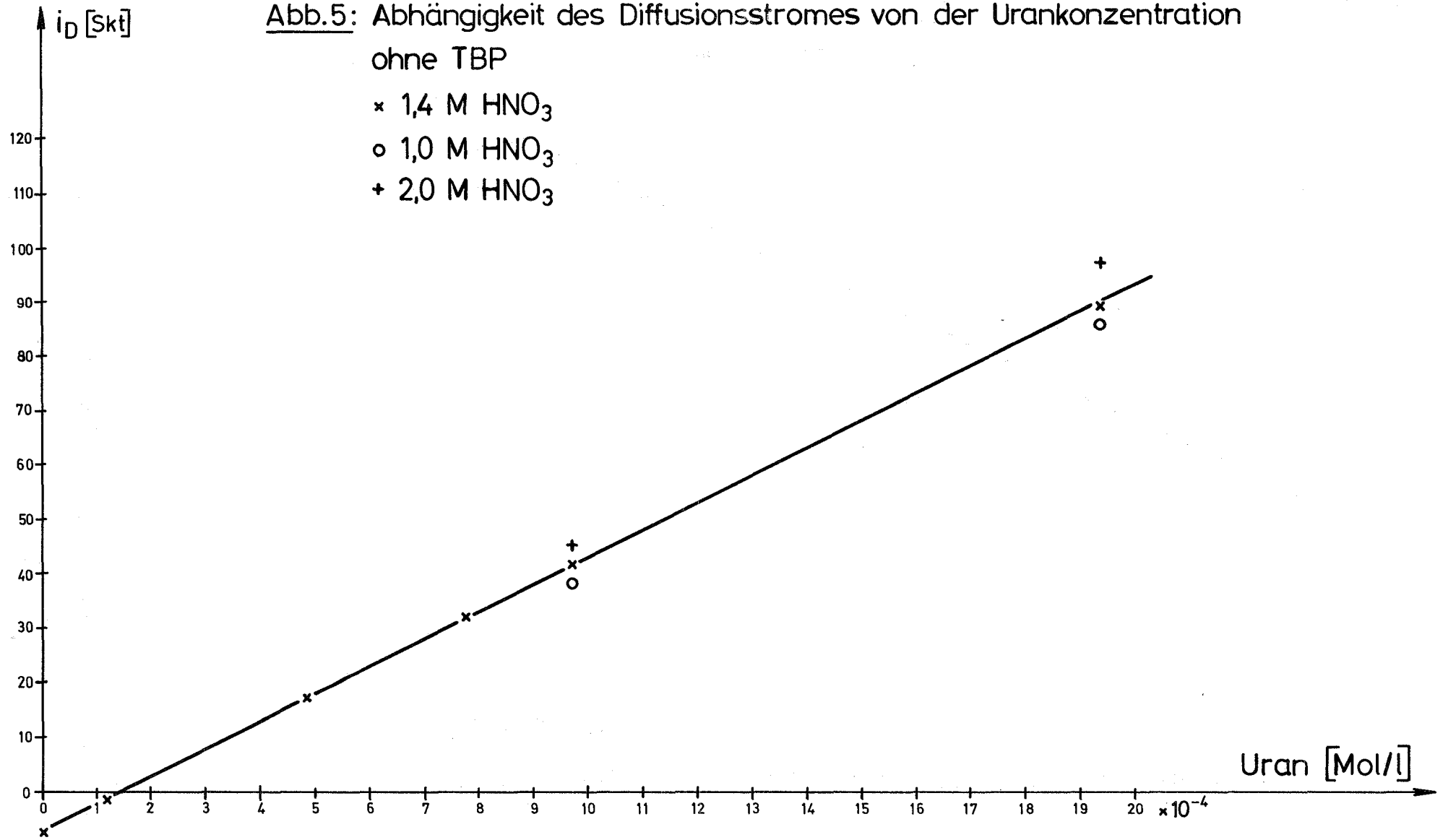
Tag	Name	Änderung

Abb.5: Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Urankonzentration ohne TBP

× 1,4 M HNO₃

○ 1,0 M HNO₃

+ 2,0 M HNO₃



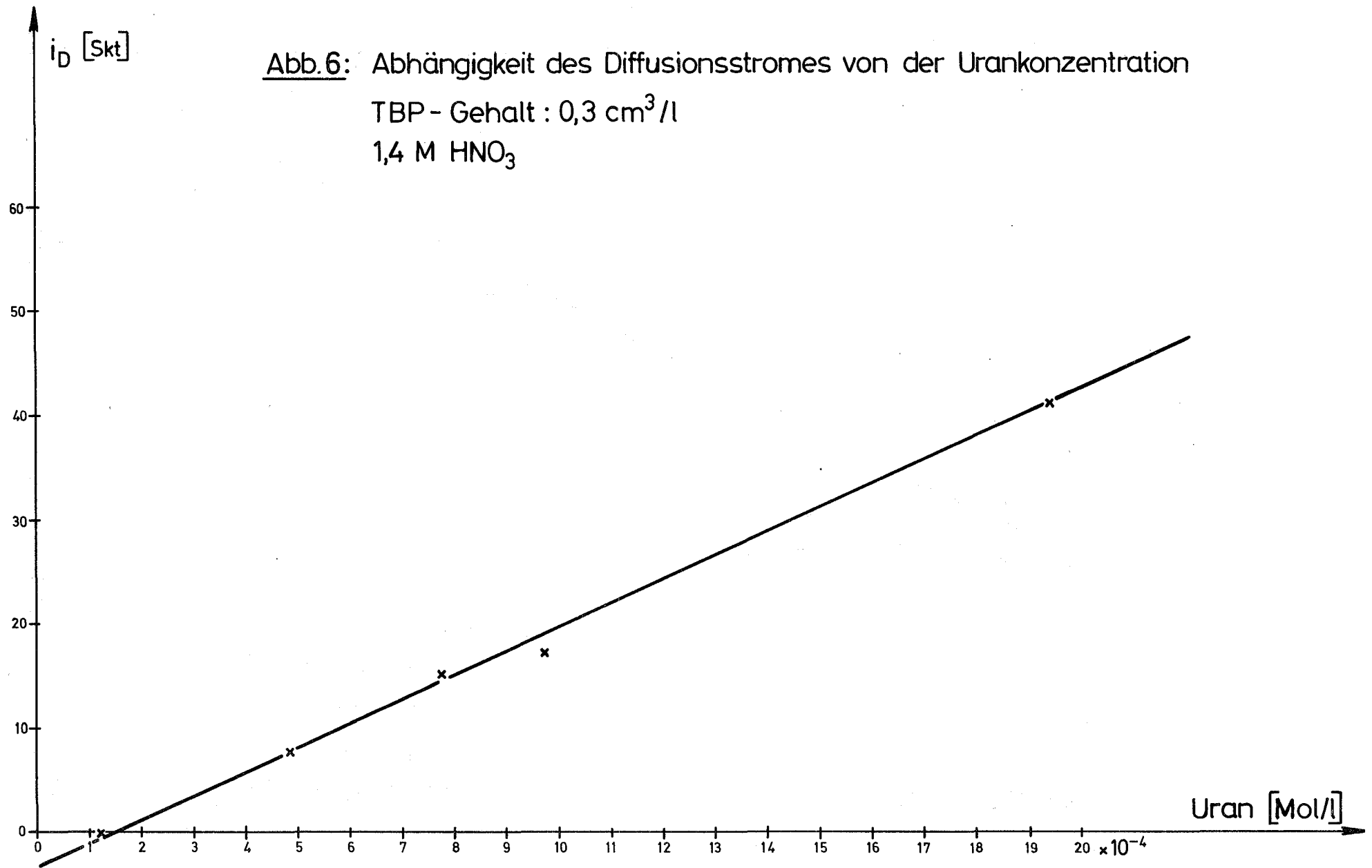


Abb.7: Einfluss des TBP auf die Peakhöhe

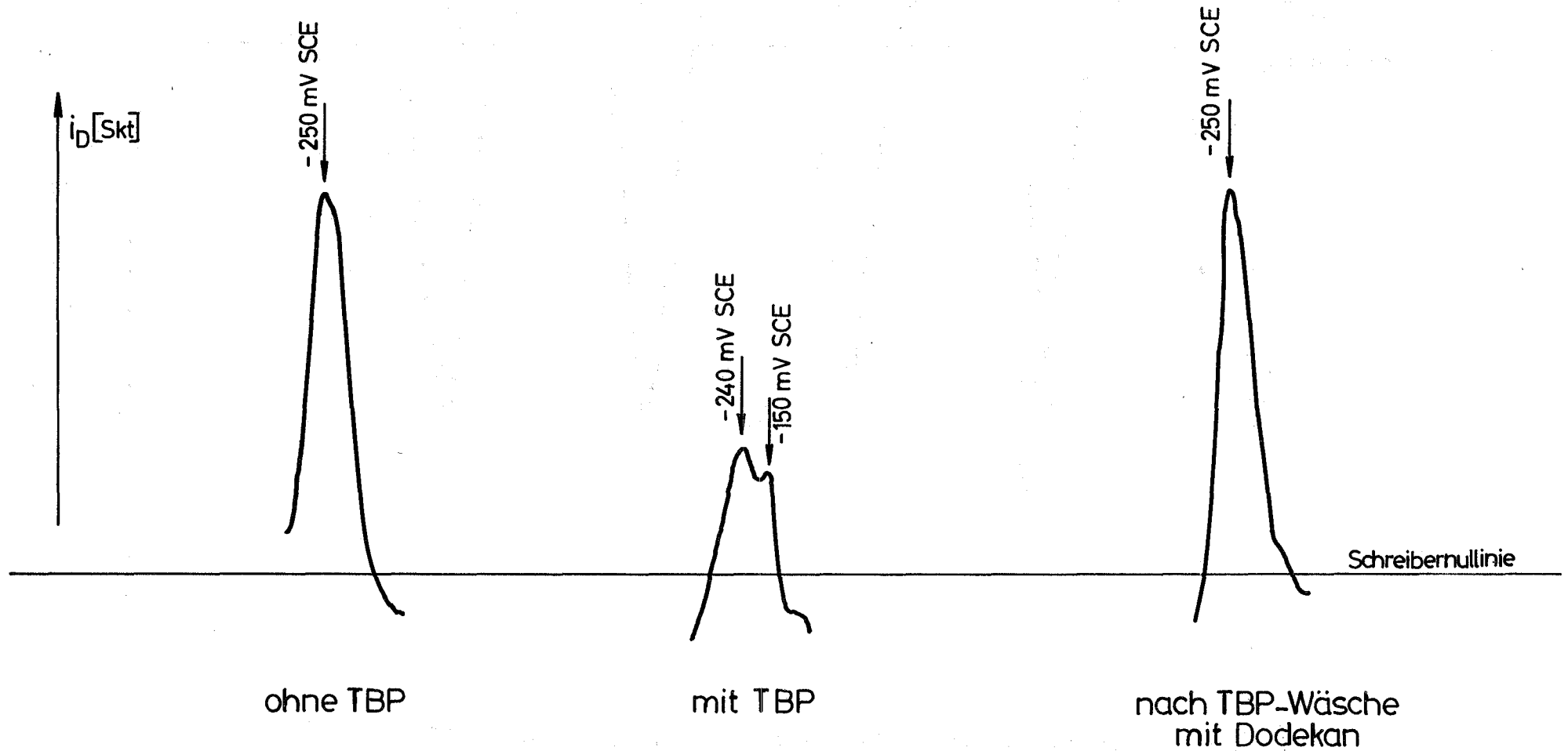


Abb.8: Einfluss des Verdünnungseffektes auf die Peakhöhe

