

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

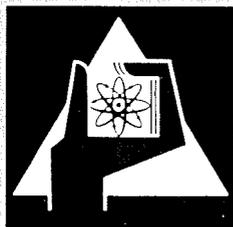
November 1970

KFK 1306

Institut für Heiße Chemie

Die Absorptionsspektren von Pu (III), Pu (IV), Pu (VI), U (IV) und U (VI)
in Salpetersäure und Tri-n-butylphosphat-n-Alkan-Lösungen und ihre
Anwendung in der automatischen Prozeßkontrolle

H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld



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 1970

KFK 1306

Institut für Heiße Chemie



Die Absorptionsspektren von Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), U(IV) und U(VI) in Salpetersäure und Tri-n-butylphosphat-n-Alkan-Lösungen und ihre Anwendung in der automatischen Prozeßkontrolle

H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

16. November 1970

Zusammenfassung

Es wurden die Absorptionsspektren von Pu-III, -IV, -VI, U-IV und U-VI im Säurebereich zwischen ca. 0,3 und 8 M HNO_3 aufgenommen. Mit Hilfe einer IBM 360/65 wurden für die zur spektralphotometrischen Mehr-Komponenten-Analyse ausgewählten Banden empirische Funktionen für die Abhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration bestimmt. Für Pu-IV und U-VI sind die Spektren auch in 20 Vol.% TBP-n-Alkan bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen aufgenommen worden. Für alle Oxidationsstufen zeigte sich eine befriedigende Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes. Von Pu-IV- und U-VI-Lösungen wurden die elektrischen Leitfähigkeiten gemessen, mit deren Hilfe neben den einzelnen Oxidationsstufen auch die Salpetersäurekonzentration durch Näherungsrechnung bestimmt werden kann. Die Anwendung der Spektralphotometrie für die automatische Kontrolle des Purex-Prozesses und die Konstruktionsprinzipien eines In-line-Spektralphotometers werden diskutiert.

Abstract

The absorption spectra of Pu-III, -IV, -VI, U-IV and U-VI in the nitric acid range of about 0,3 M to 8 M were measured. Characteristic peaks for the different oxidation states were selected and using an IBM 360/65 computer empirical functions for the relation molar extinction coefficients - nitric acid concentration were evaluated. For Pu-IV and U-VI the spectra also in 20 V% TBP-n-Alkan at different nitric acid concentrations were taken. For all oxidation states the validity of Beer's-law was controlled. From Pu-IV- and U-VI-solutions the electrical conductivities were measured. In connection with the spectra it is also possible to determine the nitric acid concentration by approximative calculation. The use of the spectrophotometry for in-line-analysis in Purex-process and the principles of construction for a spectrophotometric in-line instrument are discussed.

	<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1.00	<u>Einleitung</u>	5
2.00	<u>Spektren der einzelnen Oxidationsstufen</u>	7
2.10	Plutonium-III	7
2.11	Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes	7
2.12	Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf das Absorptionsspektrum	8
2.20	Plutonium-IV	9
2.21	Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes	9
2.22	Einfluß der Nitratkonzentration auf das Absorptionsspektrum	9
2.221	Einfluß der Salpetersäure	9
2.222	Einfluß von Uranylнитrat und Aluminiumnitrat	10
2.23	Spektren in TBP-Alkan-Lösung	11
2.30	Plutonium-VI	12
2.31	Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes	12
2.32	Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf das Absorptionsspektrum	12
2.40	Uran-IV	13
2.41	Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes	13
2.42	Einfluß der Nitratkonzentration auf das Absorptionsspektrum	13
2.421	Einfluß der Salpetersäurekonzentration	13
2.422	Einfluß von Uranylнитrat und Aluminiumnitrat	14

	<u>Seite</u>	
2.50	Uran-VI	15
2.51	Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes	15
2.52	Gültigkeit des Lambert'schen Gesetzes	15
2.53	Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf das Absorptionsspektrum	16
2.54	Spektren in TBP-Alkan-Lösung	17
2.60	Spektren anderer Metallionen	17
3.00	<u>Leitfähigkeitsmessungen</u>	19
3.10	Salpetersäure-Uranyl nitrat-Lösungen	19
3.20	Salpetersäure-Plutonium-IV-nitrat-Lösungen	19
3.30	Meßtechnische Probleme	20
4.00	<u>Die spektralphotometrische Mehrkomponenten-Analyse</u>	20
4.10	Rechnerische Behandlung	21
4.20	Die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration	22
4.30	Bestimmung der Salpetersäurekonzentration	23
4.31	Bestimmung in Uran-IV-Uran-VI-Lösungen	23
4.32	Bestimmung durch Kombination mit Leitfähigkeits- messungen	24
4.40	Das Rechner-Programm	25
4.50	Fehlerbetrachtung	26
5.00	<u>Automatische Prozeßkontrolle</u>	29
5.10	Anwendung beim Purex-Prozeß	29
5.20	Konstruktionsprinzipien der automatischen Meßeinrichtung	32
6.00	<u>Experimentelles</u>	35
6.10	Herstellung der Bezugslösungen	35
6.11	Plutonium-IV	35

	<u>Seite</u>
6.12 Plutonium-III	35
6.13 Plutonium-VI	36
6.14 Uran-VI	36
6.15 Uran-IV	36
6.16 Plutonium-IV und Uran-VI in TBP-Alkan-Lösung	36
6.20 Analytik	36
6.30 Apparate	37
6.31 Cary-Spektralphotometer	37
6.32 Leitfähigkeitsmessung	37
6.40 Auswertung	37
7.00 <u>Literatur</u>	39 - 43

1.00 Einleitung

In den salpetersauren Prozeßlösungen der wässrigen Wiederaufarbeitungs-Verfahren für Kernbrennstoffe tritt Plutonium in den Oxidationsstufen III, IV und VI und Uran in den Oxidationsstufen IV und VI auf; die Kenntnis der in den einzelnen Prozeßströmen vorliegenden Oxidationsstufen ist von besonderer Bedeutung, weil die Wirksamkeit und die Ausbeute des Aufarbeitungsprozesses abhängig ist von der Einstellung des Urans und Plutoniums auf bestimmte Oxidationsstufen. Ein weiterer wichtiger Faktor in der Prozeßführung ist die Konzentration der Salpetersäure, weil von ihr der Verteilungskoeffizient des Plutoniums und des Urans sowohl im Extraktionsmittel, als auch auf dem Ionenaustauscherharz stark beeinflusst wird.

Die Absorptionsspektren des Urans und des Plutoniums - die im sichtbaren und nahen IR-Bereich vornehmlich auf $f \rightarrow f$ Übergänge zurückzuführen sind - bieten prinzipiell die Möglichkeit für die Simultan-Bestimmung der einzelnen Oxidationsstufen. Die Spektren der Actinoide zeigen charakteristische scharfe Banden mit ungewöhnlich hohen molaren Extinktionskoeffizienten verglichen mit den Spektren der Lanthanoide und mit Spektren, die auf $d \rightarrow d$ Übergänge zurückzuführen sind. Darüberhinaus ist es möglich, für jede einzelne Oxidationsstufe eine charakteristische Bande auszuwählen, bei der der Untergrund von anderen Oxidationsstufen gering ist, so daß eine einfache Mehrkomponenten-Analyse (1) ohne Anwendung eines überbestimmten Gleichungssystems (2) möglich ist. Diese Verhältnisse werden durch die in Abb. 1 dargestellten Spektren verdeutlicht.

Auf die Möglichkeit der einzelnen Oxidationsstufenbestimmung des Plutoniums nebeneinander aus den Absorptionsspektren wurde schon von R.E. Connick et al. (3) hingewiesen.

Die durch die Komplexbildung (4,5,6,7,8,9) hervorgerufene Abhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration wurde auch von Myers (10) und Colvin (11) zum Zweck der quantitativen Plutoniumbestimmung untersucht. Die extrem schmale Plutonium-VI-Bande bei 831 nm befolgte dabei das Lambert-Beer'sche-Gesetz nicht, was jedoch auf das ungenügende spektrale Auflösungsvermögen des verwendeten Spektralphotometers zurückzuführen war.

Markl et al. (12) untersuchten im Hinblick auf die automatische Prozeßkontrolle die Bestimmung von U(IV) und U(VI) nebeneinander.

Für die automatische Prozeßkontrolle von einzelnen Komponenten wurden in den USA auch schon In-line-Spektralphotometer entwickelt (13, 14, 15, 16).

In einer früheren Arbeit (17) veröffentlichten wir für verschiedene einzelne Salpetersäurekonzentrationen die molaren Extinktionskoeffizienten von Pu(III), -(IV), -(VI) und U(IV). In der vorliegenden Arbeit wurde für die einzelnen Oxidationsstufen des Urans und des Plutoniums die Abhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration über einen großen Säurebereich untersucht. Daraus wurden Funktionen für die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Für Plutonium-IV und Uran-VI wurden diese Untersuchungen auch in Tri-n-

butylphosphat (TBP)-n-Alkan-Lösungen durchgeführt. Die Auswertung für ein 5-Komponenten-System einschließlich Fehlerrechnung wird beschrieben. Darüberhinaus ist die Konzentrationsbestimmung der Salpetersäure neben den verschiedenen Oxidationsstufen durch Näherungsrechnung möglich, wenn zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit der Lösung bestimmt wird.

2.00 Die Spektren der einzelnen Oxidationsstufen

2.10 Plutonium-III

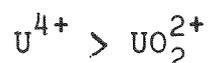
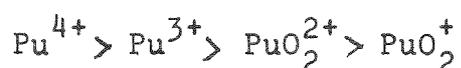
2.11 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes

In der Abb. 2 sind die relativen Extinktionen der salpetersauren Plutonium-III-Lösungen gegen die entsprechenden Konzentrationen für die beiden Hauptbanden bei 602 und 560 nm aufgetragen. Bei den Messungen betrug die Schichtdicke 1 cm^+ und die Salpetersäurekonzentration der Lösungen 1,50 M. Bis ca. 8,5 mg Pu/ml ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Prinzipiell kann der lineare Bereich durch Anwendung geringerer Schichtdicken oder durch Differenz-Spektralphotometrie (18) erweitert werden. Durch letztere Methode kann vor allem die Genauigkeit der spektralphotometrischen Messung erheblich verbessert werden. Präzisionsbestimmungen durch Differenz-Spektralphotometrie wurden von G. Phillips (19) für Pu-III und von C.D. Susano et al. (20) für U-VI ausgearbeitet.

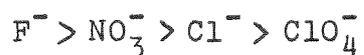
⁺ Vgl. Abschnitt 6.00 Experimentelles

2.12 Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf das Absorptionsspektrum

Die Komplexbildungstendenz der einzelnen Oxidationsstufen kann grob durch folgende Reihen veranschaulicht werden:



Die Uran-Oxidationsstufen besitzen im allgemeinen eine geringere Komplexbildungsneigung als die entsprechenden Oxidationsstufen des Plutoniums. Für die Komplexbildungsfähigkeit mit einwertigen Anionen ergibt sich am Beispiel des Plutonium-IV folgende Reihe:



Die geringe Komplexbildungstendenz des Plutonium-III mit Nitrat-Ionen wird auch aus den Spektren sichtbar. Wie Abb. 7 zeigt, ergeben sich zwischen den Spektren in 0,48 M HNO_3 und 4,38 M HNO_3 -Lösung nur geringe Unterschiede in den molaren Extinktionskoeffizienten und keine Verschiebung der Hauptbandenlagen.

Abb. 24 zeigt die Abhängigkeit des relativen molaren Extinktionskoeffizienten $\Delta\bar{\epsilon}_{ij}^+$ der Bande bei 602 nm von der Salpetersäurekonzentration. In der Abbildung stellen die einfachen Punkte die Meßwerte dar. Die umrandeten Punkte sind das Ergebnis der Ausgleichsrechnung. Das gilt auch für die entsprechenden Abbildungen bei den nachfolgenden Oxidationsstufen.

2.20 Plutonium-IV

2.21 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes

In Abb. 3 sind die relativen Extinktionen gegen die entsprechenden Plutonium-IV-Konzentrationen für die Banden bei 1070, 853, 798, 660, 476 und den Untergrund bei 415 nm aufgetragen. Für die Hauptbande bei 476 nm ergibt sich ein linearer Bereich bis ca. 6 mg Pu/ml bei 1 cm Schichtdicke und 2,2 M Salpetersäure.

2.22 Einfluß der Nitratkonzentration auf das Absorptionsspektrum

2.221 Einfluß der Salpetersäure

Plutonium-IV bildet neben Uran-IV die stabilsten und vielfältigsten Komplexe der untersuchten Oxidationsstufen. In Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration liegen Komplexspecies von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^{3+}$ bis $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ vor. Bei hohen

⁺Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten einer ausgewählten Bande und einem "Tal" (Minimum). Vgl. Abschnitt 6.40 und Tab. 2 (Abschnitt 4.20). Der relative molare Extinktionskoeffizient wird im nachfolgenden Text als RME abgekürzt.

Salpetersäurekonzentration ist $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ die Hauptkomponente. Abb. 8 zeigt die Spektren in 0,81 M HNO_3 und 8,98 M HNO_3 bei gleicher Plutonium-IV-Konzentration. Die Änderung der molaren Extinktionskoeffizienten ist erheblich. Außerdem zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Bandenlagen mit Änderung der Salpetersäurekonzentration. In der Abb. 28 ist die Abhängigkeit des RME der Hauptbande (ca. 476nm) von der Salpetersäurekonzentration dargestellt. Die Lage der Hauptbande ändert sich im Bereich zwischen 0,3 M HNO_3 und 6 M HNO_3 praktisch nicht. Bei weiterer Erhöhung der Salpetersäurekonzentration verschiebt sich die Bande auf 491 nm (9 M HNO_3).

2.222 Einfluß von Aluminiumnitrat und Uranylнитrat

Wie die Ergebnisse zeigen, hat Uranylнитrat und auch Aluminiumnitrat einen geringeren Einfluß auf die Extinktionskoeffizienten und Bandenlagen als die Salpetersäurekonzentration. Abb. 4 veranschaulicht diese Verhältnisse. Neben dem Verlauf des RME der Plutonium-IV-Hauptbande mit Änderung der Salpetersäurekonzentration ist auch der Verlauf bei Zusatz von Uranyl- und Aluminiumnitrat gegen die Gesamtnitratkonzentration aufgetragen. Dabei wurde beim Zusatz von Uranylнитrat von einer 1,5 M HNO_3 und beim Zusatz von Aluminiumnitrat von einer 2,2 M HNO_3 ausgegangen. Bis zu einer Gesamtnitratkonzentration von ca. 2,1 M ($1,5 \text{ M } \text{HNO}_3 + 0,3 \text{ M } \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) ändert sich der RME zumindest innerhalb der Meßgenauigkeit nicht. Wie Abb. 5 zeigt, kann der Anstieg des RME bei höheren U-VI-Konzentrationen aufgehoben werden, wenn als Vergleichsprobe eine Lösung der entsprechenden U-VI-Konzentration verwendet wird. Das bedeutet, daß die Komplexbildung des

Pu-IV durch Uranylнитрат zumindest im angegebenen Nitratkonzentrationsbereich nicht beeinflusst wird.¹⁾

Der Einfluß von Aluminiumnitrat läßt sich aus den Ergebnissen der Abb. 4 nicht sicher beurteilen. Andere Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, daß sich der Einfluß von Aluminiumnitrat nur gering von dem der Salpetersäure unterscheidet.

2.23 Spektren in TBP-Alkan-Lösung

Das Beer'sche Gesetz wird von der Pu-IV-Hauptbande in der TBP-Alkan-Lösung bis zu einer Konzentration von 4,5 mg Pu/ml befolgt, wie die Abb. 6 zeigt. Die Schichtdicke betrug bei den Messungen 1 cm. Die Hauptbande ist gegenüber der wässrigen salpetersauren Lösung um ca. 15 nm verschoben. Die RME sind höher als in der wässrigen Lösung. Abb. 9 zeigt ein Spektrum in wässriger und organischer Lösung bei annähernd gleicher Pu-IV-Konzentration. In Abb. 33 ist die Abhängigkeit des RME der Hauptbande bei 491 nm von der Salpetersäurekonzentration in der TBP-Alkan-Lösung über den Säurebereich von 0,1 M bis 0,76 M HNO₃ aufgetragen. Es wurde auf das Tal bei 525 nm bezogen. Bei der Aufnahme der einzelnen Spektren wurden als Vergleichsproben TBP-Alkan-Lösungen verwendet, die mit Salpetersäure entsprechender Konzentration äquilibriert waren.

¹⁾ Die scheinbare Erhöhung des RME (Abb. 8, Kurve c) ist wahrscheinlich auf den Unterschied des Brechungsindex zwischen Probe und Vergleichsprobe zurückzuführen.

2.30 Plutonium-VI

2.31 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes

Während sich für die beiden wenig intensiven Banden bei 950 nm und 982 nm ein normaler Verlauf des Beer'schen Gesetzes für 1 cm Schichtdicke ergibt (Abb. 10), können sich bei der sehr intensiven 831 nm Bande diesbezüglich Schwierigkeiten zeigen. Das ist auf die ungewöhnlich geringe Breite (Halbwertsbreite 26,5 Å, Breite in 90 % Höhe 8,8 Å) dieser Bande zurückzuführen. Durch ungenügende Monochromasie kann eine scheinbare Abweichung vom Beer'schen Gesetz auftreten. Erst bei einer spektralen Bandbreite von nur 3,5 Å erhielten wir einen annähernd linearen Verlauf bis 0,55 mg Pu/ml (Abb. 10).

2.32 Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf das Absorptionsspektrum

Von J.C. Hindman(6) wurden für Plutonium-VI in salpetersaurer Lösung die Komplexspecies $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)^+$, $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ nachgewiesen. Krevinskaya et al. (21) nehmen bis zur Konzentration von 4 M HNO_3 nur die Existenz von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)^+$ und $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ an. Bei höheren Salpetersäurekonzentrationen tritt dann immer mehr der Trinitratokomplex in den Vordergrund.

Abb. 11 zeigt Absorptionsspektren für gleiche Plutonium-VI-Konzentrationen in 0,5 M und 8,5 M HNO_3 . Mit zunehmender Salpetersäurekonzentration ist eine Abnahme der extrem scharfen und intensiven Bande bei 831 nm unter gleichzeitigem Anwachsen einer Bande bei 815 nm zu beobachten. Abb. 12 zeigt diese Tatsache deutlicher an einem Ausschnitt des Spektrums über den Bereich zwischen 800 nm

und 900 nm in 0,56 M und 14,1 M HNO_3 -Lösung bei gleicher Plutonium-VI-Konzentration. In der konzentrierten salpetersauren Lösung ist die Bande bei 831 nm praktisch vollkommen verschwunden. Die weniger intensive Bande bei 815 nm wird dem Trinitratokomplex zugeschrieben (21).

In der Abb. 34 ist die Abhängigkeit des RME der Bande bei 831 nm von der Salpetersäurekonzentration über den Bereich zwischen 0,5 M und 8,5 M HNO_3 dargestellt. Über diesen Säurebereich ändert sich die Lage dieser Bande praktisch nicht.

2.40 Uran-IV

2.41 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes

In der Abb. 13 sind die relativen Extinktionen gegen die entsprechenden Uran-IV-Konzentrationen für die Bande bei 1080 nm, 648 nm, 545 nm, 482 nm und 432 nm aufgetragen. Für die Hauptbande im sichtbaren Bereich bei 648 nm erstreckt sich der lineare Bereich über 12 mg U-IV/ml hinaus. Für die Banden bei 545 und 432 nm reicht der lineare Bereich bis ca. 22 mg U-IV/ml. Bei den Messungen betrug die Salpetersäurekonzentration 2,17 M und die Schichtdicke 1 cm.

2.42 Einfluß der Nitratkonzentration auf das Absorptionsspektrum

2.421 Einfluß der Salpetersäurekonzentration

H.A.C. McKay und J.L. Woodhead (7) untersuchten spektralphotometrisch in Nitrat-Perchlorat-Lösungen die Komplexbildung von Uran-IV. Dabei identifizierten sie

vier Gruppen von Species:

1. U^{4+}
2. UOH^{3+}
3. UNO_3^{3+} bis $U(NO_3)_4$ und
4. $H_2U(NO_3)_6$

Abb. 18 zeigt 2 Spektren in 0,49 M und 5,88 M HNO_3 mit gleicher Uran-IV-Konzentration. Während die Banden in 0,49 M Lösung vornehmlich auf U^{4+} und UOH^{3+} zurückzuführen sind, sind in der 5,88 M HNO_3 die Hauptkomponenten UNO_3^{3+} bis $U(NO_3)_4$ neben einem kleinen Anteil $H_2U(NO_3)_6$ (7). Die Änderung der RME mit der Veränderung der Salpetersäurekonzentration ist erheblich, während sich die Lagen der wichtigsten Banden nur wenig ändern. In der Abb. 38 ist die Abhängigkeit des RME der Uran-IV-Hauptbande bei 648 nm von der Salpetersäurekonzentration aufgetragen. Über den Säurebereich von 0,4 M bis 7 M HNO_3 ändert sich die Lage dieser Bande um weniger als 2 nm.

2.422 Einfluß von Aluminiumnitrat und Uranyl nitrat

Auch beim Uran-IV bleibt, ähnlich wie beim Plutonium-IV, der Einfluß von $UO_2(NO_3)_2$ auf das Spektrum merklich unter dem der Salpetersäure. In der Abb. 14 ist neben der Abhängigkeit des RME der Hauptbande von der Salpetersäurekonzentration auch die Abhängigkeit von der Gesamtnitratkonzentration bei Zusatz von Uranyl nitrat aufgetragen. Dabei wurde von einer 1 M HNO_3 -Lösung ausgegangen.

Aus der Abb. 15 wird der Einfluß von Aluminiumnitrat auf die Hauptbande ersichtlich. Bei der ersten Meßreihe wurde von einer 0,8 M HNO_3 -Lösung und bei der zweiten Meßreihe von einer 2,5 M HNO_3 -Lösung ausgegangen. Wie die Ergebnisse zeigen, entspricht beim Uran-IV der Einfluß von Aluminiumnitrat auf den RME der Hauptbande praktisch dem der Salpetersäure.

2.50 Uran-VI

2.51 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes

Die Überprüfung des Beer'schen Gesetzes ist in Abb. 16 dargestellt. Dabei zeigt sich für 1 cm Schichtdicke und 1 M HNO_3 -Lösungen ein linearer Bereich bis ca. 40 mg U/ml für die Hauptbande. In 10 M HNO_3 verringert sich der lineare Bereich auf ca. 25 mg U/ml.

2.52 Gültigkeit des Lambert'schen Gesetzes

Zur Überprüfung der Extinktions-Schichtdicken-Abhängigkeit wurden einige Messungen mit Quarzküvetten von 1, 2, 5, 10 und 50 mm Schichtdicke durchgeführt. Abb. 17 zeigt die Ergebnisse. Es wurde bei konstantem Produkt von Konzentration und Schichtdicke gemessen, so daß sich bei Befolgung des Lambert'schen Gesetzes ein konstanter Extinktionswert ΔE für die einzelnen Schichtdicken ergeben muß. Durch die Meßwerte in den Kurven a) und b) (Abb. 17) wurde an zwei Banden von Kaliumchromat die Schichtdickenangabe der Herstellerfirma kontrolliert. In den Kurven c), d) und e) betrug die Urankonzentration in der 1 mm Küvette 184 mg/ml,

92 mg/ml bzw. 18,4 mg/ml. Bei den anderen Schichtdicken erniedrigte sich die Urankonzentration entsprechend. Wie die Ergebnisse zeigen, ergibt sich erst unter 92 mg U/ml ein konstanter Wert für ΔE über den gesamten Schichtdickenbereich.

2.53 Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf das Absorptionsspektrum

In verdünnter Salpetersäure treten als Komplexspecies nur $UO_2NO_3^+$ und $UO_2(NO_3)_2$ auf (9, 22). Aus spektralphotometrischen Messungen schließen L. Kaplan et al. (22) erst in konzentrierter Salpetersäure auf die Existenz des Trinitratokomplexes. Der Tetranitratokomplex wird nach Untersuchungen von J.L. Ryan (8) mit sehr geringem Anteil in 20 M HNO_3 angenommen.

Über den untersuchten Bereich zwischen 380 nm und 1200 nm zeigt Uran-VI nur zwischen 380 nm und 500 nm eine breite Bande mit ausgeprägter Feinstruktur und vergleichsweise niedrigem RME. Im Salpetersäurekonzentrationsbereich zwischen 0,1 M und 5 M ändert sich die Lage der Hauptbande bei 415 nm praktisch nicht. Bei höheren Salpetersäurekonzentrationen verschiebt sich die Bande auf 423 nm unter erheblicher Veränderung der übrigen Feinstruktur. Abb. 19 zeigt zwei Absorptionsspektren in 0,21 M und 13,2 M HNO_3 bei gleicher Uran-VI-Konzentration. In Abb. 42 ist der Verlauf des RME der Hauptbande in Abhängigkeit von der Säurekonzentration über den Bereich zwischen 0,1 M und 5,6 M HNO_3 dargestellt.

2.54 Spektren in TBP-Alkan-Lösung

Abb. 20 zeigt das Absorptionsspektrum von Uran-VI in 20 Vol.% TBP-Alkan-Lösung bei einer Salpetersäurekonzentration in der organischen Phase von 0,42 M. Die Bandenlage des intensivsten Peaks (415 nm) stimmt mit der in der wässrigen Lösung überein. Die Feinstruktur ist in der organischen Lösung noch stärker ausgeprägt. Bezüglich der Bandenlage konnte keine Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration über den gemessenen Säurebereich festgestellt werden. Die RME der Banden bei 415 nm und 427 nm bleiben innerhalb der Messgenauigkeit des Verfahrens zwischen 0,01 M und 0,6 M HNO_3 in der organischen Lösung konstant (Abb. 47). Bei Säurekonzentrationen unter 0,01 M tritt anscheinend ein Anstieg von ΔE auf.

Messungen in 0,03 M und 0,3 M HNO_3 TBP-Alkan-Lösungen zeigten die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für die Hauptbande.

2.60 Spektren anderer Metallionen

Normalerweise sind beim Purexprozeß nach Auflösung und HA-Batterie als spektralphotometrisch nachweisbare Verunreinigungen nur die Korrosionsprodukte der mediumführenden Anlagenwerkstoffe zu erwarten, wenn nicht Fe-II als Reduktionsmittel für Plutonium oder andere Zusätze verwendet werden. Als Werkstoff wird fast ausnahmslos hochlegierter Cr-Ni-Stahl verwendet. Deshalb muß mit folgenden Metallionen in den Prozeßströmen gerechnet werden: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} und Mn^{2+} . Im HAW-Strom (Abfalllösung der HA-Batterie) können zusätzlich andere Verun-

reinigungen durch das Hüllmaterial der Brennelemente und durch spezielle Konstruktionswerkstoffe des Auflösers auftreten. Über die Konzentrationen der Korrosionsprodukte in den Prozeßströmen liegen in der Literatur nur wenige Angaben vor. Speziell für den Prozeßteil nach der HA-Batterie fanden wir überhaupt keine Hinweise. Aus Oak Ridge und Hanford liegen annähernd übereinstimmende Angaben über die Zusammensetzung der aufkonzentrierten Abfalllösung aus dem ersten Zyklus (IWW) vor (23). Tab. 1, Spalte 1 zeigt diese Angaben.

Der hohe Eisengehalt ist auf die Verwendung von Fe-II als Reduktionsmittel für Plutonium zurückzuführen. Das gilt auch für die späteren Angaben aus Hanford in der Spalte 2 der Tab. 1 (24). Da der Aufkonzentrierungsfaktor und die Korrosionsrate im Auflöser und Verdampfer sowie die Auflösebedingungen nicht genau bekannt sind, kann aus den obigen Angaben nicht auf den ursprünglichen Gehalt an Korrosionsprodukten in den Prozeßströmen geschlossen werden. Es scheint jedoch gerechtfertigt, anzunehmen, daß in den Prozeßströmen nach dem ersten Zyklus mit Konzentrationen für Korrosionsprodukte zu rechnen ist, die um Faktor 10 unter denen von Tab. 1 liegen, so daß größenordnungsmäßig für Fe^{3+} mit 10^{-2}M , für Cr^{3+} mit 10^{-3}M und für Ni^{2+} mit 10^{-3}M gerechnet werden kann¹⁾. In der Abb. 21 sind die Absorptionsspektren im Bereich zwischen 300 nm und 1100 nm, von Fe^{3+} 10^{-1}M , Cr^{3+} 10^{-2}M , Ni^{2+} 10^{-1}M und Mn^{2+} 10^{-1}M in 3 M HNO_3 -Lösung bei 1 cm Schichtdicke dargestellt. Wie die Ergebnisse zeigen,

¹⁾ Auch von der Ges. für Wiederaufarbeitung Karlsruhe (Privatmitteilung) werden die Konzentrationen in dieser Größenordnung angenommen.

sind kaum Störungen bei der quantitativen Bestimmung von Uran und Plutonium durch die Korrosionsprodukte zu erwarten; wenn die oben angenommenen Konzentrationen nicht überschritten werden.

3.00 Messungen der elektrischen Leitfähigkeit

Die im folgenden verwendeten Leitfähigkeitsdaten wurden von G. Baumgärtel et al. bestimmt und sind im Zusammenhang mit Dichtemessungen auch an anderer Stelle veröffentlicht (25).

3.10 Salpetersäure-Uranyl-nitrat-Lösungen

In der Abb. 22 ist die Leitfähigkeit salpetersaurer Lösungen in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gegen die Salpetersäurekonzentration aufgetragen. Die einzelnen Kurven entsprechen unterschiedlichen Urangelhalten: 0, 10, 20, 30, 40 und 50 g U-VI/l.

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich wird, nimmt mit steigendem Metallgehalt, bei konstanter Salpetersäurekonzentration, die Leitfähigkeit ab.

3.20 Salpetersäure-Plutonium-IV-nitrat-Lösungen

Abb. 23 zeigt die entsprechenden Diagramme für Plutonium-IV-nitrat-Lösungen. Beim Vergleich der Daten in den Abb. 22 und 23 ergeben sich nur bei höheren Metallkonzentrationen meßbare Unterschiede in der Leitfähigkeit zwischen den Uranyl-nitrat- und Plutoniumnitrat-Lösungen. Diese Tatsache ist bei der Bestimmung der Salpetersäurekonzentration durch Näherungsrechnung von Vorteil (siehe Abschnitt 4.32).

3.30 Meßtechnische Probleme

Aus zahlreichen Veröffentlichungen ist bekannt, daß bei Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen starker Elektrolyte Störungen durch Polarisationserscheinungen an den Elektroden auftreten. Auch bei den Messungen der Uran- und Plutonium-Lösungen zeigten sich Schwierigkeiten dieser Art. Bei der Messung in Prozeßströmen sind außerdem noch Probleme durch Verschmutzung der Elektroden zu erwarten.

Diese Schwierigkeiten können am zweckmäßigsten durch elektrodenlose Messung mit Transformator Kupplung (26) umgangen werden. An der Entwicklung eines In-line-Instrumentes dieser Art wird zur Zeit gearbeitet (27).

4.00 Die spektralphotometrische Mehrkomponenten-Analyse

Für Uran, Plutonium und auch Neptunium erlaubt die Spektralphotometrie ohne Eingriff in das Lösungsmilieu die quantitative Simultan-Bestimmung der einzelnen Oxidationsstufen, wenn für das Milieu die Extinktionskoeffizienten bekannt sind. Das Mehrkomponenten-System kann für die untersuchten Bedingungen als ideal angesehen werden, d.h. die Extinktionen der einzelnen Komponenten sind additiv und das Lambert-Beer'sche-Gesetz ist über einen genügend großen Bereich erfüllt. Dadurch wird ein erheblicher Teil der Lösungsschemie, wie z.B. Komplexbildung, Disproportionierung und auch die für viele Gewinnungsverfahren wichtigen Redox-Reaktionen leicht zugänglich. Besonders die meist durch Änderung der Oxidationsstufe ermöglichten Trennungen des Urans, Plutoniums und Neptuniums können spektralphotometrisch gut studiert werden. Auch noch für relativ kurze Reaktionszeiten (Millisekunden-Bereich) erlaubt das Ver-

fahren mit Hilfe spezieller Durchflußanordnungen kinetische Untersuchungen.

4.10 Rechnerische Behandlung

Für ein ideales System im obigen Sinne gilt:

$$E_i = \sum_j E_{ij} = \sum_j \bar{E}_{ij} \cdot c_j \cdot d \quad \text{I}$$

- E_i Extinktion bei der Wellenlänge i
- E_{ij} Extinktion bei der Wellenlänge i der Komponente j .
- \bar{E}_{ij} molarer Extinktionskoeffizient [$\text{L} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] bei der Wellenlänge i der Komponente j .
- \bar{E}_{Tal} molarer Extinktionskoeffizient eines ausgewählten "Tales" (Minimum)
- d Schichtdicke (cm)
- c_j molare Konzentration, Mol/l der Komponente j .

Für n Komponenten und m Wellenlängen (Meßpunkte) ergibt sich für eine Schichtdicke von 1 cm folgender Ansatz:

$$\begin{aligned} E_1 &= \bar{E}_{11} \cdot c_1 + \bar{E}_{12} \cdot c_2 + \bar{E}_{13} \cdot c_3 \dots \dots \dots + \bar{E}_{1n} \cdot c_n \\ E_2 &= \bar{E}_{21} \cdot c_1 + \bar{E}_{22} \cdot c_2 + \bar{E}_{23} \cdot c_3 \dots \dots \dots + \bar{E}_{2n} \cdot c_n \\ &\vdots \\ E_m &= \bar{E}_{m1} \cdot c_1 + \bar{E}_{m2} \cdot c_2 + \bar{E}_{m3} \cdot c_3 \dots \dots \dots + \bar{E}_{mn} \cdot c_n \end{aligned}$$

II

Dieser Satz von linearen Gleichungen läßt sich durch Matrizenrechnung lösen.

Wird statt \bar{E} der relative molare Extinktionskoeffizient verwendet dann gilt:

$$\Delta \bar{E}_{ij} = \bar{E}_{ij} - \bar{E}_{\text{"Tal"}}$$

III

und entsprechend ändert sich Gleichung I:

$$(E_i - E_{\text{"Tal"}}) = \sum_j (E_{ij} - E_{\text{"Tal"}}) = \sum_j (\bar{E}_{ij} - \bar{E}_{\text{"Tal"}}) \cdot c_j \cdot d$$

IV

sowie Gleichung II.

4.20 Die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration

Für das gewählte Beispiel einer 5-Komponenten-Analyse, d.h. der Bestimmung von Pu-III, Pu-IV, Pu-VI, U-IV und U-VI nebeneinander, wurden die in Abb. 1 angegebenen Hauptbanden und "Täler" ausgewählt. Die Indizierung der RME der Hauptbanden und die RME der überlagernden Komponenten bezüglich Wellenlänge und Komponente wird aus Tab. 2 ersichtlich.

Die Abhängigkeit der RME von der Salpetersäurekonzentration für die Hauptbanden ist in den Abbildungen 24, 28, 34, 38 und 42 dargestellt. Die Abbildungen 25 bis 27, 29 bis 32, 35 bis 37, 39 bis 41 und 43 bis 46 zeigen diese Abhängigkeiten für die überlagernden Komponenten bei den Hauptbanden. In den Abbildungen bezeichnen die einfachen Punkte in den Diagrammen wieder die Meßwerte und die umrandet eingetragenen Punkte das Ergebnis der Ausgleichsrechnung.

Für die Ausgleichsrechnung wurde die Methode der "kleinsten Fehlerquadrate" angewandt. Die so ermittelten Funktionen mit Angabe der relativen Standardabweichung σ sind in Tab. 2 zusammengestellt.

4.30 Bestimmung der Salpetersäurekonzentration

Es bietet sich prinzipiell an, die Salpetersäurekonzentration über die durch die Nitratkomplexbildung verursachte Intensität- und Lagenänderung einzelner Banden zu bestimmen. Diese Möglichkeit wird jedoch eingeschränkt, weil dabei folgende Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

1. In komplexen Spektren dürfen die zu diesem Zwecke verwendeten Banden nicht oder nur in sehr geringem Maße von anderen Oxidationsstufen überlagert sein.
2. Die Steigung der verwendeten Säurefunktion muß in dem interessierenden Säurebereich groß genug sein, damit eine genügende Empfindlichkeit erzielt wird.
3. Die Nitratkonzentration von Neutralsalzen (z.B. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) muß gering oder bekannt sein.

4.31 Bestimmung in Uran-IV - Uran-VI-Lösungen

In Lösungen, die neben Uran-IV nur Uran-VI enthalten, sind die obigen Voraussetzungen meist hinreichend erfüllt. Wird beispielsweise als Säurefunktion der Quotient von den Extinktionen der Bande bei 648 nm und 1180 nm verwendet, ergibt sich der in Abb. 48 dargestellte Verlauf. Die Funktion läßt die Säurebestimmung mit relativ guter Genauigkeit erwarten. Einige Kontrollbestimmungen zeigten eine durchschnittliche Streuung von ca. 5 %.

Eine andere Möglichkeit der Säurebestimmung ist durch die Verwendung von isosbestischen Punkten gegeben, deren mol. Extinktionskoeffizienten von der Säurekonzentration unabhängig sind. Dabei wird zuerst am isosbestischen Punkt die Metallkonzentration ermittelt und anschließend aus der Größe säureabhängiger Banden die Säurekonzentration bestimmt. Im Uran-IV-Spektrum befindet sich ein relativ intensiver isosbestischer Punkt bei 1154 nm. Der RME ist ca. 27.

4.32 Bestimmung durch Kombination mit Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeit von Protonen in stark verdünnten wässrigen Lösungen ist um ca. Faktor 5 größer als die von Nitrationen oder Kationen. Dadurch erklärt sich auch der Kurvenverlauf in Abb. 22 und 23. Interessant und vorteilhaft ist auch die Tatsache, daß der Einfluß von Uran und Plutonium auf die Leitfähigkeit von Salpetersäure bis zu Metall-Konzentrationen von 20 g/l praktisch identisch ist. Erst bei Konzentrationen von 50 g/l unterscheiden sich die Kurven deutlich, wenn die Salpetersäurekonzentration 2 M/l übersteigt. Diese Tatsachen werden auch durch Abb. 49 veranschaulicht. Die einfachen Punkte der Kurve sind die Meßpunkte, die umrandeten Punkte sind das Ergebnis der Ausgleichsrechnung. Durch die Ausgleichsrechnung ("Methode der kleinsten Fehlerquadrate") wurden Funktionen für 10 und 20 g Metall/l aus den Uran- und Plutonium-Meßwerten gemeinsam, für 30 und 40 g Metall/l aus den Uran-Meßwerten ermittelt. Die Funktionen sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Für Uran-VI- und Plutonium-IV-Lösungen kann mit Hilfe dieser Funktionen durch Näherungsrechnung aus den Spektren neben der Metallkonzentration auch die Salpetersäurekonzentration berechnet werden (siehe Abschnitt 4.40). Nach ersten Ergebnissen ist bei dieser Verfahrensweise auch bei der Prozeßkontrolle nur mit einer Streuung von 5 % für die Salpetersäurekonzentration zu rechnen.

Soll die Säure in Lösungen mit hohen Gehalten der verschiedenen anderen Oxidationsstufen (Pu-III, Pu-VI, U-IV) nach diesem Verfahren bestimmt werden, so müssen die entsprechenden Leitfähigkeitskurven aufgenommen werden.

4.40 Rechner-Programm "ASAM"

Für die 5-Komponenten-Analyse mit Bestimmung der Salpetersäurekonzentration durch Kombination mit der Leitfähigkeitsmessung sowie Fehlerrechnung wird das in Abb. 50 schematisch dargestellte Rechnerprogramm verwendet.

Die Dateneingabe von E_i und ξ erfolgt über Lochstreifen oder Karten. Nach der Bestimmung von ΔE_1 durch Differenzbildung wird über die Leitfähigkeitsfunktion f_1 (0,0 g Metall/l) in erster Näherung die Salpetersäurekonzentration berechnet. Mit dieser Konzentration werden über die Säurefunktionen ($\Delta \tilde{E}_{ij} = f(\text{HNO}_3)$) die RME und danach die Konzentrationen der einzelnen Oxidationsstufen in erster Näherung berechnet. Die Gesamtmetallkonzentration wird durch Summenbildung ($\sum C_j$) ermittelt. Ist die Summe kleiner als 2 mg Metall/ml, wird nach der Berechnung des relativen Fehlers $\frac{dc_j}{c_j}$ das Ergebnis der Berechnung ausgedruckt.

Ist die Summe größer als 2 mg Metall/ml wird durch lineare Interpolation mit Hilfe der beiden Leitfähigkeitsfunktionen, zwischen denen die summarische Metallkonzentration liegt, in zweiter Näherung die Salpetersäurekonzentration ermittelt. Danach wiederholt sich der Rechengvorgang von der Bestimmung der RME bis zur Summenbildung. An dieser Stelle wird geprüft, ob die Differenz der Metallkonzentration aus erster und zweiter Näherung größer als 3 % ist, wenn "nein", wird nach Fehlerbestimmung ausgedruckt, wenn "ja", wird nach Interpolation der Zyklus wiederholt. Nach insgesamt 5 Durchläufen wird die Berechnung mit Hilfe des Laufindex I abgebrochen.

4.50 Fehlerbetrachtung

Für den relativen Fehler $\frac{dE}{E}$ einer spektralphotometrischen Messung bei Verwendung eines Zweistrahl-Spektralphotometers (23) ergibt sich in Abhängigkeit von der gemessenen Extinktion der in Abb. 51 dargestellte Verlauf. Naturgemäß unterscheiden sich die Fehlerfunktionen im sichtbaren und nahen IR-Bereich durch die Verwendung unterschiedlicher Detektoren, eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) bzw. Bleisulfid-Detektors (Abb. 51). Die Kurven werden durch folgende Funktionen (28) erfüllt:

$$\text{SEV, sichtb. Bereich} \quad \frac{dc}{c} = \frac{dE}{E} = \frac{-0,434 N \left(\sqrt{1 + \frac{1}{T}}\right)}{E}$$

$$\text{PbS-Detektor, IR-Bereich} \quad \frac{dc}{c} = \frac{dE}{E} = \frac{-0,434 N \left(\sqrt{1 + \frac{1}{T^2}}\right)}{E}$$

$\frac{dc}{c}$ = relat. Konzentrationsfehler

$\frac{dE}{E}$ = relat. Extinktionsfehler

E = Extinktion

T = Durchlässigkeit

N = Rauschen bei 100 % Durchlässigkeit

Für eine einzelne Komponente kann aus den Funktionen für das angenommene Signal-Rausch-Verhältnis von 100:1 direkt der relative Fehler berechnet werden. In Mehrkomponenten-Spektren (überlagert) ist die Berechnung des relat. Fehlers der Einzelkomponente aufwendiger. Im folgenden wird am übersichtlichen Beispiel eines 2-Komponentenspektrums die Fehlerrechnung erläutert.

Analog Abschnitt 5.10 ergibt sich bei Überlagerung der Komponente 1 mit Komponente 2 und umgekehrt folgende Lösung für die Konzentrationen:

$$c_2 = \frac{\bar{E}_{21} E_1 - \bar{E}_{11} E_2}{\bar{E}_{12} \bar{E}_{21} - \bar{E}_{22} \bar{E}_{11}} \quad (\text{I}) \quad \text{und} \quad c_1 = \frac{\bar{E}_{22} E_1 - \bar{E}_{12} E_2}{\bar{E}_{11} \bar{E}_{22} - \bar{E}_{12} \bar{E}_{21}} \quad (\text{II})$$

Durch partielle Differentiation von (I) und (II) nach δE_1 und δE_2 ergibt sich:

$$\delta c_2 = \frac{\bar{E}_{21} \delta E_1}{\bar{E}_{12} \bar{E}_{21} - \bar{E}_{22} \bar{E}_{11}} \quad (\text{III})$$

$$\delta c_2 = - \frac{\bar{E}_{11} \delta E_2}{\bar{E}_{12} \bar{E}_{21} - \bar{E}_{22} \bar{E}_{11}} \quad (\text{IV})$$

$$\delta c_1 = \frac{\bar{E}_{22} \delta E_1}{\bar{E}_{11} \bar{E}_{22} - \bar{E}_{12} \bar{E}_{21}} \quad (\text{V})$$

$$\delta c_1 = - \frac{\bar{E}_{12} \delta E_2}{\bar{E}_{11} \bar{E}_{22} - \bar{E}_{12} \bar{E}_{21}} \quad (\text{VI})$$

Nach Division mit Gleichung I bzw. II ergeben sich die partiellen relativen Fehler. Der relative Fehler der Einzelkomponente ergibt sich, entsprechend dem Fehlerfortpflanzungsgesetz, durch Addition der Absolutwerte der partiellen relativen Fehler.

$$\frac{dc_2}{c_2} = \left| \frac{\bar{E}_{21} \delta E_1}{\bar{E}_{21} E_1 - \bar{E}_{11} E_2} \right| + \left| - \frac{\bar{E}_{11} \delta E_2}{\bar{E}_{21} E_1 - \bar{E}_{11} E_2} \right| \quad (\text{VII})$$

$$\frac{dc_1}{c_1} = \left| \frac{\bar{E}_{22} \delta E_1}{\bar{E}_{22} E_1 - \bar{E}_{12} E_2} \right| + \left| - \frac{\bar{E}_{12} \delta E_2}{\bar{E}_{22} E_1 - \bar{E}_{12} E_2} \right| \quad (\text{VIII})$$

Entsprechend wurde die im Rechner-Programm (Abb. 50) angewendete Fehlerrechnung für das 5-Komponenten-Spektrum abgeleitet.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Überlagerung auf den Fehler der Einzelkomponente dienen die Abbildungen 52 - 57. Darin ist der Fehlerverlauf einer Komponente im 3-Komponenten-Spektrum in Abhängigkeit von der eigenen Konzentration und unter Variation der Konzentration einer der beiden anderen Komponenten dargestellt.

Der bisher diskutierte Fehler ist der "zufällige Fehler" und gilt bei optimaler Gerätefunktion. Alle anderen Fehlergrößen vom Pipettieren und Verdünnen, durch Küvettenverschmutzung usw., addieren sich. Diese Fehler sind jedoch meist von geringer Bedeutung. Erheblicher ist der Einfluß von Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Salpetersäurekonzentration. Dieser Fehler kann besonders bei Bestimmung der Salpetersäure durch Kombination mit Leitfähigkeitsmessungen den größten Anteil am Gesamtfehler bilden. Schwierigkeiten sind auch bei Proben zu erwarten, die sehr hohe U-VI-Konzentrationen oder nicht bekannte Konzentrationen anderer Nitratsalze enthalten.

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren ist teilweise erheblich (29). Deshalb müssen bei den Messungen Temperaturschwankungen vermieden werden.

5.00 Automatische Prozeßkontrolle

5.10 Anwendung beim Purex-Prozeß

Für die einzelnen Meßstellen bei der automatischen Prozeßkontrolle reduziert sich die Problemstellung meist zu einer 2- oder 3-Komponenten-Analyse mit gleichzeitiger Kontrolle der Salpetersäurekonzentration. Häufig muß sogar nur die Konzentration einer einzelnen Komponente bestimmt werden. Vorteilhaft ist weiterhin, daß von einem In-line-Verfahren weniger absolute Genauigkeit als vielmehr Zuverlässigkeit verlangt wird, um möglichst schnell Informationen über Schwankungen oder Störungen in einem

eingestellten Prozeßablauf zu erhalten. Dieser Anspruch verändert sich auch nicht, wenn der Prozeß über In-line-Instrumentierung automatisch gesteuert werden soll. Hohe absolute Genauigkeiten sind nur bei der Spaltstoffbilanz erforderlich. Prinzipiell ist für dieses Problem die Differential-Spektralphotometrie geeignet.

In der Abb. 58 ist schematisch ein Purex-Zyklus für thermische Reaktorbrandstoffe dargestellt (30). An diesem Beispiel werden im folgenden mögliche spektralphotometrische Meßstellen diskutiert. Bei der Auflösung der Brandstoffe tritt häufig neben Plutonium-IV ein erheblicher Anteil Plutonium-VI auf. Normalerweise ist die Stufenzahl der HA-Kolonnen nicht auf das schlechter extrahierbare Plutonium-VI ausgelegt, so daß dadurch Plutoniumverluste auftreten könnten. Über eine Meßstelle (S1) nach dem Auflöser läßt sich der Gehalt an Pu-VI bei Anwendung von 5 cm Schichtdicke empfindlich kontrollieren. Bei der Einstellung der Speiselösung kann das vorhandene Plutonium-VI reduziert werden. Es ist fraglich, ob bei der extremen Strahlenbelastung an dieser Stelle ein In-line-Instrument installiert werden kann. In den nachfolgenden Zyklen erscheint uns jedoch bei der Speiselösungseinstellung eine solche Meßstelle auf jeden Fall zweckmäßig.

Der Extraktionsvorgang in der HA-Kolonnen läßt sich sinnvoll durch Meßstellen in der organischen Phase des Extraktions-teiles verfolgen. Bei Anordnung von zwei Meßstellen (S2, S3) hintereinander kann neben der Erkennung von Störungen auch auf die Extraktionseffektivität geschlossen werden. Die Schichtdicken müssen entsprechend den jeweiligen Uran- und Plutoniumkonzentrationen gewählt werden.

Die Herstellung von Uran-IV aus Uranylнитrat durch elektrolytische Reduktion läßt sich spektralphotometrisch mit guter Genauigkeit verfolgen wie zahlreiche Messungen gezeigt haben. Dabei wurde die Salpetersäurekonzentration nach dem in Abschnitt 5.31 angegebenen Verfahren bestimmt. Die im Prozeß eingesetzten Uran-IV-Lösungen können über die Meßstelle (S4) kontrolliert werden.

In der Überwachung der Uran-Plutonium-Trennkolonne kann die Hauptanwendung der spektralphotometrischen Prozeßkontrolle gesehen werden. Es kann sowohl durch geeignete Positionierung der Meßstellen und entsprechende Schichtdickenwahl die Abtrennung des Plutoniums vom Uran im Extraktionsmittel (S5, 1BX) als auch der Resturangehalt im Plutoniumprodukt kontrolliert werden. Letzterem dienen die Meßstellen (S7 und S8) in der anorganischen Phase der 1 BS-Kolonne. Über die Meßstelle (S6) kann der Grad der Reoxidation des Plutoniums und die dadurch notwendig werdende Rückführung zur 1BX-Kolonne verfolgt werden.

Grundsätzlich kann diese Anordnung der Meßstellen im zweiten Zyklus wiederholt werden. Dabei sind von besonderer Bedeutung die Meßstellen bei der Speiselösungseinstellung im zweiten Pu-Zyklus und die beim Anionenaustausch-Prozeß.

Wie anfangs schon gesagt, vereinfacht sich das Problem der Mehrkomponenten-Analyse unter Prozeßbedingungen meist zu einer Analyse von einer, zwei oder drei Komponenten. Dadurch ist es leicht möglich von der bei der 5-Komponenten-Analyse getroffenen Auswahl der Bezugsbanden (Hauptbanden) abzugehen und jeweils für den speziellen Fall zweckmäßigere Banden auszuwählen. Die Benutzung von nahegelegenen "Tälern"

als Bezugspunkte ist besonders unter Prozeßbedingungen unerlässlich, weil dadurch zu einem gewissen Teil Störungen, die durch Verschmutzung der Küvetten oder durch Trübung der Lösung verursacht werden, kompensiert werden können.

5.20 Konstruktionsprinzipien der automatischen Meßeinrichtung

Für die Kontrolle einzelner Komponenten kann die wesentliche Problematik bei der spektralphotometrischen In-line-Instrumentierung eines Wiederaufarbeitungsprozesses in folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

1. Innere und äußere Verschmutzung der Durchflußküvetten und anderer in dieser Hinsicht exponierter Teile.
2. Trübungen der Lösungen durch Reste fremder Phase. Gasblasenbildung in den Küvetten.
3. Strahlenschädigung der Küvetten (Braunfärbung) und anderer strahlenexponierter Teile.
4. Messung mehrerer Prozeßströme mit einer zentralen Meßeinrichtung (Probenwechsel).

Die im folgenden grob zusammengefaßten Überlegungen sollen als Anhaltspunkte für die Lösung dieser Problematik dienen.

Grundsätzlich scheint uns die Anwendung des Zweistrahl-Photometer-Prinzipes in der Art besonders zweckmäßig, daß zur Messung das Signal einer Bande (I) und das einer

Wellenlänge, bei der die Substanz nicht absorbiert (I_0), verwendet wird, weil dadurch Verschmutzungen und Trübungen zumindest in einem gewissen Maße kompensiert werden können. Wegen der unvollkommenen Äquivalenz von Detektoren und Verstärkern empfiehlt sich ein gemeinsamer Detektor und Verstärker. Pulsiertes Licht sollte wegen der Anwendbarkeit von Wechselstromverstärkern verwendet werden (16).

Zur Monochromatisierung können, wenn es die natürliche Bandbreite zuläßt, einfache Glas- oder Interferenzfilter eingesetzt werden (31, 32).

Die Küvetten sollten wegen der Strahlenbelastung möglichst geringe Volumina bei optimaler Apertur besitzen. Die Küvettenkörper können aus Edelstahl, die Fenster aus strahlenbeständigem Glas (13) gefertigt werden. Die Konstruktion sollte die Ansammlung von Gasblasen verhindern (15, 26).

Sollen Probenwechsler eingesetzt werden, muß mit erheblichem konstruktivem Aufwand gerechnet werden, da entweder die Küvette oder die Meßeinrichtung bewegt werden muß. Eine andere Möglichkeit wäre die Verwendung einer gemeinsamen Küvette für die einzelnen Ströme, was erhebliche Totzeiten mit sich bringen würde und eine Ventilsteuerung erfordert. Es muß grundsätzlich geprüft werden, ob der Einsatz von Probenwechslern sinnvoll ist, weil die Kosten für die Meßeinrichtung gering sein dürften und deshalb jede Meßstelle mit einer eigenen Meßeinrichtung versehen werden könnte. In der Abb. 59 ist schematisch der Aufbau einer Meßeinrichtung für Einzelkomponenten skizziert, der im wesentlichen einem Vorschlag der "ORNL In-line-Instrumentation Group" folgt (14).

Das Gerät arbeitet mit einem schnell rotierenden Doppel-
filter als Monochromator. Dabei wird durch das Inter-
ferenzfilter F_1 monochromatisches Licht erzeugt, dessen
Wellenlänge einer ausgewählten Bande der Komponente ent-
spricht. Das Interferenzfilter F_2 ist nur für Licht einer
Wellenlänge durchlässig, bei der die Substanz nicht ab-
sorbiert. Das die Küvette verlassende Licht befolgt eine
Rechteckfunktion, deren Extremwerte I und I_0 entsprechen.
Nach logarithmischer Verstärkung der Detektorsignale wird
die logarithmische Differenz von I und I_0 geschrieben,
die der Konzentration der Komponente direkt proportional
ist. Empfehlenswert ist in gewissen Abständen die Messung
eines Standards. Grundsätzlich ist dadurch eine Eigenkali-
brierung der Meßeinrichtung möglich.

Bei der simultanen Prozeßkontrolle mehrerer Komponenten ist
es fraglich, ob im In-line-Instrument auf die Anwendung
eines echten Vergleichsstrahlenganges verzichtet werden
kann. Das ist auch von der speziellen Problemstellung ab-
hängig.

In Abb. 60 ist schematisch eine Meßeinrichtung mit Ver-
gleichsstrahlengang skizziert, die wir zumindest als Dis-
kussionsgrundlage für geeignet halten. Zur Monochromati-
sierung könnte in Analogie zu Abb. 59 eine rotierende
Scheibe verwendet werden, die sich sektorenförmig aus der
erforderlichen Anzahl von Interferenzfiltern aufbaut. Ein
Strahlteiler, der mit erheblich größerer Drehzahl als die
Filterscheibe rotiert, durchstrahlt abwechselnd die Proben-
und die Vergleichsküvette. Zur Kompensation unterschied-
licher Verschmutzung und Strahlenschädigung könnten die
Küvetten abwechselnd für Proben und Vergleichsstrom benutzt

werden. Über ein verspiegeltes Prisma werden die beiden Strahlen dem Detektor zugeführt. Die Detektorsignale können nach logarithmischer Verstärkung und Analog-Digital-Umwandlung der Prozeßdatenverarbeitung zugeführt werden.

Das Problem des Probenwechsels stellt sich hier genauso wie vorher jedoch mit dem Unterschied, daß die Kosten für die Mehrkomponenten-Meßeinrichtung erheblich höher sein dürften als die der für einzelne Komponenten.

Eine umfassende Zusammenstellung über Spektralphotometer in der Betriebsüberwachung geben J. Hengstenberg, B. Sturm und O. Winkler (26).

6.00 Experimentelles

6.10 Herstellung der Bezugslösungen der einzelnen Oxidationsstufen

6.11 Plutonium-IV

Die Lösungen wurden durch Auflösung von Plutoniummetall und anschließende Peroxidfällung, wie in (17) beschrieben, hergestellt.

6.12 Plutonium-III

Die Lösungen wurden aus Plutonium-IV durch Reduktion mit Hydroxylammoniumnitrat bereitet. Die Vollständigkeit der Reduktion wurde spektralphotometrisch überprüft.

6.13 Plutonium-VI

Plutonium-VI wurde durch Oxidation von Plutonium-IV mit Ozon hergestellt. Die Oxidation wurde spektralphotometrisch kontrolliert. Die einzelnen Spektren wurden in Durchflußküvetten, unter ständigem Einleiten von Ozon in ein Zwischengefäß, aufgenommen.

6.14 Uran-VI

Für diese Lösungen wurde $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. der Fa. Merck, Darmstadt, verwendet.

6.15 Uran-IV

U-IV-Lösungen wurden durch elektrolytische Reduktion von U-VI nach einem Verfahren von E. Schwind (33) hergestellt. Die Vollständigkeit der Reduktion wurde polarographisch kontrolliert.

6.16 Plutonium-IV und Uran-VI in Tri-n-butylphosphat-Lösung

Durch Extraktion der entsprechenden Lösungen mit 20 Vol.% TBP-n-Alkan (C_{10} - C_{13} n-Kohlenwasserstoff) wurden die organischen Bezugslösungen bereitet.

6.20 Analytik

In der Regel wurde Uran und Plutonium mittels Röntgenfluoreszenz nach einem Verfahren von D. Ertel (34) bestimmt. Die Stammlösungen wurden noch zusätzlich durch potentiometrische bzw. coulometrische Präzisionsverfahren

kontrolliert (35). Restmengen Uran-VI in den Uran-IV-Lösungen wurden polarographisch analysiert. Die freie Säure der einzelnen Bezugslösungen wurde in 2-Propanol-Lösung titriert (36).

6.30 Apparate

6.31 Spektralphotometer

Zur Aufnahme der Spektren verwendeten wir ein Cary-Spektralphotometer Modell 14. Aus Strahlenschutzgründen wurde ein spezieller Handschuhkasten in den Küvettenraum eingebaut. Die Küvetten waren grundsätzlich aus optischem Spezialglas. Die Schichtdicke betrug 10 mm; außer bei den Untersuchungen über die Befolgung des Lambertschen Gesetzes. In der Vergleichsprobe wurde der jeweiligen Konzentration entsprechende Salpetersäure verwendet, obwohl im Bereich zwischen 400 und 850 nm die Salpetersäurekonzentration der Vergleichsprobe praktisch ohne Einfluß auf die Messung ist.

6.32 Leitfähigkeitsmessung

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Lösungen wurden mit einem WTW-Gerät (Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten, Weilheim) Modell LF 39T mit Temperaturkompensation und einer Eintauchzelle LTA (Platin-Mohr-Elektroden) gemessen.

6.40 Auswertung

Die Spektren wurden auf Lochstreifen mit dem "Cary Digital Readout-System" (siehe Cary Bulletin 200) gespeichert. Die Extinktionswerte wurden über das gesamte Spektrum in Intervallen von 10 Å registriert. Zur Berechnung der molaren Extinktionskoeffizienten diente ein IBM-1130-Rechner, der die Spektren auch tabellierte.

Bei der quantitativen Analyse ist es zweckmäßig, an Stelle des molaren Extinktionskoeffizienten die Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten zwischen einer ausgewählten Bande und einem nahegelegenen Tal zu verwenden. Dieser Differenzwert wird als relativer molarer Extinktionskoeffizient bezeichnet. Im gegebenen Beispiel einer 5-Komponenten-Analyse wählten wir als Bezugspunkte die "Täler" bei 518 und 747 nm.

Herrn Prof.Dr.F. Baumgärtner danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Unterstützung durch zahlreiche Diskussionen.

Den Herren B. Powietzka und K. Flory danken wir für Ihre Mitarbeit bei den Messungen. Herrn Dr. G. Baumgärtel haben wir für die freundliche Überlassung der Leitfähigkeitsdaten und Herrn M. Linke für die Anfertigung der Zeichnungen zu danken.

7.00 Literatur

1. R.P. Bauman
"Absorption Spectroscopy"
John Wiley a. Sons. Inc., New York, London (1962).
2. H. Schmidt
"UV- und NIR-Absorptionsspektroskopie für die Analyse von Aromatengemischen", Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 21, (1968), 334.
3. R.E. Connick et al.
"Spectrophotometric Studies of Plutonium in Aqueous Solution", The Transuranium Elements NNES IV-14 B, 559
Mc.Graw-Hill Book Co., New York, 1949.
4. V.B. Shevchenko, V.G. Timoshev u. A.A. Volkova
"Stability Constants of Nitrate Complexes of Trivalent Plutonium in Aqueous and TBP Solutions", Sov.Journ.Atom. Energy (engl. Translat.) 6, (1960), 293.
5. J.C. Hindman
"....the Nitrate Complex Ions of Plutonium-IV...."
The Transuranium Elements, NNES, IV, 14 B, 388
McGraw-Hill Book Co., New York, 1949.
6. J.C. Hindman
"Ionic and Molecular Species of Plutonium in Solution"
The Actinide Elements, NNES, IV, 14 A, 301, McGraw-Hill Book Co., New York, 1954.

7. H.A.C. McKay u. J.L. Woodhead
"A Spectrophotometric Study of the Nitrate Complexes of Uranium-IV", J.Chem.Soc. 142, (1964), 717.
8. J.L. Ryan
"Anion Exchange and Non-aqueous Studies of the Anionic Nitrate Complexes of the Hexavalent Actinides", J. Phys. Chem., 65, 1099 (1961).
9. R.H. Betts u. R.K. Michels
"Ionic Association in Aqueous Solution of Uranyl Sulphate and Uranyl Nitrate", J.Chem.Soc. (1949), 286.
10. M.N. Myers
"Absorption Spectra of Plutonium and Impurity Ions in Nitric Acid Solution", HW-44744 (1956), Hanford.
11. C.A. Colvin
"Quantitative Determination of Plutonium Oxidation States in variable Nitric Acid Solutions for Control Laboratories, Spectrophotometric", RL-SA-33 (1965) Oak Ridge Nat. Lab..
12. P. Markl et al.
"In-line Measurements by Colorimetry"
I. Measurements of Absorption Spectra for Direkt Colorimetric Determination of Uranium, ETR 221 (1966) Eurochemic, Belgien.
13. C.A. Prohaska
"A Flow Colorimeter for Measuring of Uranium Concentration in Process Streams", DP 229, 1957, Savannah River Lab..

14. J.W. Landry
"In-line Instrumentation: Gamma Monitor, Uranium Colorimeter, ORNL-2978, (1960), Oak Ridge Nat.Lab..
15. F.A. Scott u. R.D. Dierks
"Photometer for Continous Determination of Uranium in Radioactive Process Streams". Anal.Chem., 32, (1960), 268.
16. D.W. Colvin
"A Colorimeter for In-line Analysis of Uranium and Plutonium Solutions". DP-461, 1960, Savannah River Lab..
17. W. Ochsenfeld u. H. Schmieder
KFK-610, Juni 1967, Ges.f.Kernforschung, Karlsruhe.
18. C.F. Hiskey
"Principles of Precision Colorimetry". Anal.Chem., 21, (1949) 1440.
19. G. Phillips
"Precise Determination of Plutonium by Differential Spectrophotometry". The Analyst, 83, (1958), 75.
20. C.D. Susano, O. Menis u. C.K. Talbott
"Differential Spectrophotometric Method for Determination of Uranium", Anal.Chem. 28, (1956), 1072.
21. M.Ye. Krevinskaya et al.
"The Properties of Nitric Acid Solutions of Plutonyl-Ion.- II. Complexing of the Plutonyl Ion in Nitric Acid Solutions", Radiochem. (USSR, engl. Translat.) 1, 244 (1960).

22. L. Kaplan, R.A. Hildebrandt u. M. Ader
"The Trinitratouranyl Ion in Organic Solvents".
J. Inorg. Nucl. Chem. 2, (1956) 153.
23. D.E. Horner et al.
"Fission Product Recovery from Waste Solutions by
Solvent Extraction". Nucl.Science and Eng. 17, (1963) 234.
24. R.F. Maness
"Corrosivness of Purex High-Level Waste Solutions".
BNWL-1237, Nov. 1969, Hanford.
25. G. Baumgärtel et al.
"Dichte und Leitfähigkeit in salpetersauren Plutonium-
Lösungen", Anal.Chim.Acta, im Druck.
26. J. Hengstenberg, B. Sturm, O. Winkler
"Messen und Regeln in der Chemischen Technik", Springer-
Verlag, Berlin, 1964.
27. G. Baumgärtel
Privatmitteilung
Ges.f.Kernforschung, Institut für Heisse Chemie, Karlsruhe.
28. "Optimum Spectrophotometer Parameters"
Cary Application Report AR-14-2, 1964.
29. D.A. Costanzo, R.E. Biggers
"A Study of Polymerization of Plutonium-IV....."
ORNL-TM 585, 1963, Oak Ridge Nat. Lab..
30. Eurochemic
First Activity Report, 1959-1961, Mol, Belgien.

31. G. Kortüm
"Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie", S. 67
Springer-Verlag, Berlin, 1955.
32. B.V. Shelemin
"Automatic Analyzers of Radiochemical Media", S. 104,
Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1967.
33. E. Schwind
Privatmitteilung
Ges.f.Kernforschung, Institut für Heisse Chemie, Karlsruhe.
34. D. Ertel u. W. Wettstein
"Röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung von Uran und
Plutonium in Kernbrennstoff-Lösungen", KFK-747, Ges.f.
Kernforschung, Karlsruhe.
35. L. Lindner, A.v. Baeckmann
"Verfahren zur chemisch-analytischen Bestimmung von Plu-
tonium und Uran in oxidischen Kernbrennstoffen".
KFK-701, EUR 3714d (1967), Ges.f. Kernforschung,
Karlsruhe.
36. H. Schmieder u. E. Kuhn
"Bestimmung der freien Säure in Plutonium-, Uran- und
Thorium-Lösungen", Talanta, 16 (1969), 691.

Tabelle 1: Zusammensetzung aufkonzentrierter hochaktiver Purex-Abfallösungen

	IWW Purex-Waste (23)	IWW Purex-Waste (24)
	M/l	M/l
H ⁺	4,0	5,8
SO ₄ ²⁻	1,0	ca. 0,4
NO ₃ ⁻	4,5	6,9
Fe ³⁺	0,5	0,15
Cr ³⁺	0,01	0,02
Ni ₂ ²⁺	0,01	0,01
UO ₂ ²⁺	0,005	----

Tab.2

Indizierung der rel.mol. Extinktionskoeffizienten und deren Säurefunktionen mit Angabe der relativen Standardabweichung

	(i) Wellenlänge nm	(j) Komponente	"Tal" nm	Säurefunktion (Ausgleichsrechnung)	rel. Standardabw. σ
$\Delta \bar{E}_{11}$	602	Pu-III	518	= 35,44 - 0,8476 [H] + 0,5530 [H] ² - 0,0701 [H] ³	0,43
$\Delta \bar{E}_{12}$	602	Pu-IV	518	= - 4,456 + 0,0892 [H] - 0,0878 [H] ² + 0,0235 [H] ³	0,37
$\Delta \bar{E}_{13}$	602	Pu-VI	518	= - 9,295 - 0,3753 [H] + 0,0670 [H] ² - 0,0009 [H] ³	0,45
$\Delta \bar{E}_{14}$	602	U-IV	518	= 3,470 - 0,4820 [H] + 0,0644 [H] ² - 0,0025 [H] ³	0,08
$\Delta \bar{E}_{15}$	602	U-VI	518	= 0,00	
$\Delta \bar{E}_{21}$	476	Pu-III	518	= 2,069 - 0,2592 [H] + 0,1482 [H] ² - 0,0226 [H] ³	0,12
$\Delta \bar{E}_{22}$	476	Pu-IV	518	= 52,26 + 12,879 [H] - 2,8362 [H] ² + 0,1075 [H] ³	1,6
$\Delta \bar{E}_{23}$	476	Pu-VI	518	= - 0,470 + 0,2445 [H] + 0,0469 [H] ² + 0,0058 [H] ³	0,20
$\Delta \bar{E}_{24}$	476	U-IV	518	= 14,91 + 2,235 [H] - 0,4959 [H] ² + 0,0258 [H] ³	0,24
$\Delta \bar{E}_{25}$	476	U-VI	518	= 0,7576 - 0,6441 [H] + 0,3882 [H] ² - 0,0575 [H] ³	0,02
$\Delta \bar{E}_{31}$	831	Pu-III	747	= 2,747 + 0,2269 [H] - 0,1471 [H] ² + 0,0113 [H] ³	0,20
$\Delta \bar{E}_{32}$	831	Pu-IV	747	= 3,454 - 0,9276 [H] + 0,3029 [H] ² - 0,0455 [H] ³	0,50
$\Delta \bar{E}_{33}$	831	Pu-VI	747	= 529,3 - 3,939 [H] - 7,022 [H] ² + 0,2812 [H] ³	7,4
$\Delta \bar{E}_{34}$	831	U-IV	747	= 4,291 - 0,4441 [H] + 0,0533 [H] ² - 0,0055 [H] ³	0,14
$\Delta \bar{E}_{35}$	831	U-VI	747	= 0,00	
$\Delta \bar{E}_{41}$	648	Pu-III	518	= 0,6101 - 0,1702 [H] + 0,1540 [H] ² - 0,0242 [H] ³	0,22
$\Delta \bar{E}_{42}$	648	Pu-IV	518	= 19,33 + 0,4130 [H] - 0,0679 [H] ² - 0,0066 [H] ³	0,61
$\Delta \bar{E}_{43}$	648	Pu-VI	518	= - 9,454 - 0,4472 [H] + 0,1221 [H] ² - 0,0072 [H] ³	0,64
$\Delta \bar{E}_{44}$	648	U-IV	518	= 41,45 - 7,324 [H] + 1,298 [H] ² - 0,0975 [H] ³	0,98
$\Delta \bar{E}_{45}$	648	U-VI	518	= 0,00	
$\Delta \bar{E}_{51}$	415	Pu-III	518	= 8,693 + 1,016 [H] + 0,1700 [H] ² + 0,0205 [H] ³	1,1
$\Delta \bar{E}_{52}$	415	Pu-IV	518	= 3,561 - 0,1239 [H] + 0,0776 [H] ² - 0,0019 [H] ³	0,33
$\Delta \bar{E}_{53}$	415	Pu-VI	518	= - 0,6389 + 0,3491 [H] + 0,5315 [H] ² - 0,0316 [H] ³	0,65
$\Delta \bar{E}_{54}$	415	U-IV	518	= + 1,007 + 0,6009 [H] - 0,1365 [H] ² + 0,0110 [H] ³	0,13
$\Delta \bar{E}_{55}$	415	U-VI	518	= + 7,775 + 0,7550 [H] - 0,0144 [H] ² - 0,0015 [H] ³	0,07

Tab. 3

Säurefunktionen der elektrischen Leitfähigkeit von salpetersauren Uran-VI und Plutonium-IV- Lösungen. 20 °C

Metallkonzentration g/l *	Säurefunktion (Ausgleichsrechnung)	Bezeichnung
0	$[\text{HNO}_3] = - 0,494 + 7,991 \cdot \rho - 14,646 \cdot \rho^2 + 15,352 \cdot \rho^3$	$f_1(\rho)$
10	$[\text{HNO}_3] = - 0,531 + 8,221 \cdot \rho - 14,884 \cdot \rho^2 + 15,555 \cdot \rho^3$	$f_2(\rho)$
20	$[\text{HNO}_3] = - 0,552 + 8,367 \cdot \rho - 15,090 \cdot \rho^2 + 15,886 \cdot \rho^3$	$f_3(\rho)$
30	$[\text{HNO}_3] = - 0,543 + 8,340 \cdot \rho - 15,233 \cdot \rho^2 + 16,637 \cdot \rho^3$	$f_4(\rho)$
40	$[\text{HNO}_3] = - 0,591 + 8,624 \cdot \rho - 15,892 \cdot \rho^2 + 17,719 \cdot \rho^3$	$f_5(\rho)$

* Für die Funktionen mit 10 und 20 g Metall/l wurden die Uran-VI- und Plutonium-IV-Meßwerte zur Ausgleichsrechnung verwendet. Für 30 und 40g Metall/l wurden nur die Uran -VI- Meßwerte verwendet.

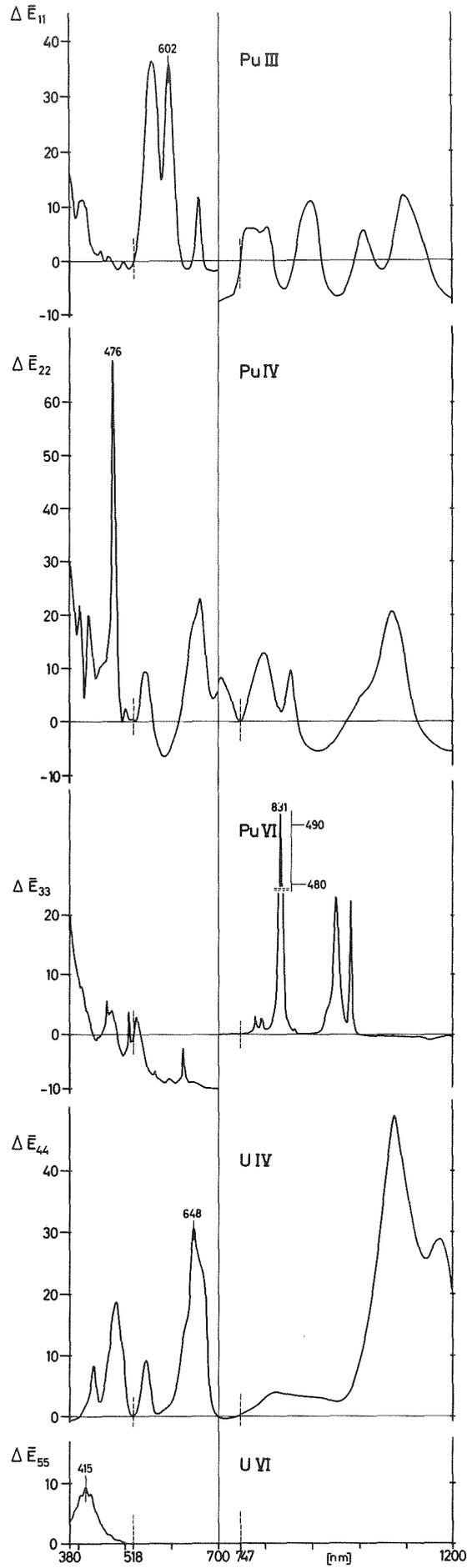


Abb.1
 Absorptionsspektren
 von Pu III, Pu IV, Pu VI,
 U IV, U VI in 2,2 M HNO₃
 bei 23°C und deren
 relative molare
 Extinktionskoeffizienten,
 bezogen auf die "Täler"
 bei 518 und 747 nm

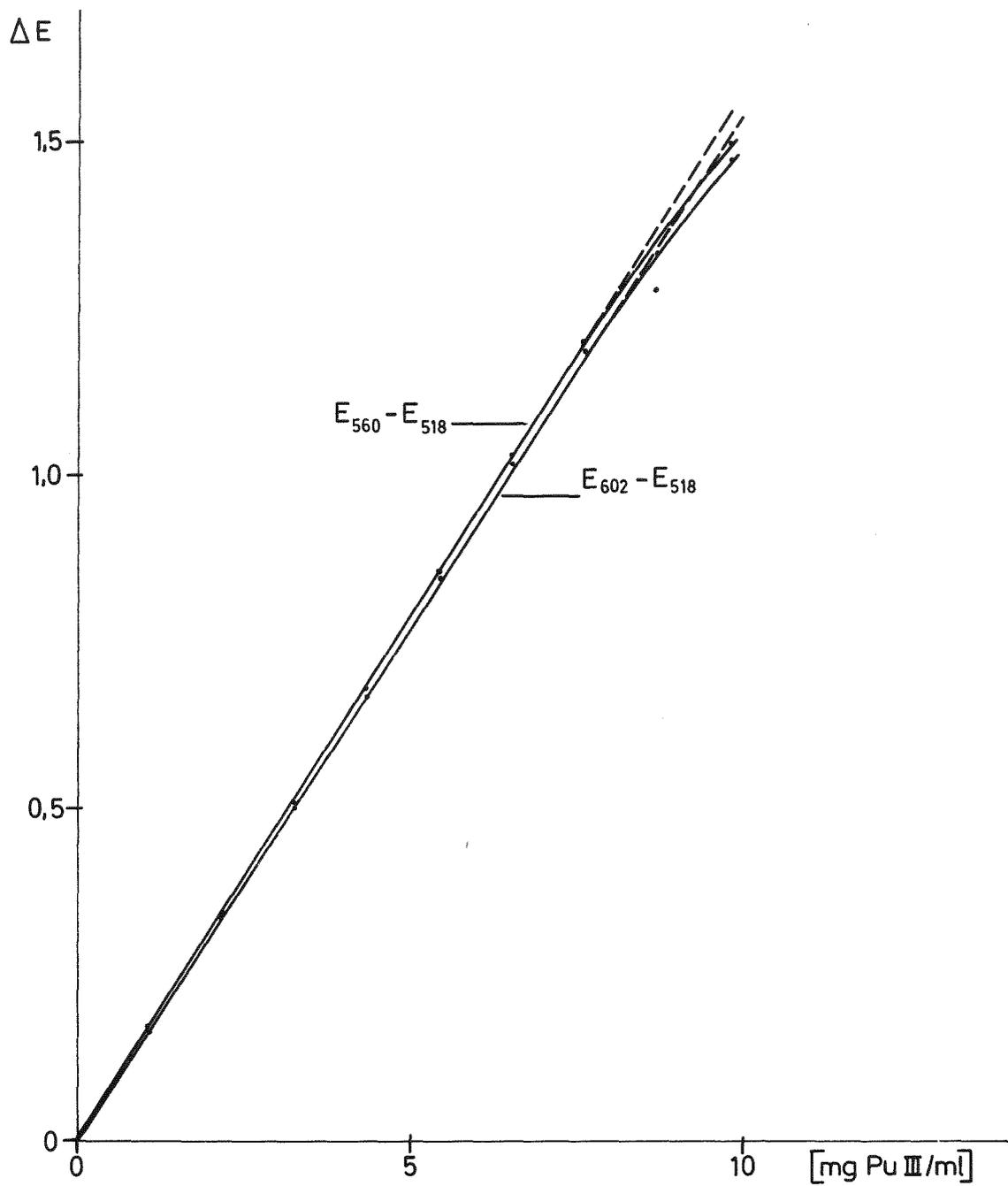


Abb.2 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für Pu III.
 Banden bei 602 und 560 nm. HNO₃ –
 Konzentration 1,5 M

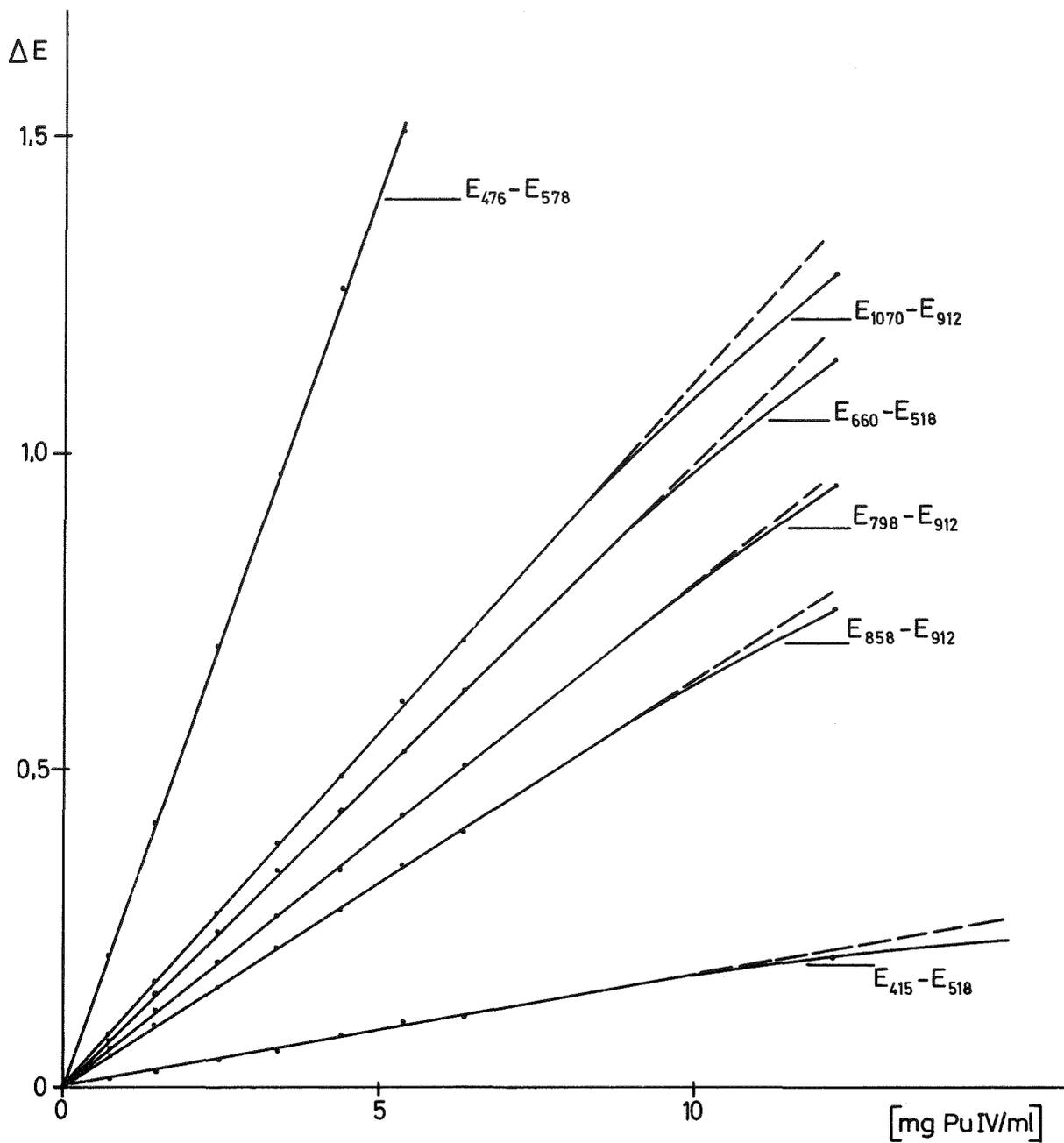


Abb.3 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für Pu IV.

Banden bei 1070, 853, 798, 660, 476, 415 nm. (2,2 M HNO₃)

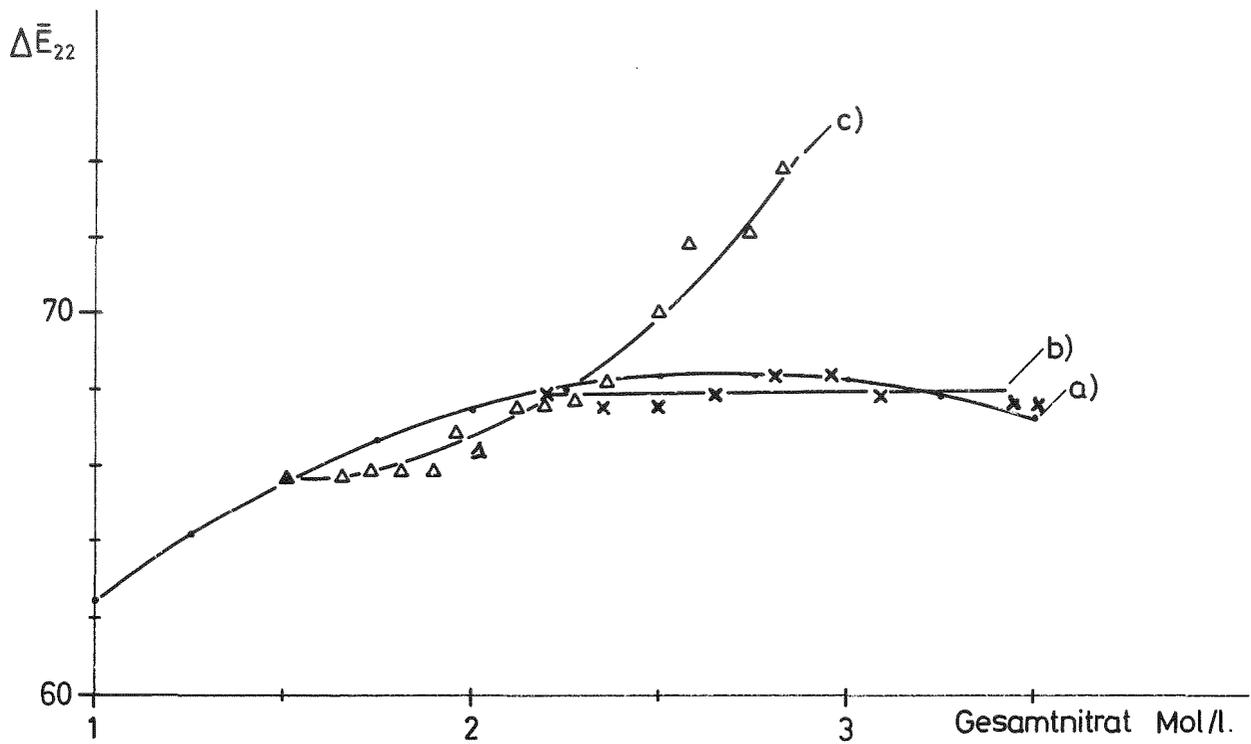


Abb. 4 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten der PuIV-Bande bei 476 nm von der Gesamtnitrat-Konzentration

- a) HNO_3
- b) 2,2 M $\text{HNO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- c) 1,5 M $\text{HNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

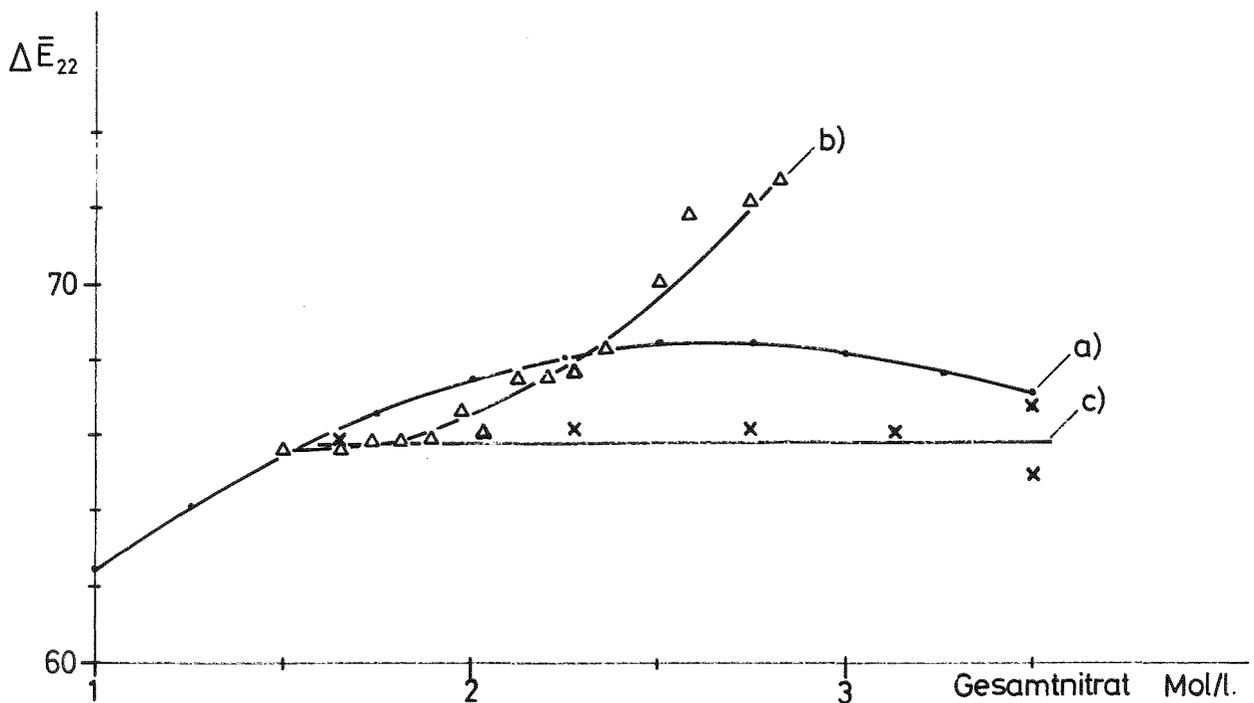


Abb. 5 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten der PuIV-Bande bei 476 nm von der Gesamtnitrat-Konzentration

- a) HNO_3
- b) 1,5 M $\text{HNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$
- c) 1,5 M $\text{HNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ gemessen gegen die entsprechende $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration in der Vergleichsprobe

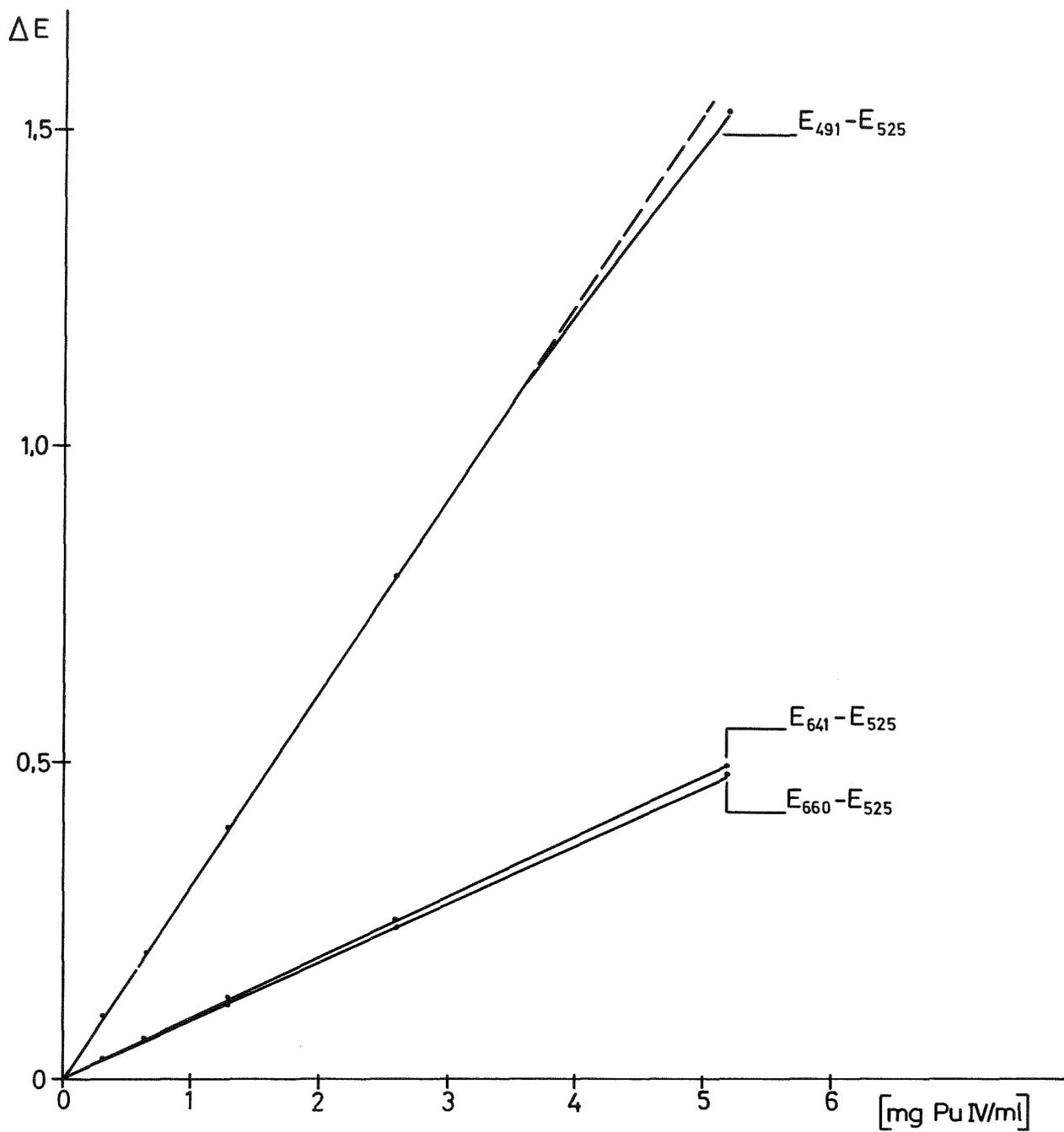
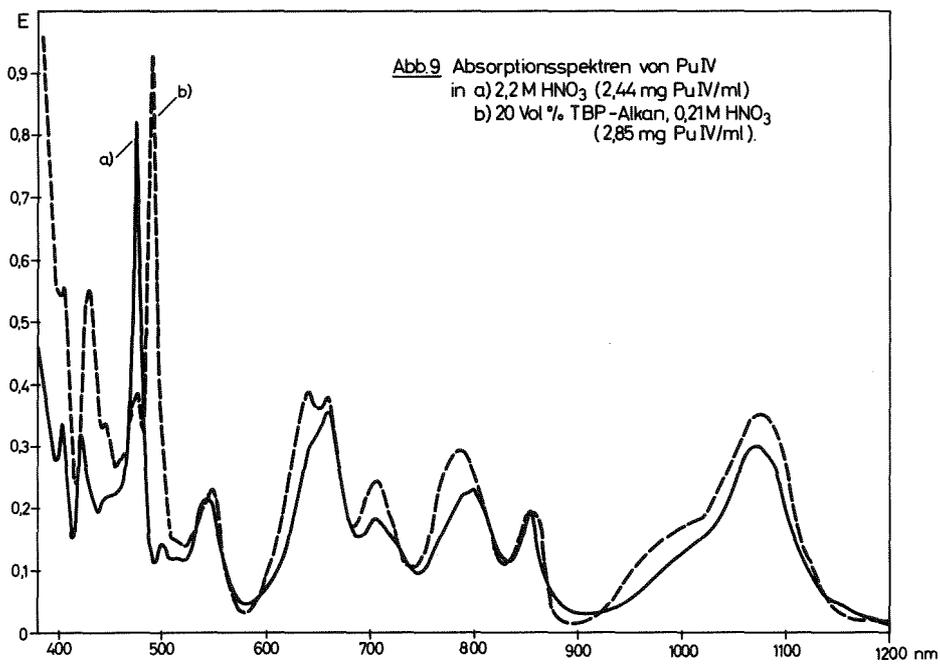
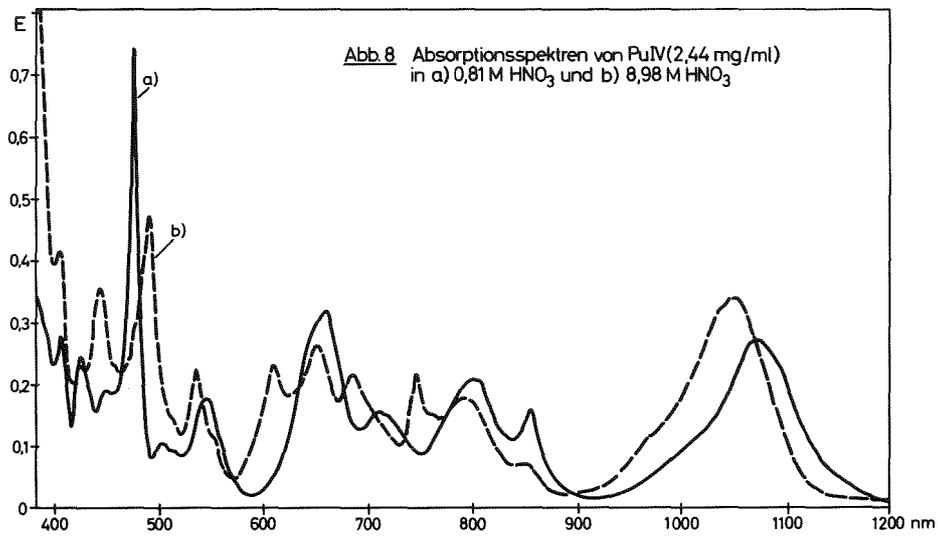
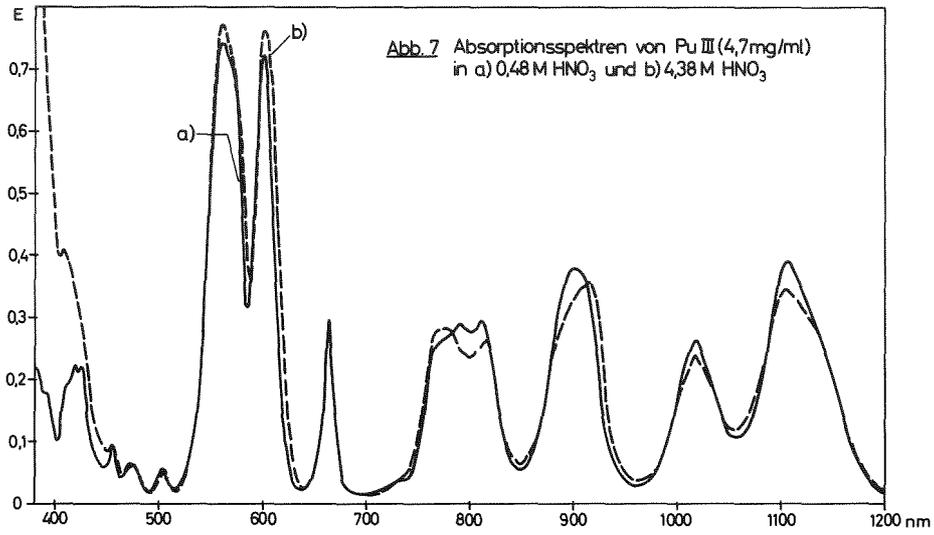


Abb. 6 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für Pu IV in 20 V% TBP-Alkan. Banden bei 491, 641, 660 nm (0,21 M HNO₃)



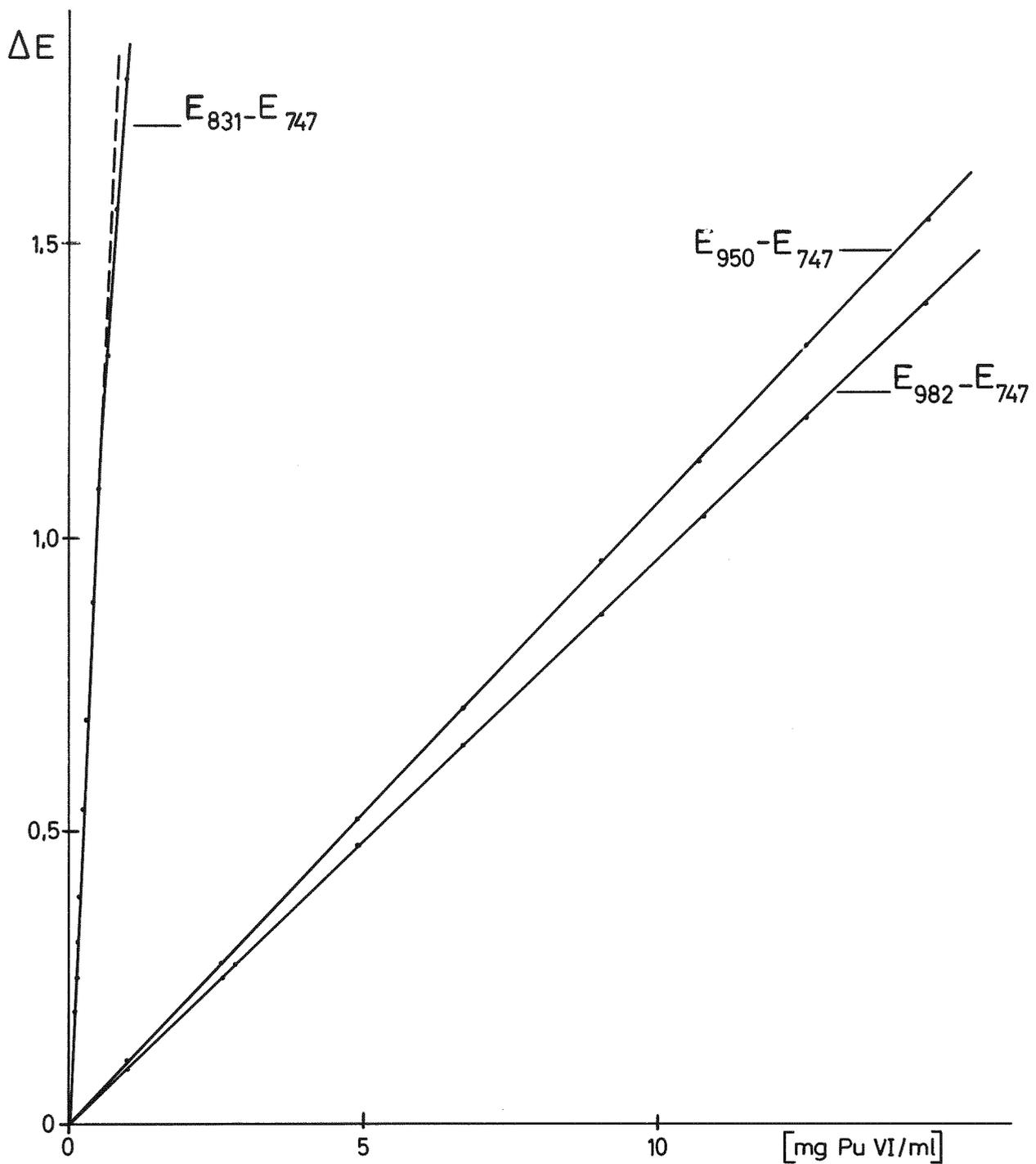
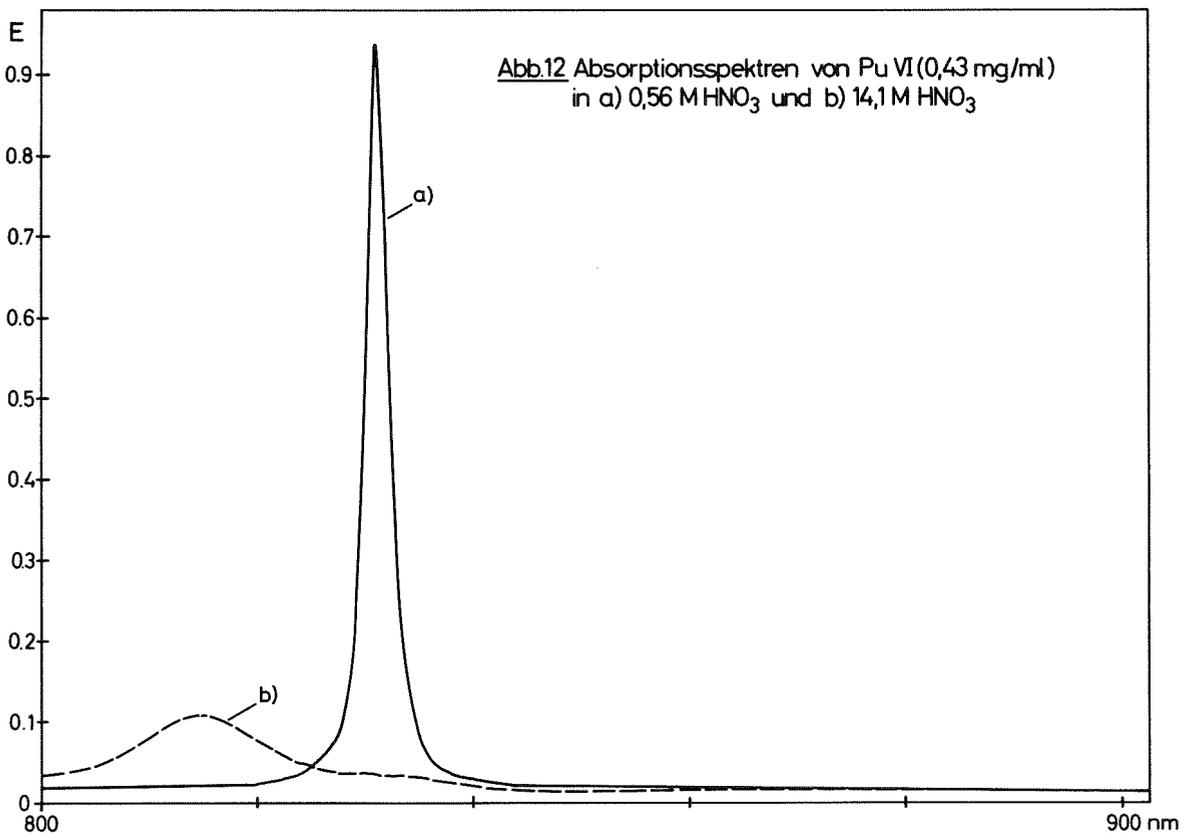
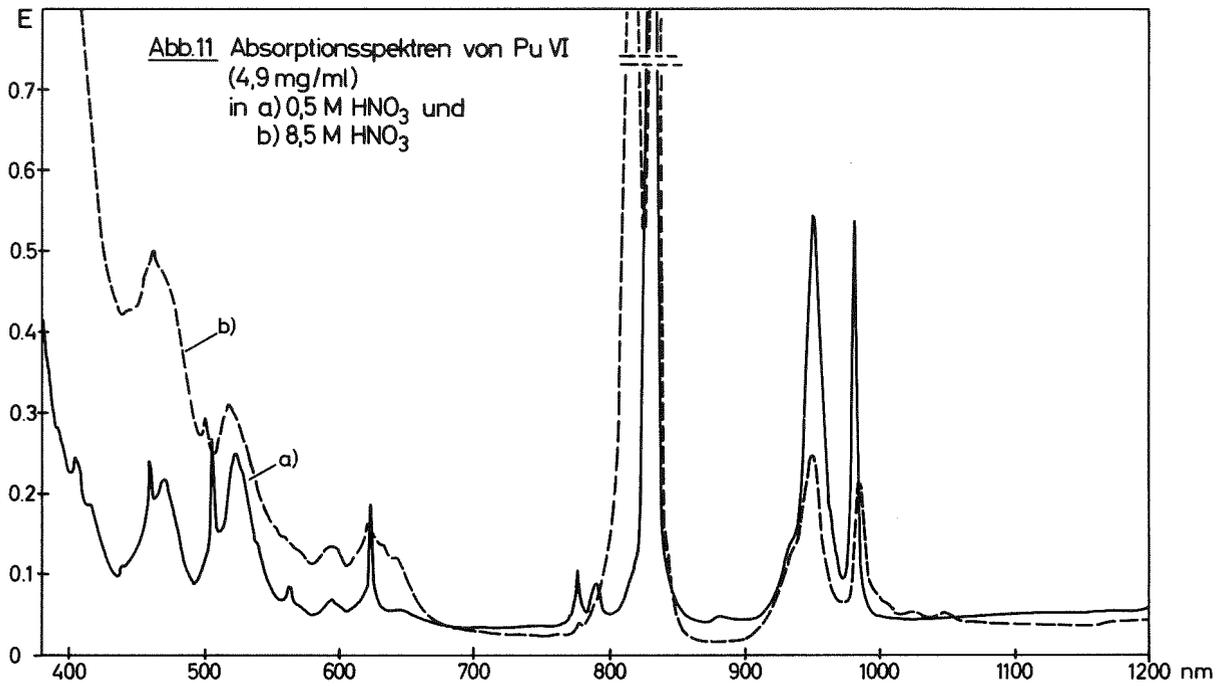


Abb.10 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für Pu VI.
Banden bei 831, 950, 982 nm. (1.3 M HNO_3)



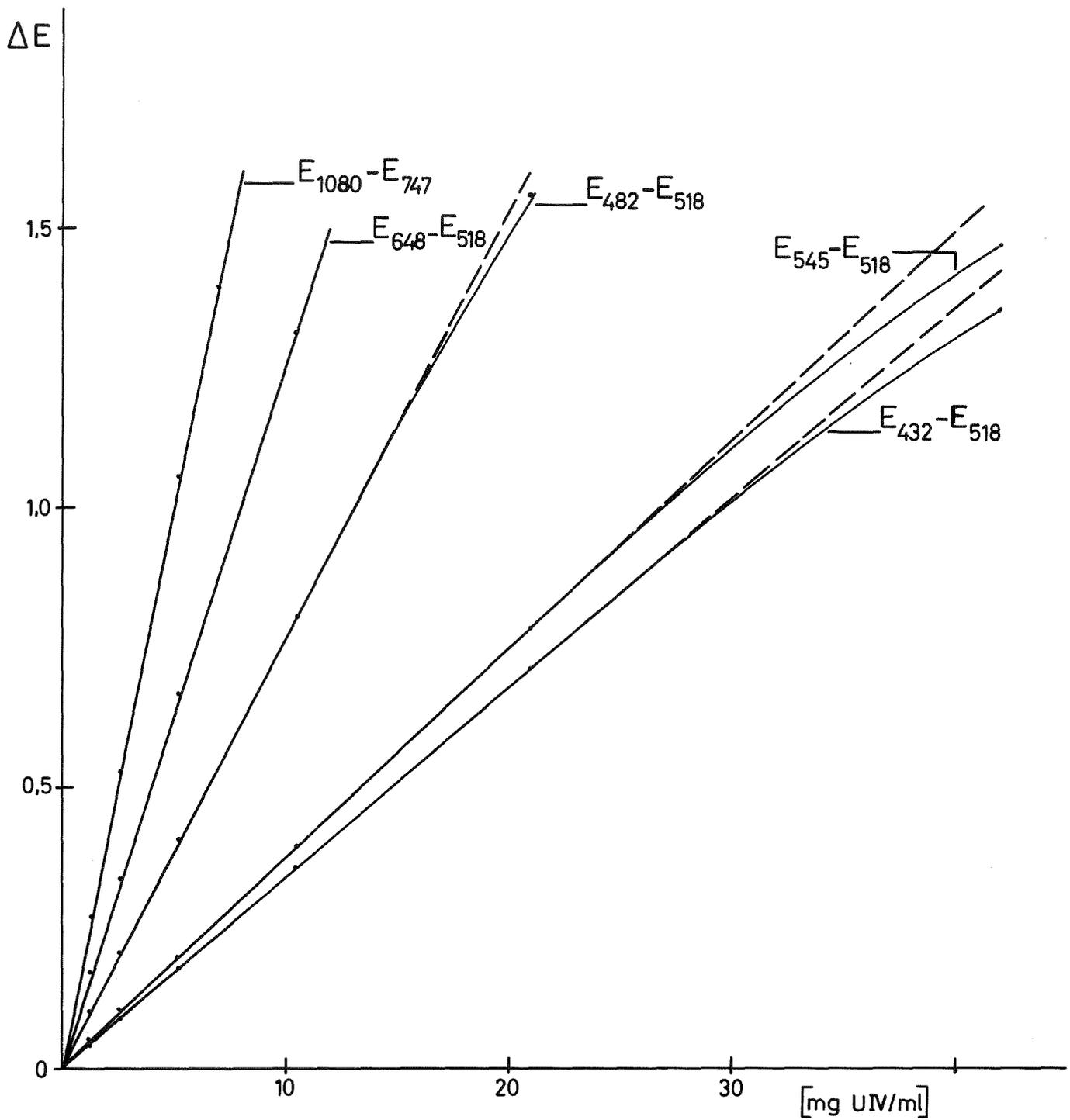


Abb.13 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für UV.
 Banden bei 1080, 648, 545, 482, 432 nm. (2,17M HNO₃)

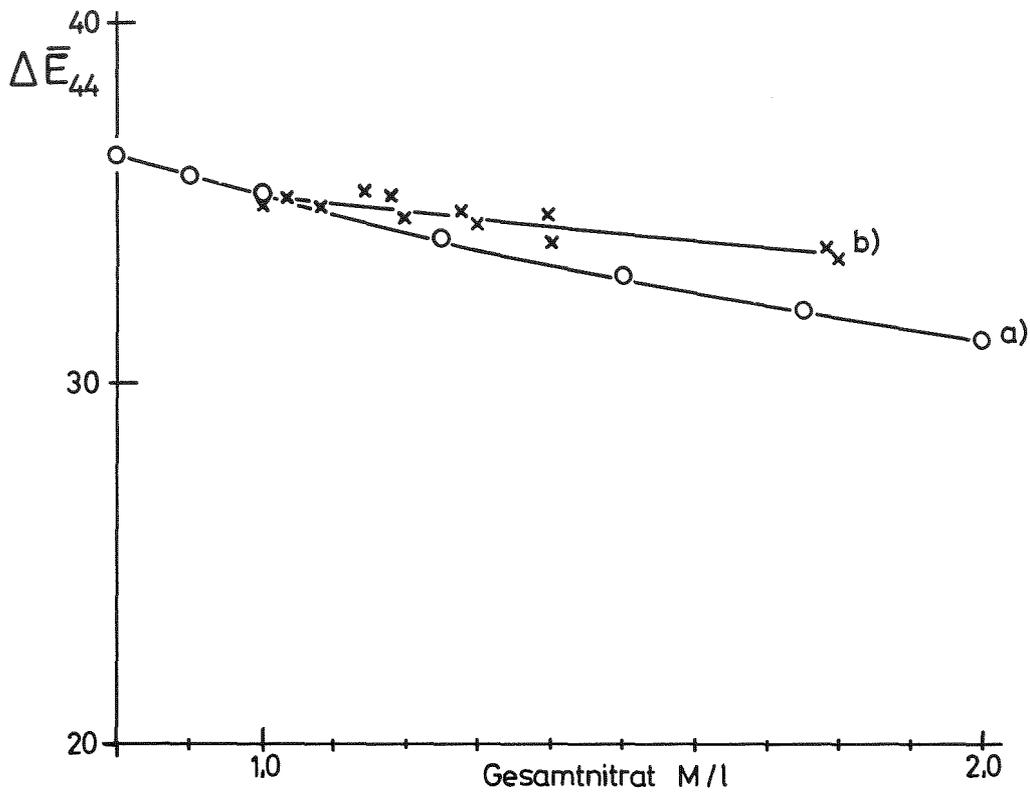


Abb. 14 Abhängigkeit des rel. mol. Extinktionskoeffizienten der U-IV-Bande bei 648 nm von der Gesamtnitratkonzentration
 a) $\circ-\circ$ HNO_3
 b) $\times-\times$ $1.0 \text{ M HNO}_3 + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

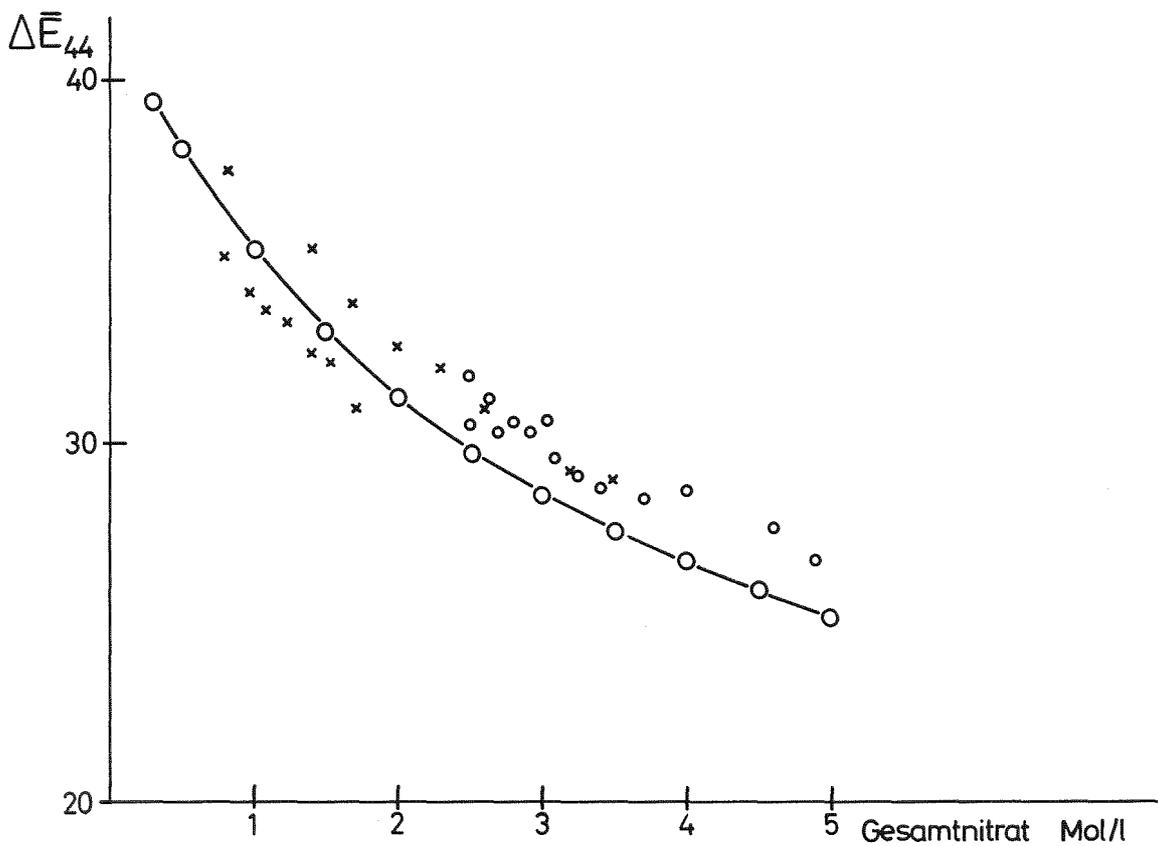


Abb. 15 Abhängigkeit des rel. mol. Extinktionskoeffizienten der U-IV-Bande bei 648 nm von der Gesamtkonzentration
 $\circ-\circ$ HNO_3
 $\times-\times$ $0.8 \text{ M HNO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$
 $\circ-\circ$ $2.5 \text{ M HNO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$

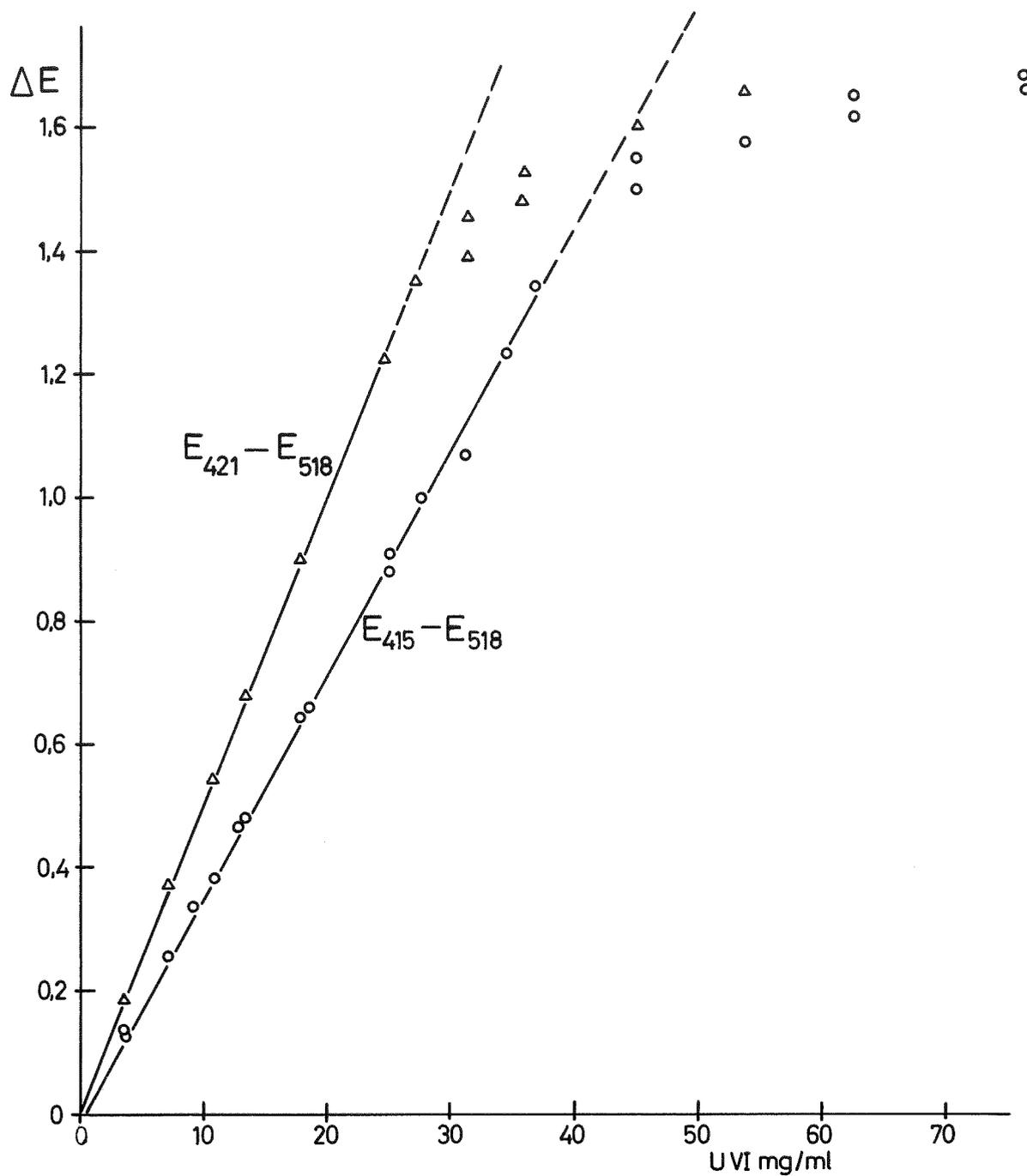
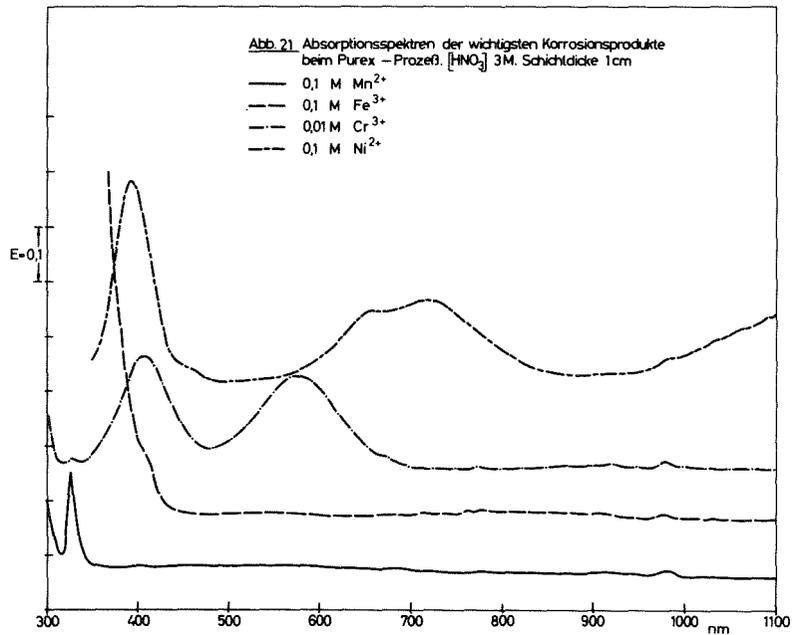
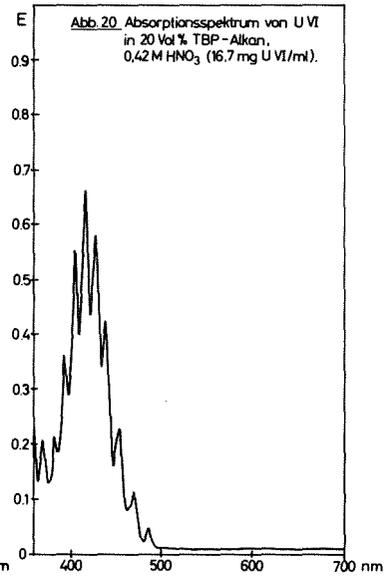
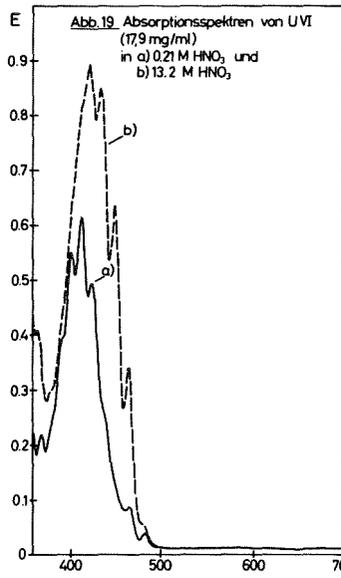
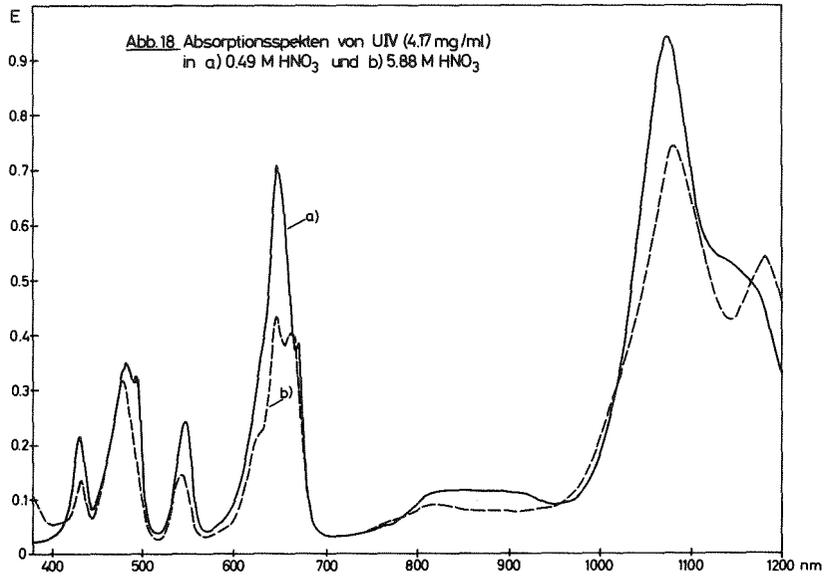


Abb.16 Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für
 U-VI, Hauptbande
 \triangle — \triangle 10 M HNO_3
 \circ — \circ 1 M HNO_3



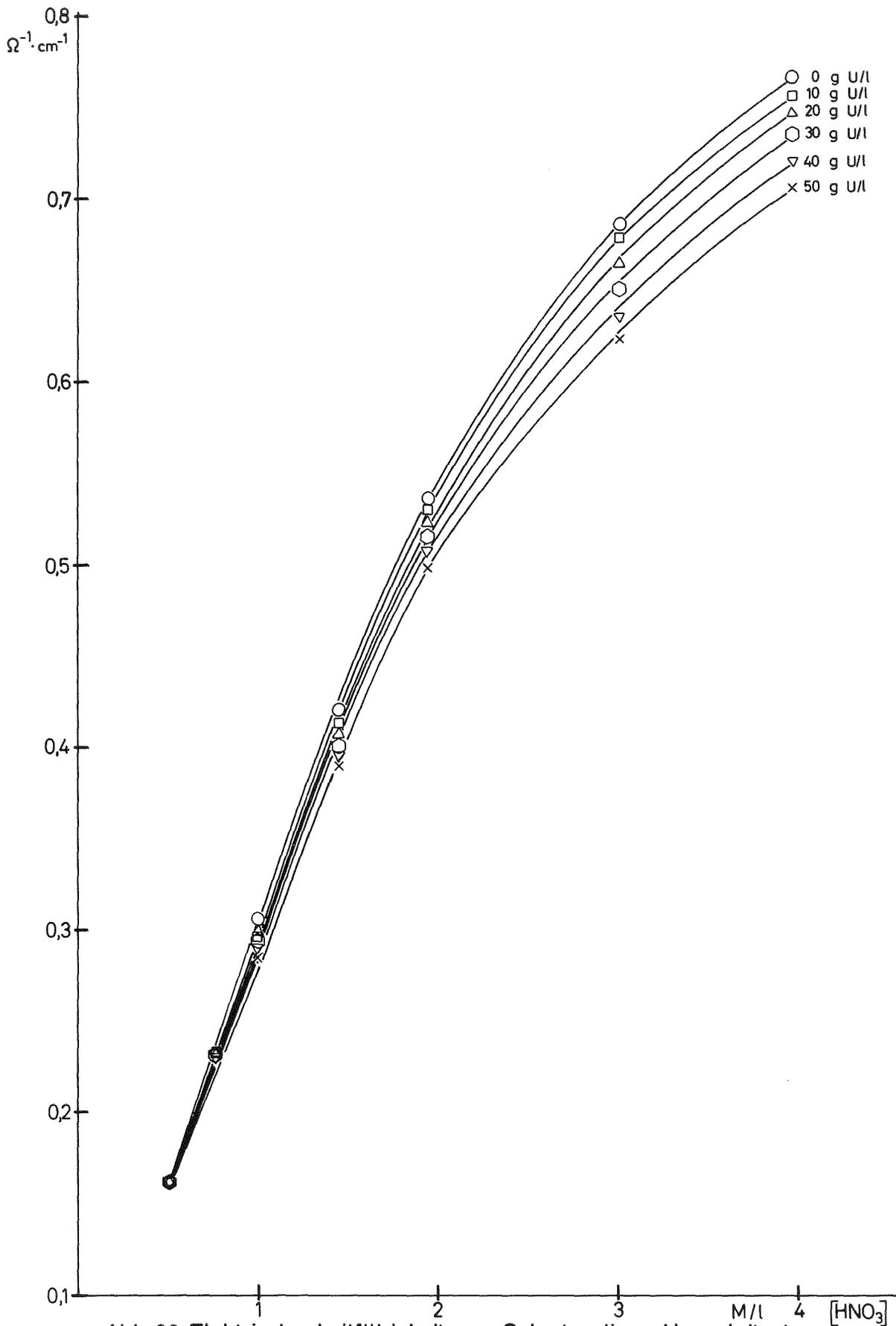


Abb. 22 Elektrische Leitfähigkeit von Salpetersäure-Uranylнитрат-Lösungen. 20°C. Parameter: Uran-VI-Konzentration

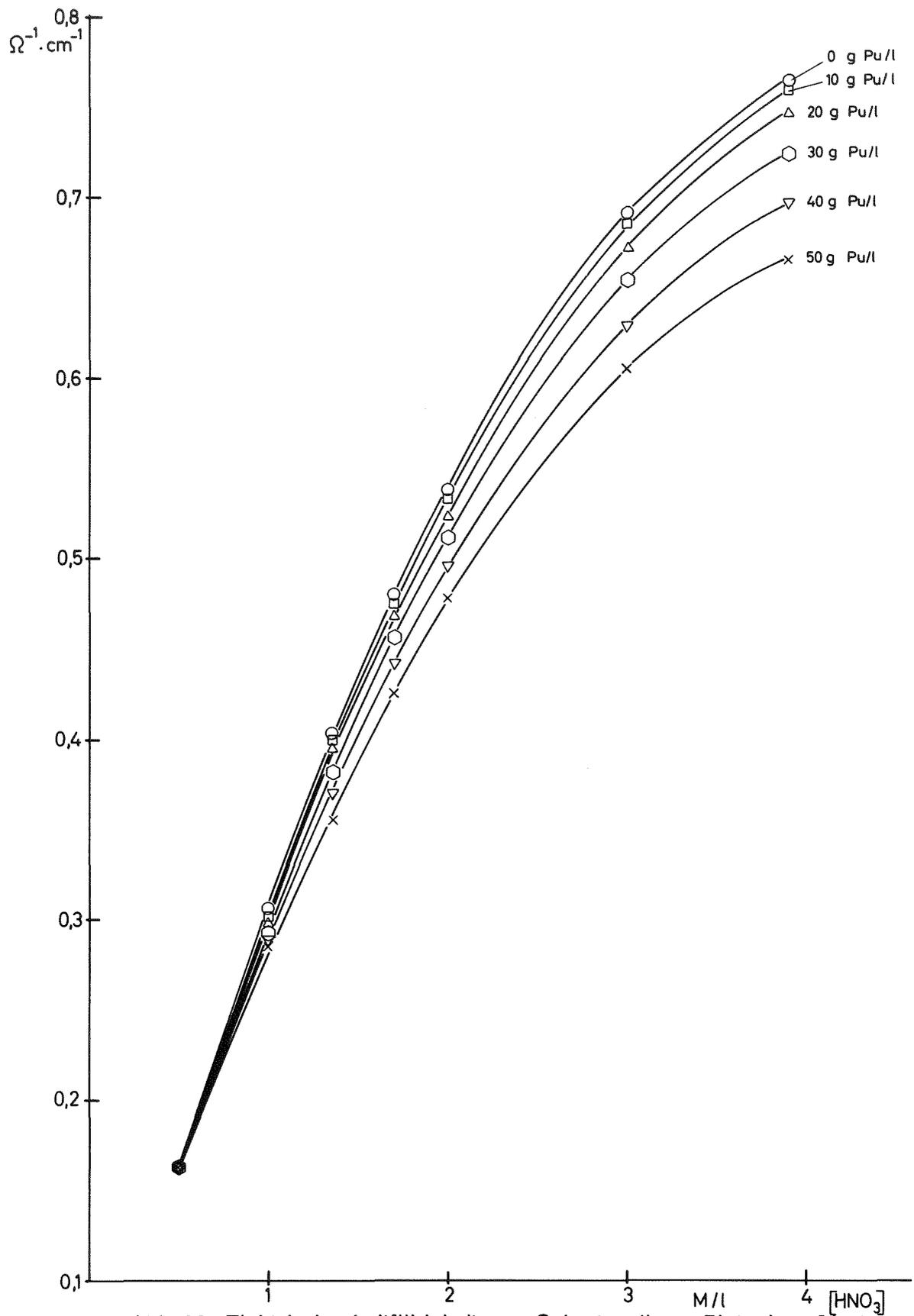
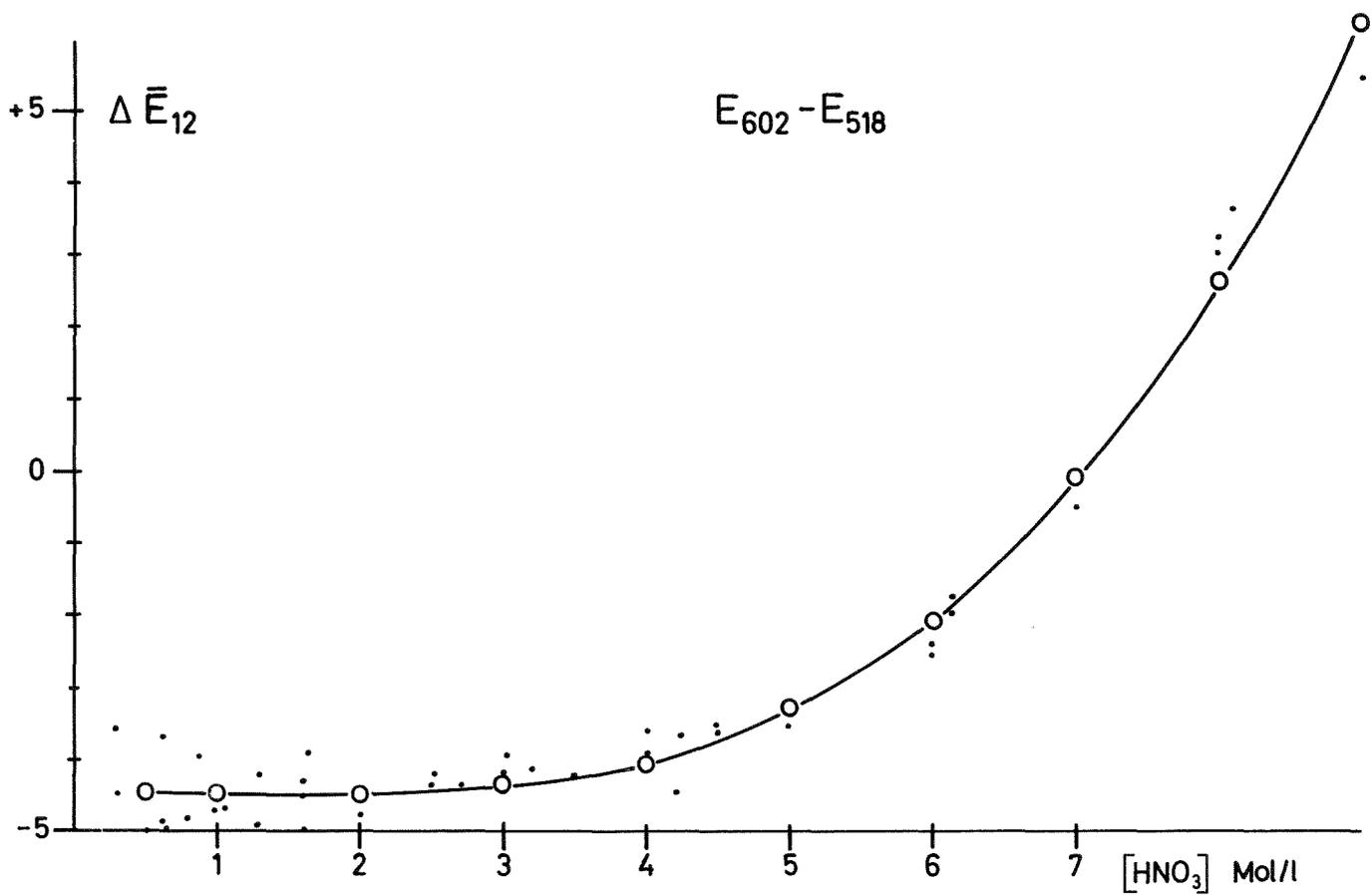
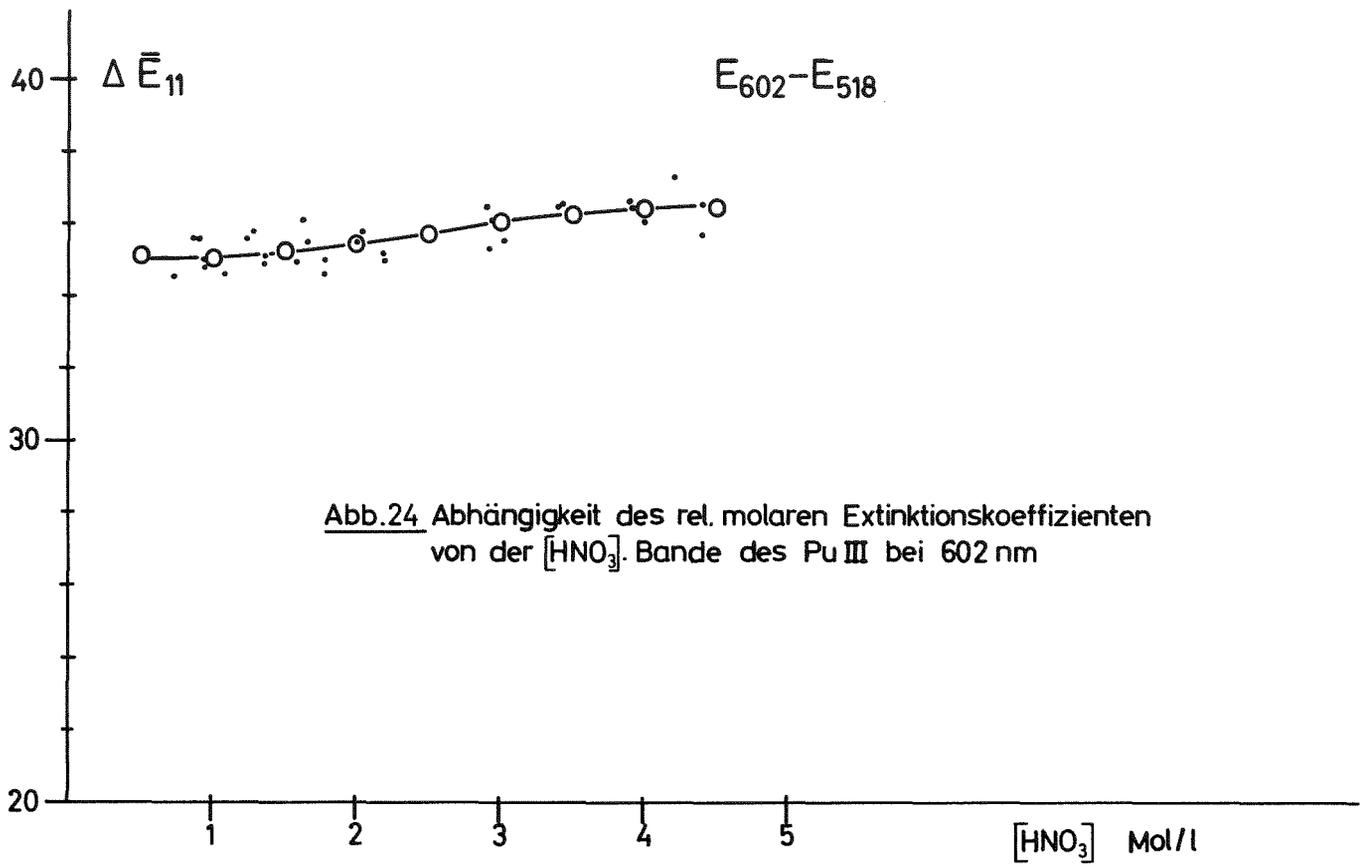


Abb. 23 Elektrische Leitfähigkeit von Salpetersäure-Plutonium-IV-nitrat-Lösungen. 20°C.
Parameter: Plutonium-Konzentration



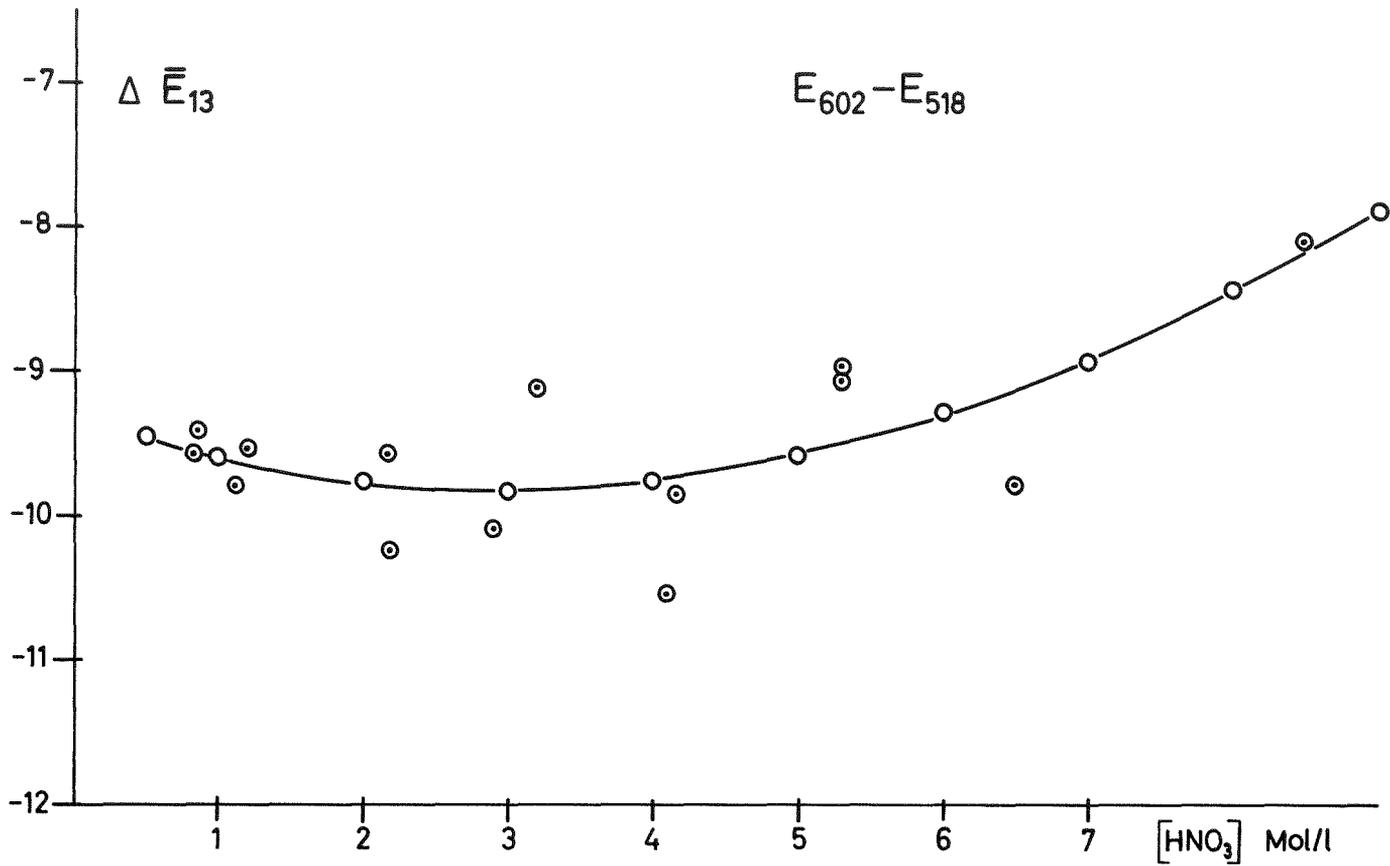


Abb. 26 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃]. Untergrund des Pu VI bei 602 nm

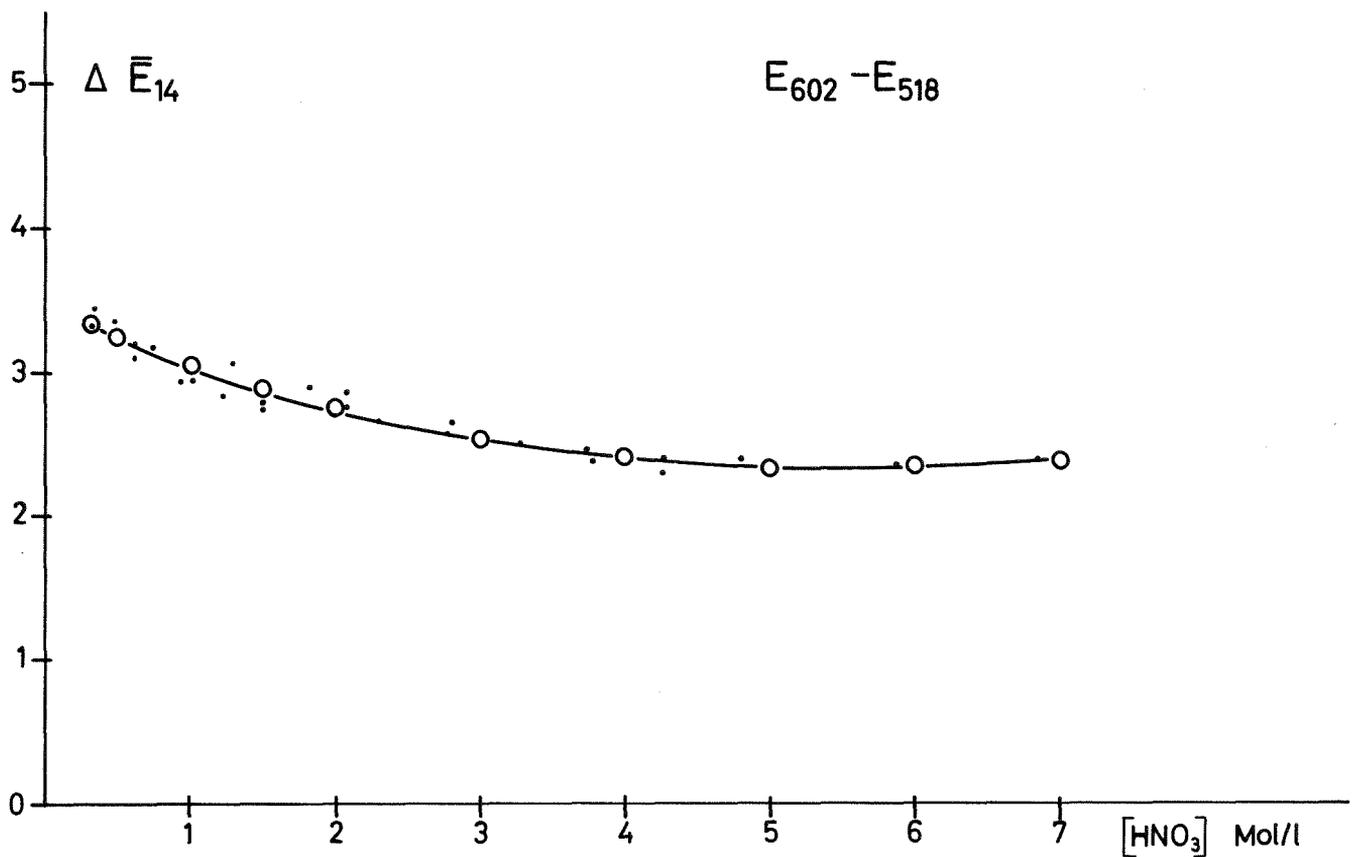


Abb. 27 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃]. Untergrund des UIV bei 602 nm

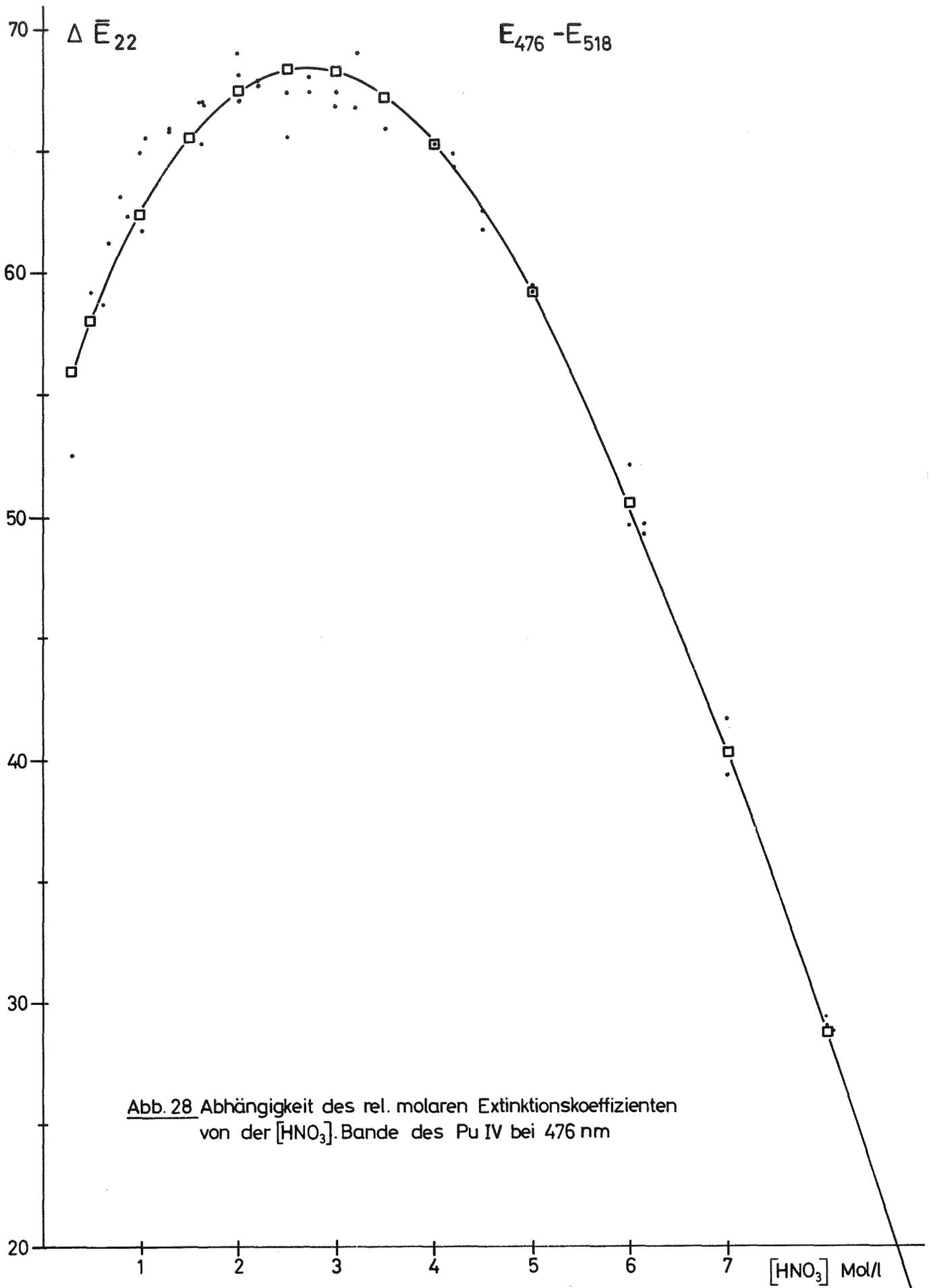


Abb. 28 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[\text{HNO}_3]$ -Bande des Pu IV bei 476 nm

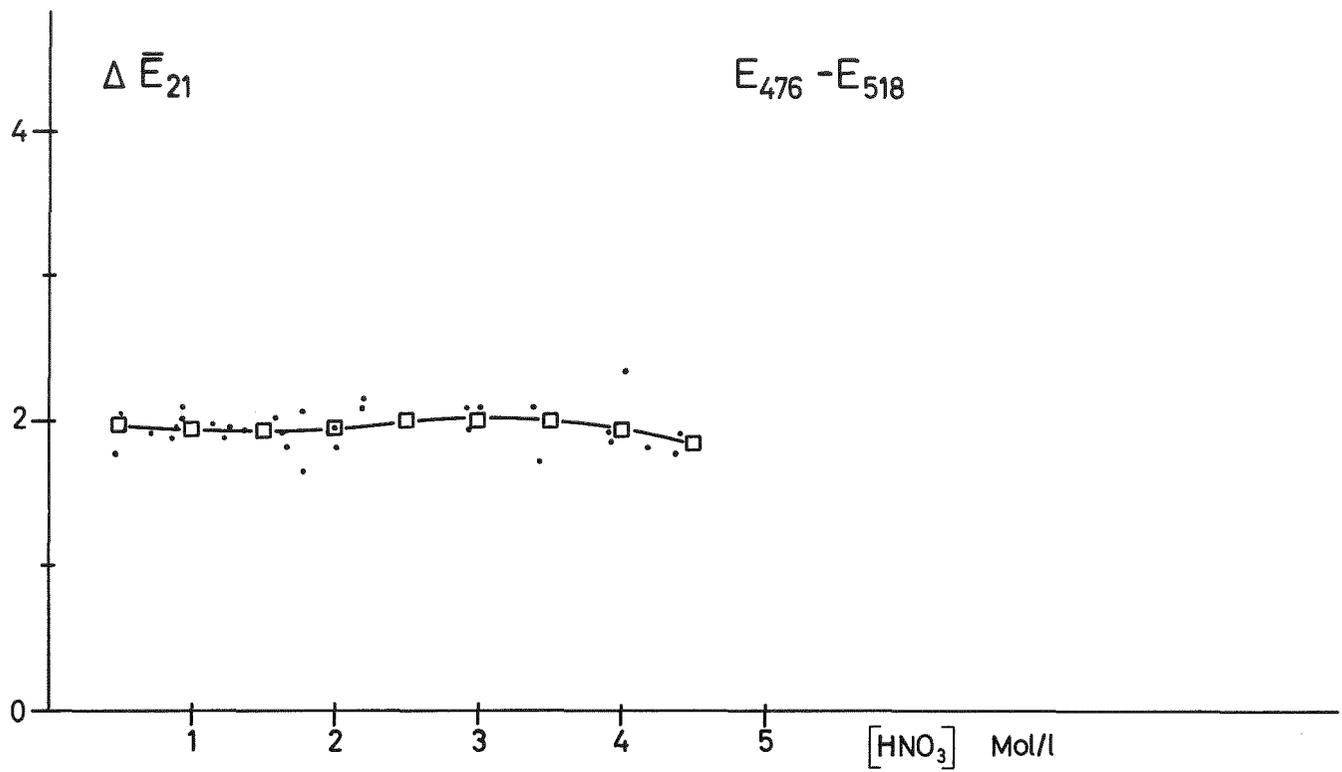


Abb. 29 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃] Untergrund des Pu III bei 476 nm

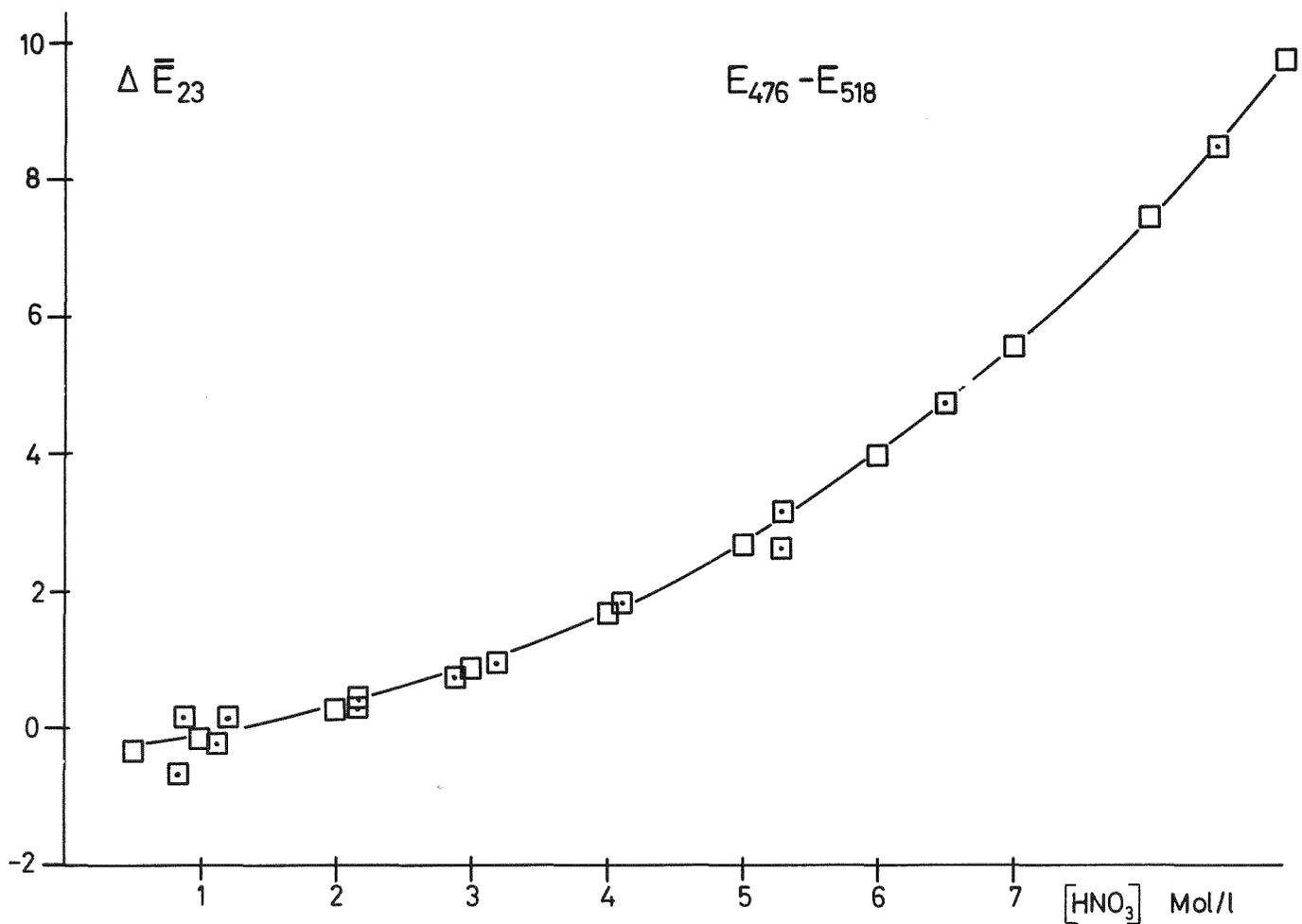


Abb. 30 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃] Untergrund des Pu VI bei 476 nm

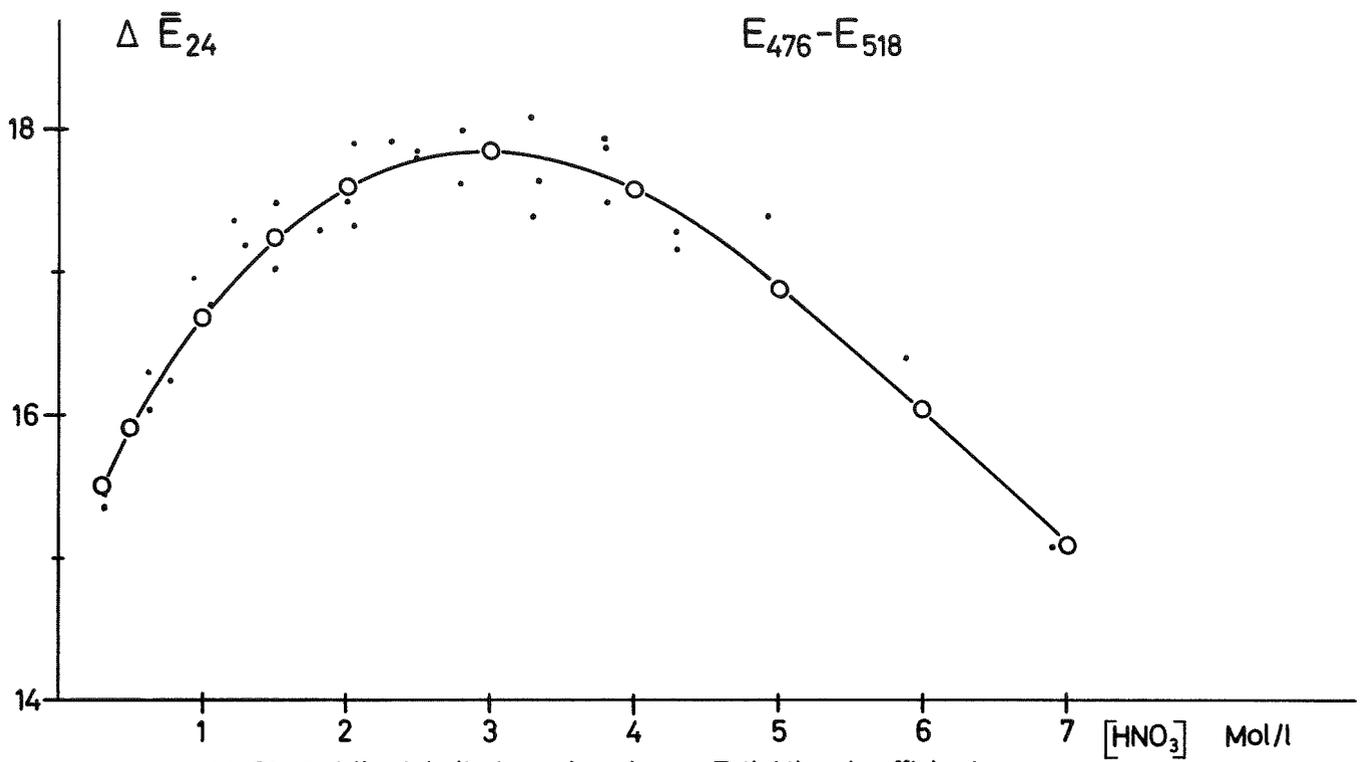


Abb.31 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[HNO_3]$. Untergrund des UIV bei 476 nm

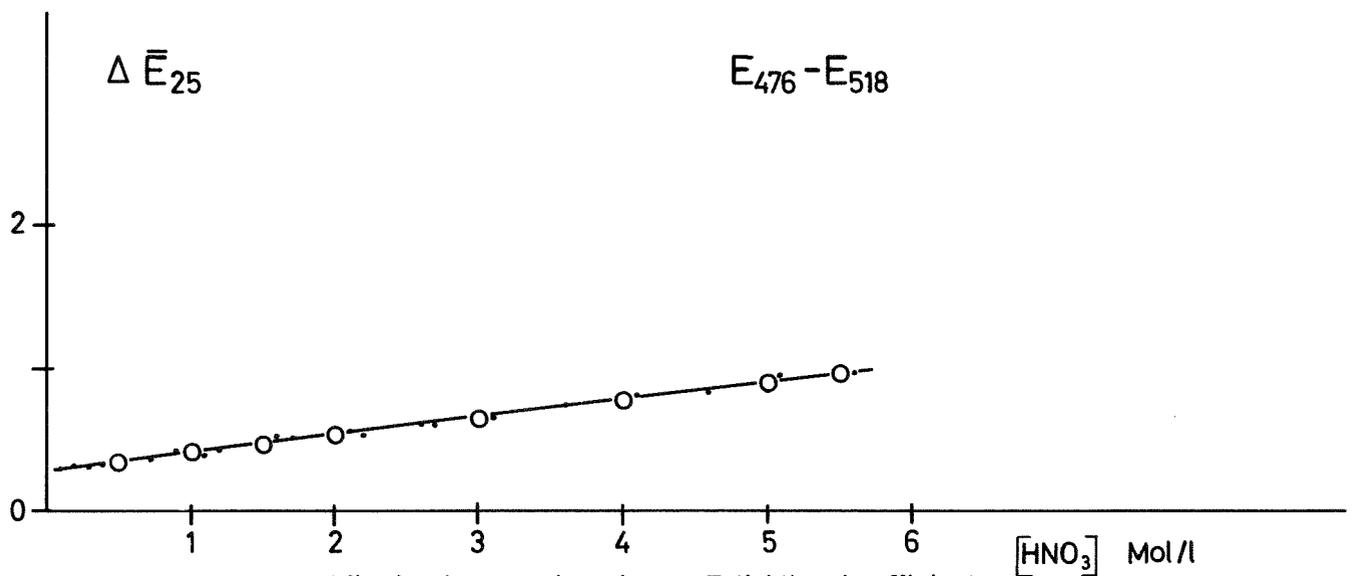


Abb.32 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[HNO_3]$. Untergrund des UVI bei 476 nm

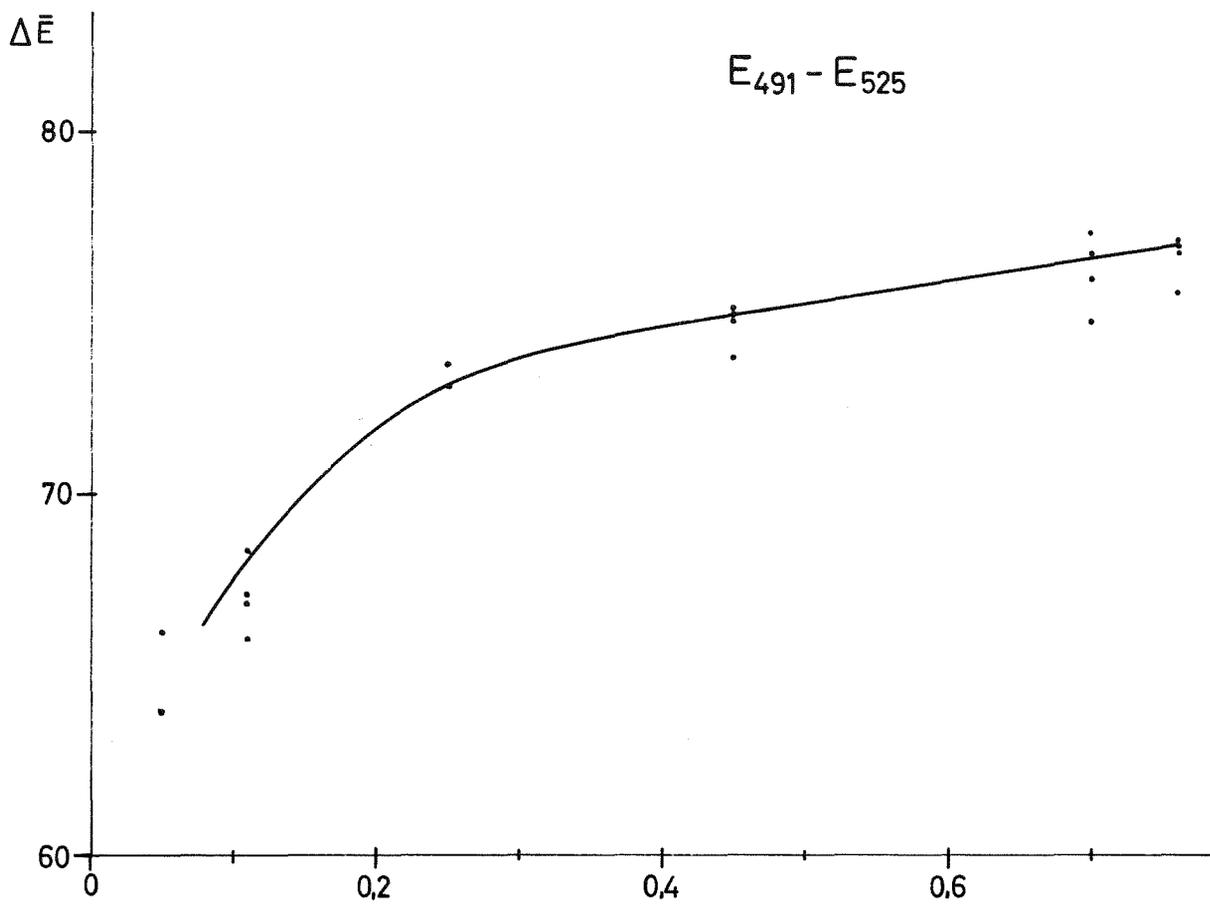


Abb.33 Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von der $[\text{HNO}_3]$ in 20 V% TBP-Alkan-Lösung. Bande des Pu IV bei 491 nm

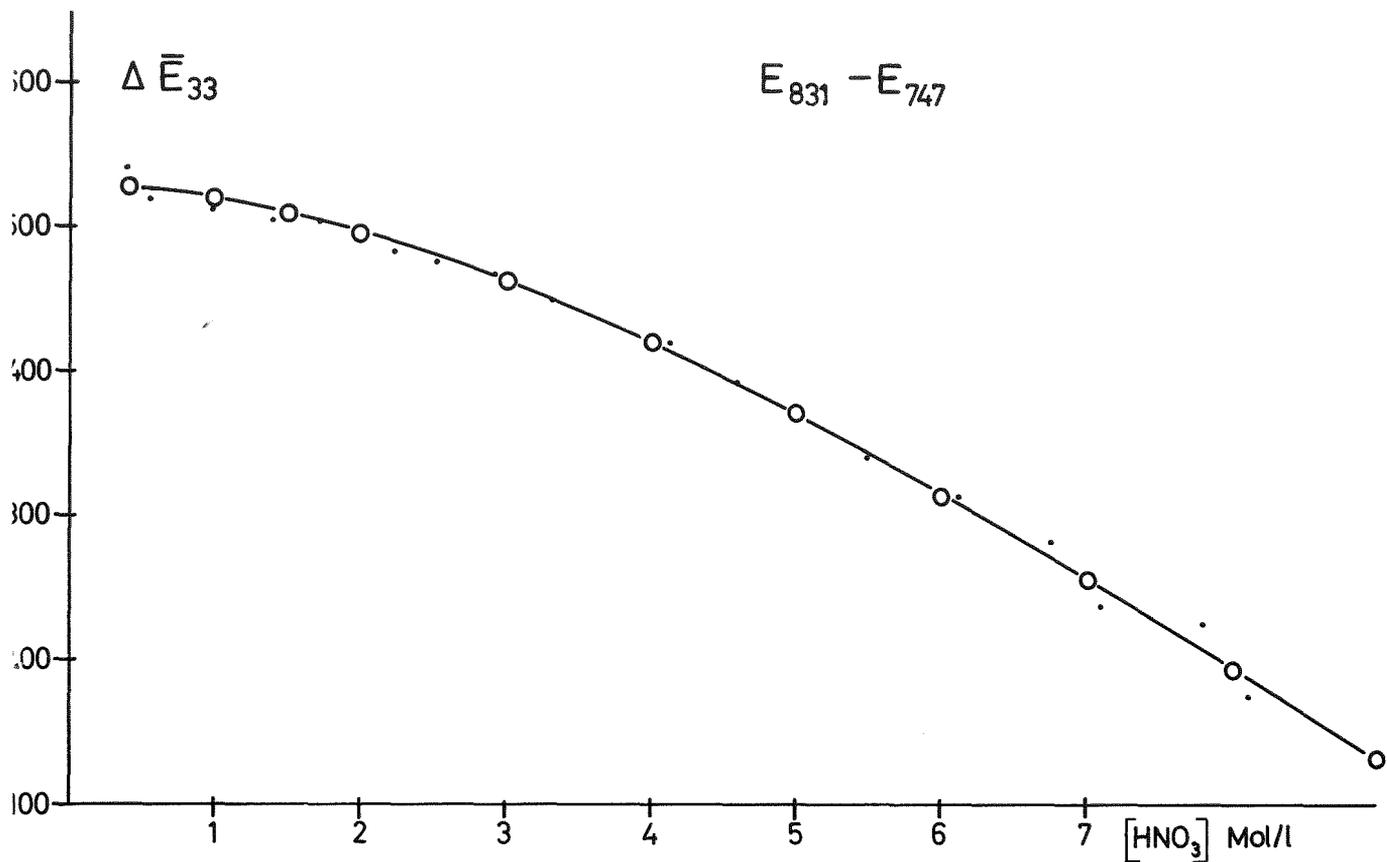


Abb.34 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃]-Bande des Pu VI bei 831 nm

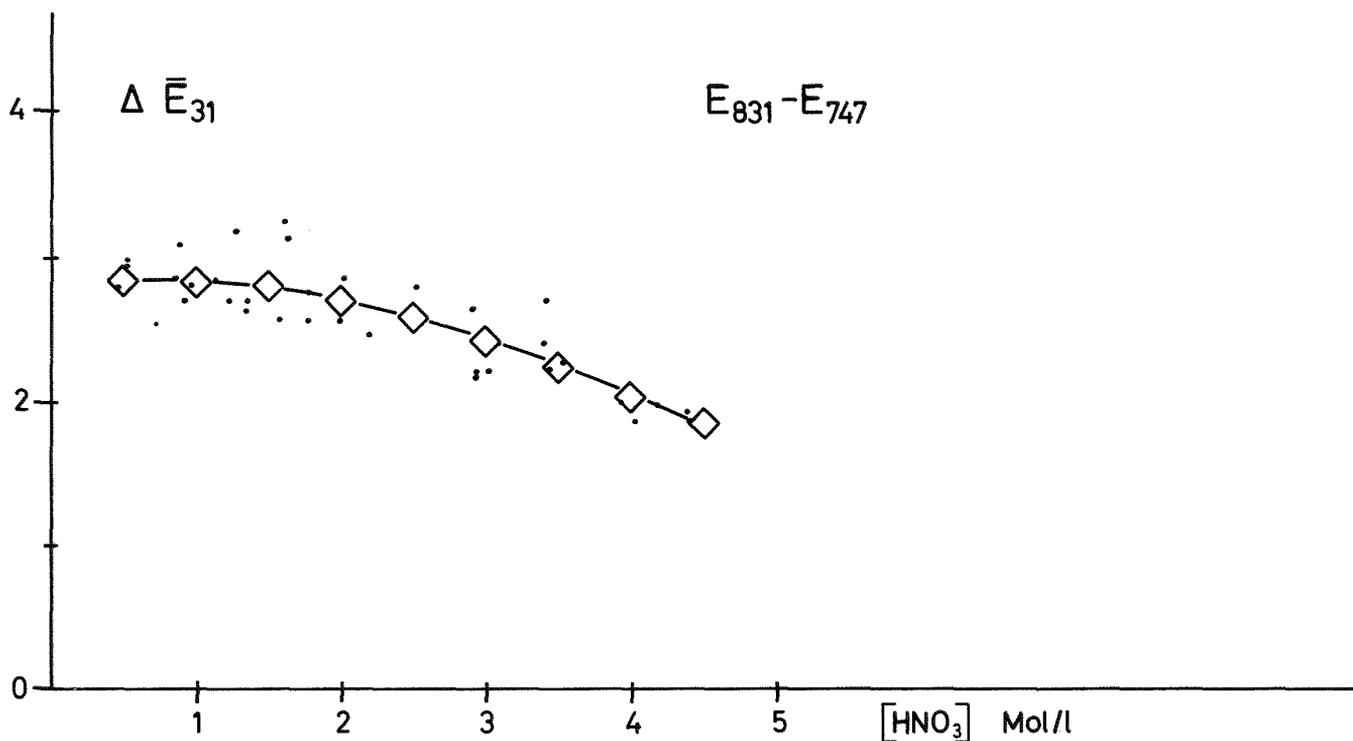


Abb.35 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃]-Untergrund des Pu III bei 831 nm

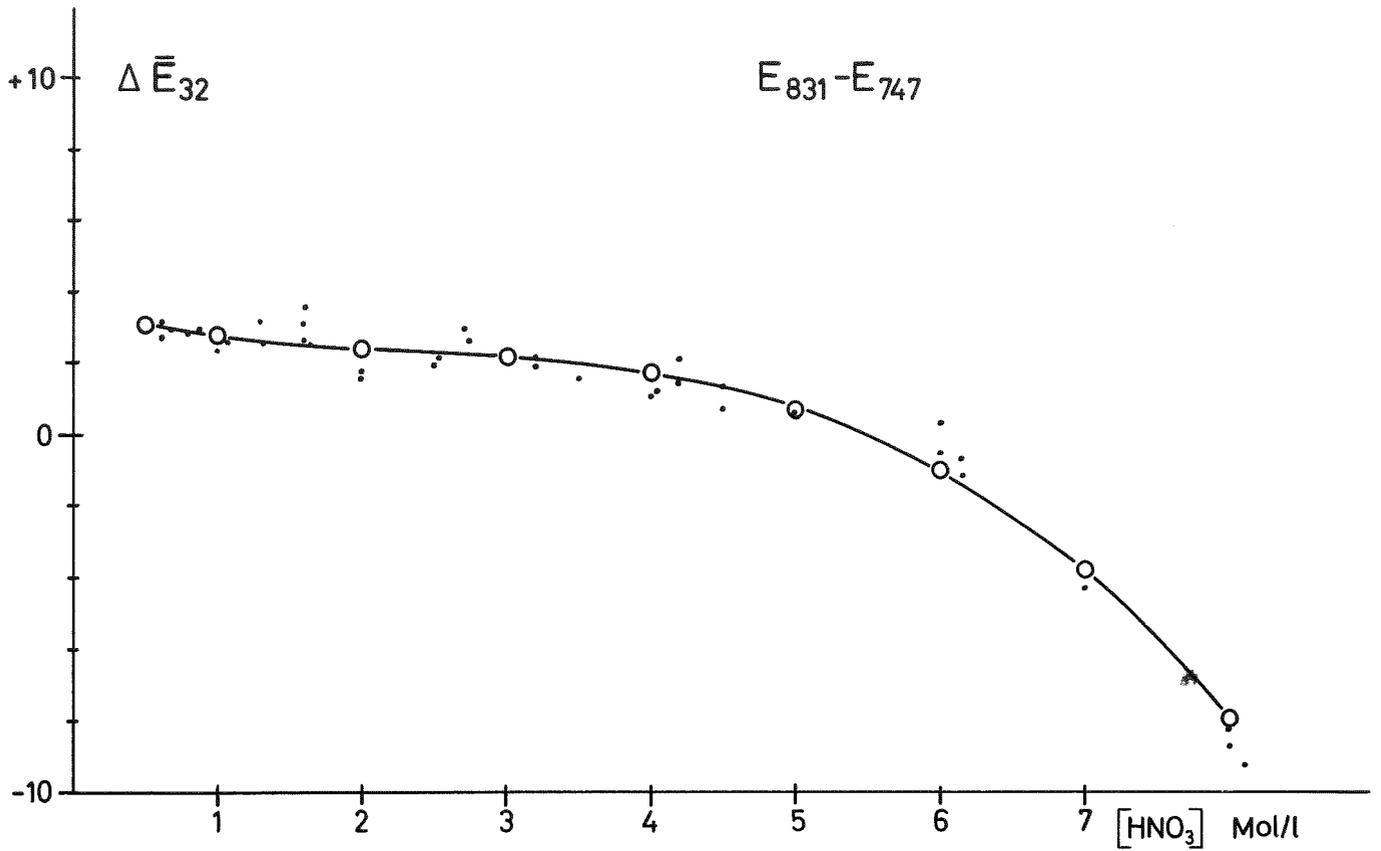


Abb.36 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃]. Untergrund des Pu IV bei 831 nm

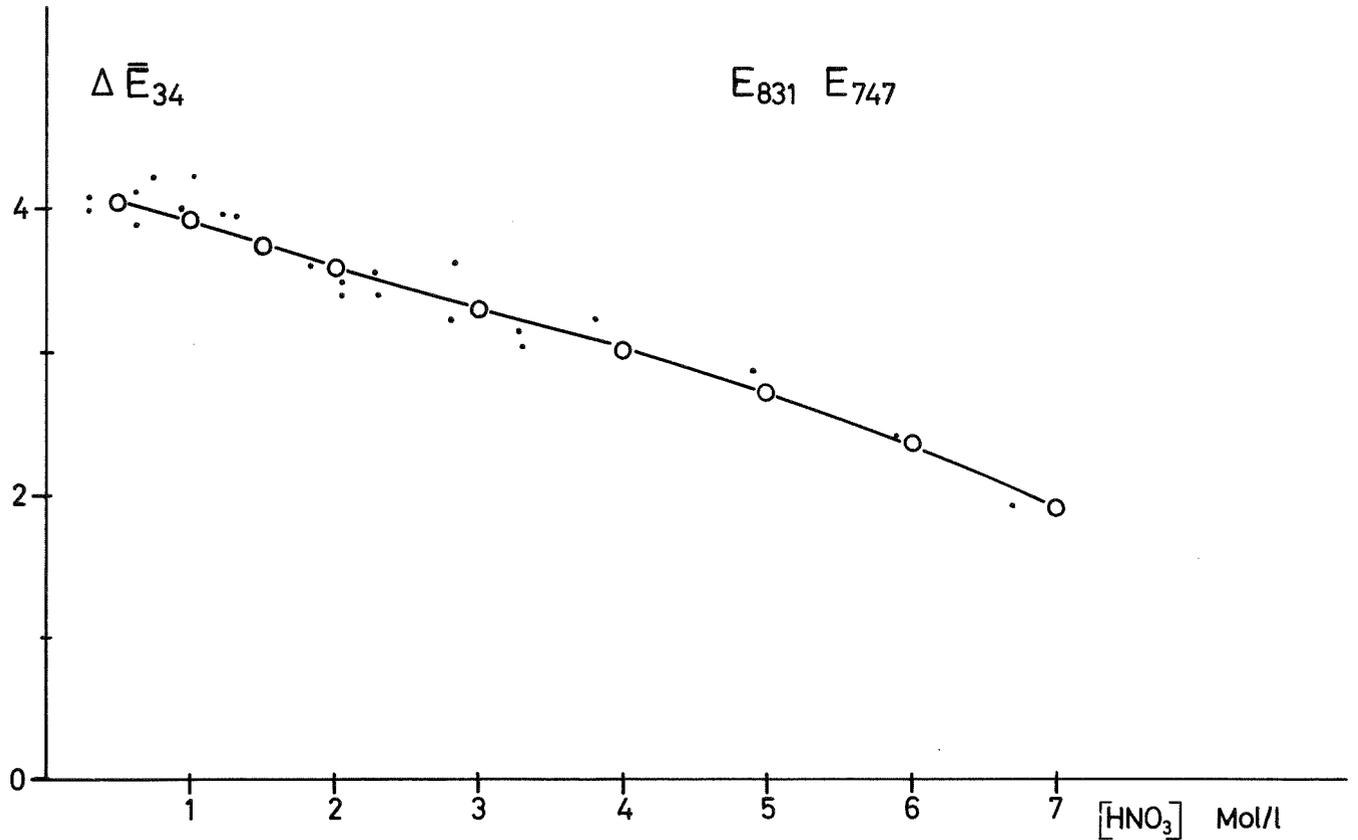


Abb.37 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃]. Untergrund des U IV bei 831 nm

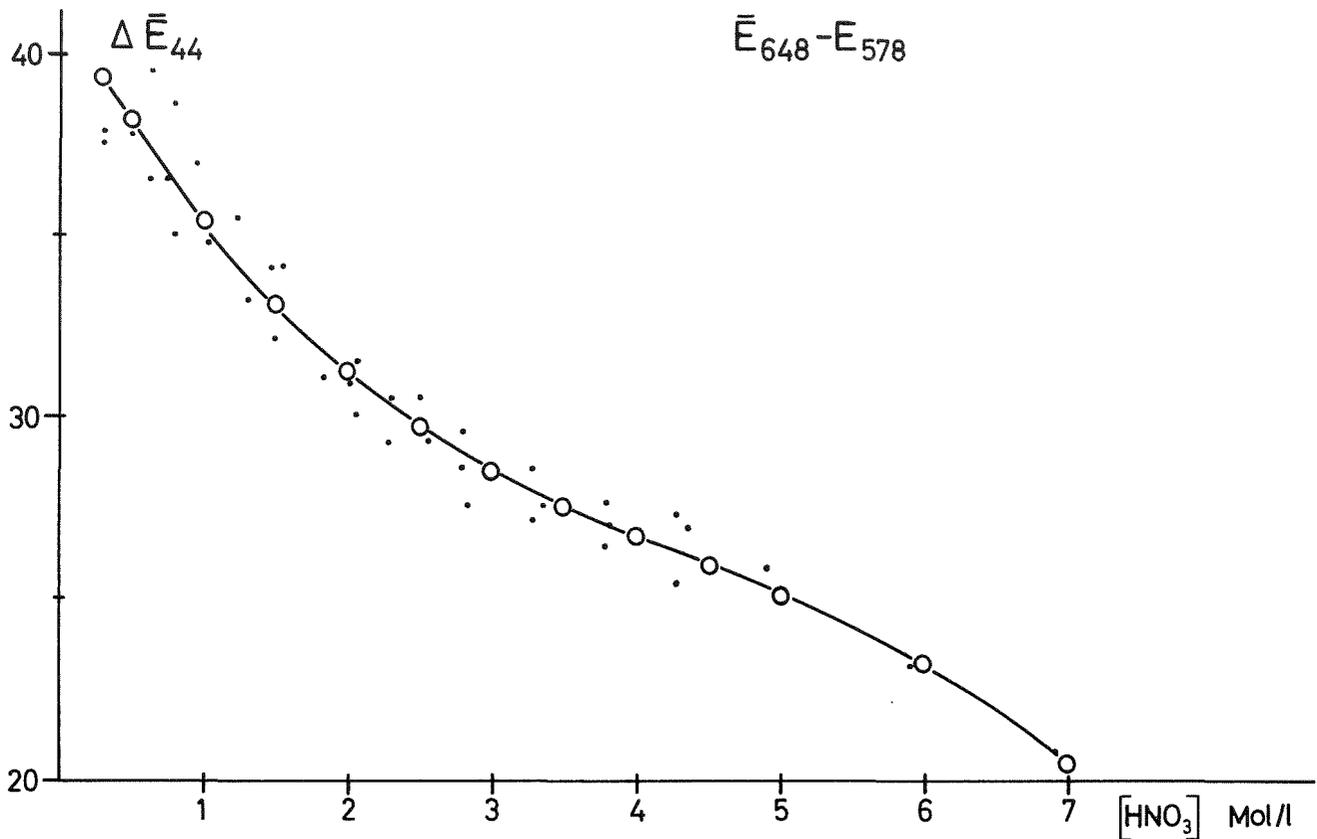


Abb.38 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃]. Bande des UV bei 648 nm

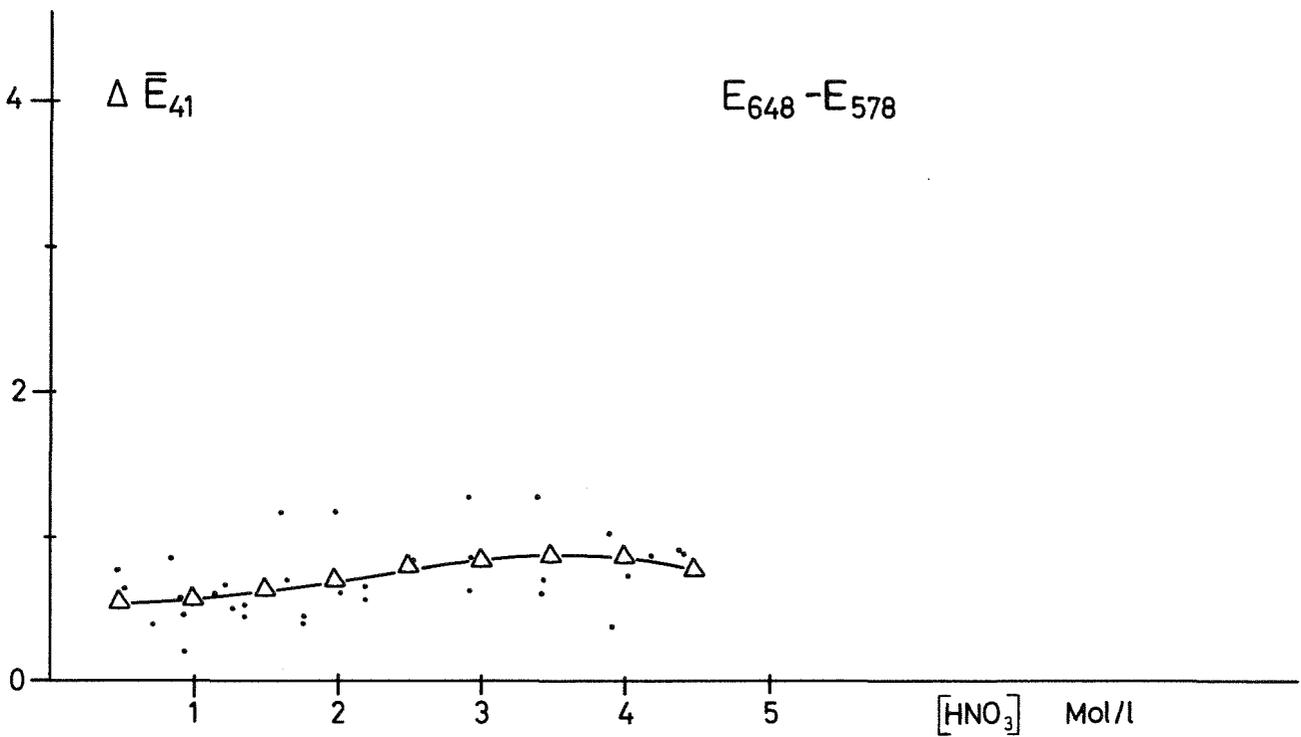


Abb. 39 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der [HNO₃]. Untergrund des Pu III bei 648 nm

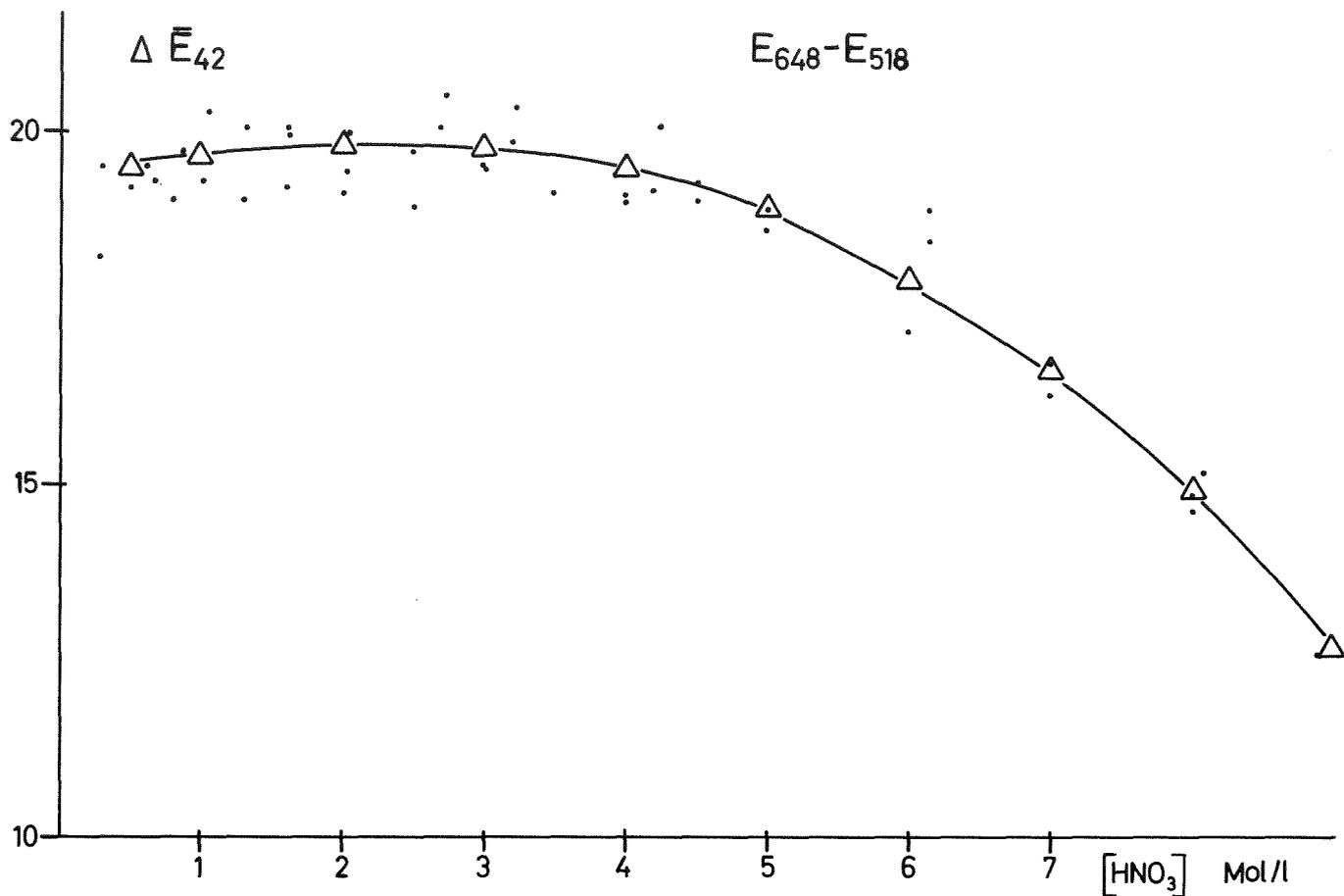


Abb. 40 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[\text{HNO}_3]$. Untergrund des Pu IV bei 648 nm

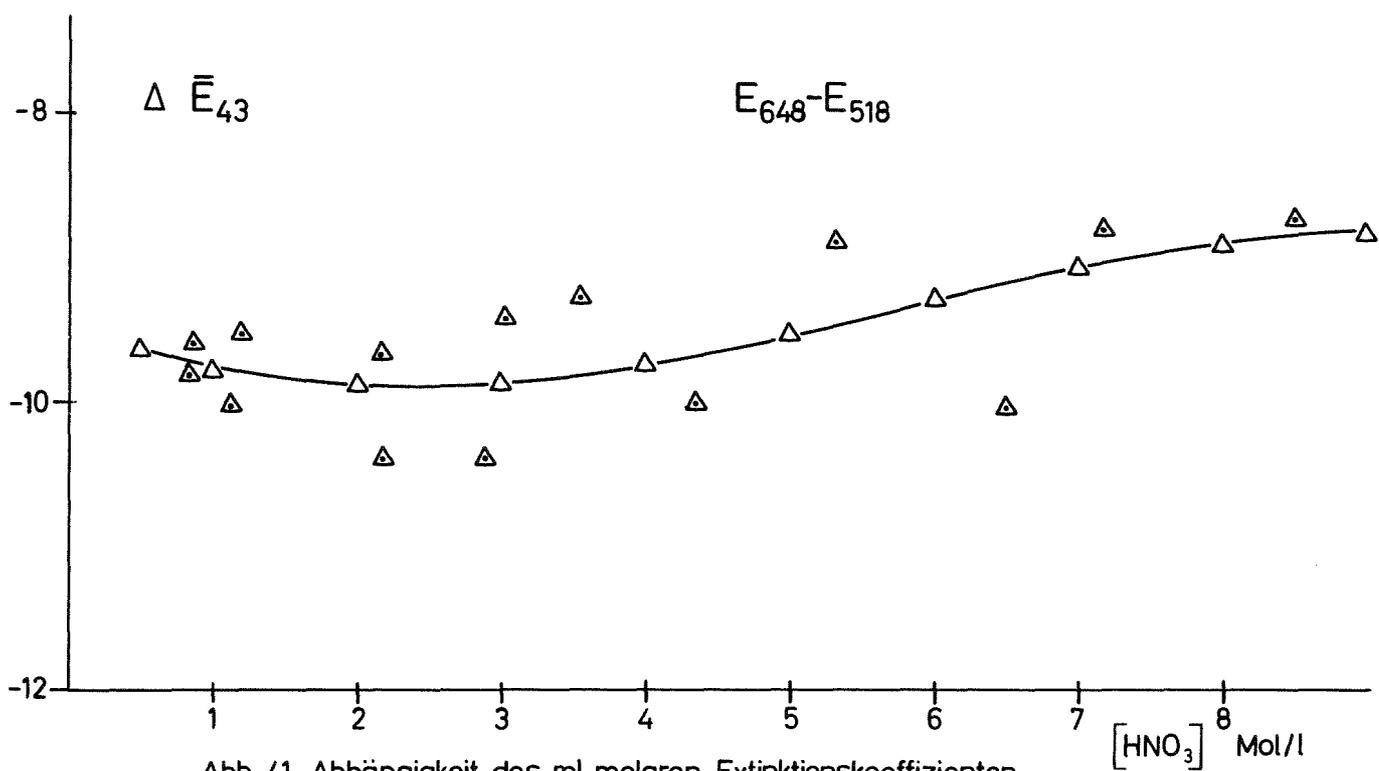


Abb. 41 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[\text{HNO}_3]$. Untergrund des Pu VI bei 648 nm

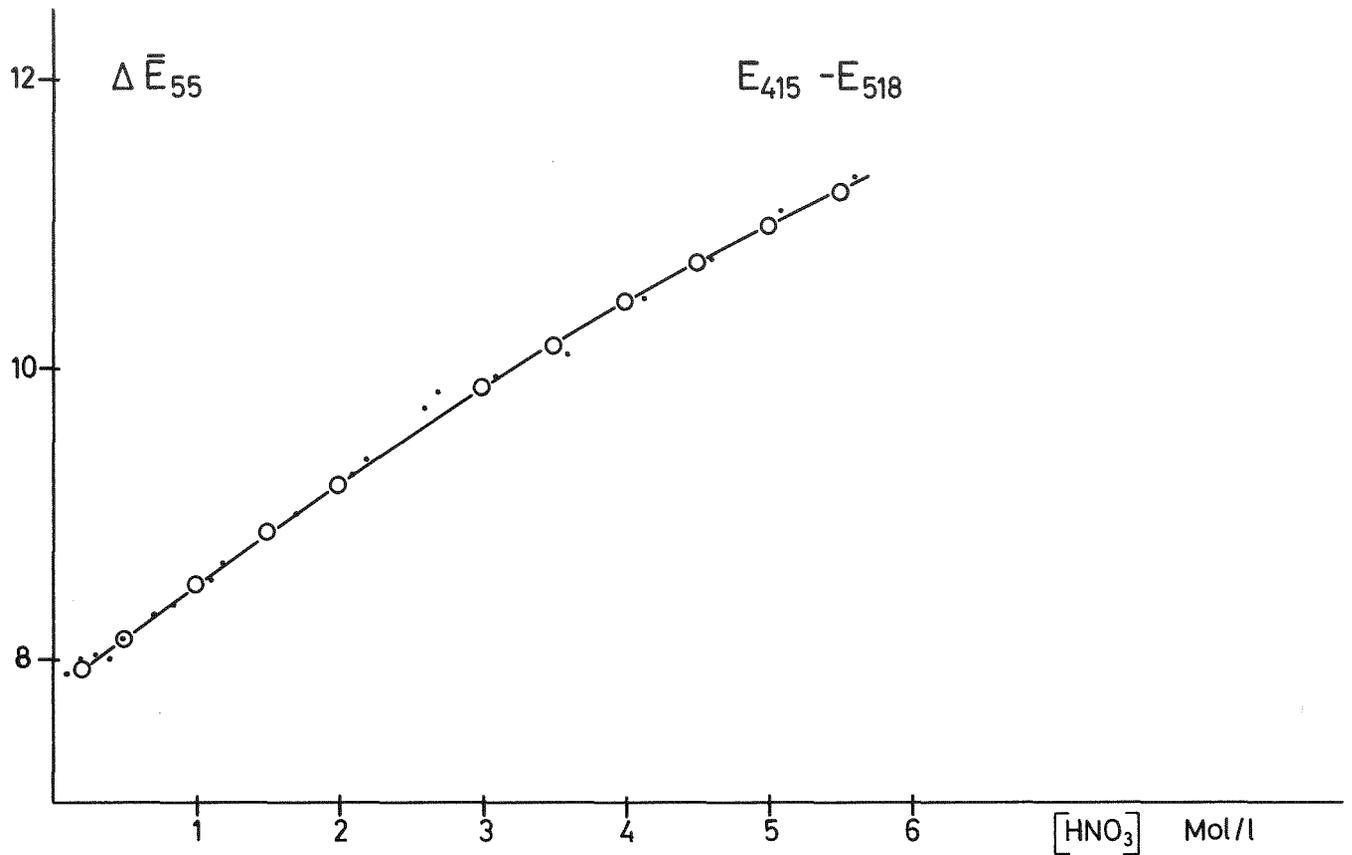


Abb. 42 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[\text{HNO}_3]$. Bande des U VI bei 415 nm

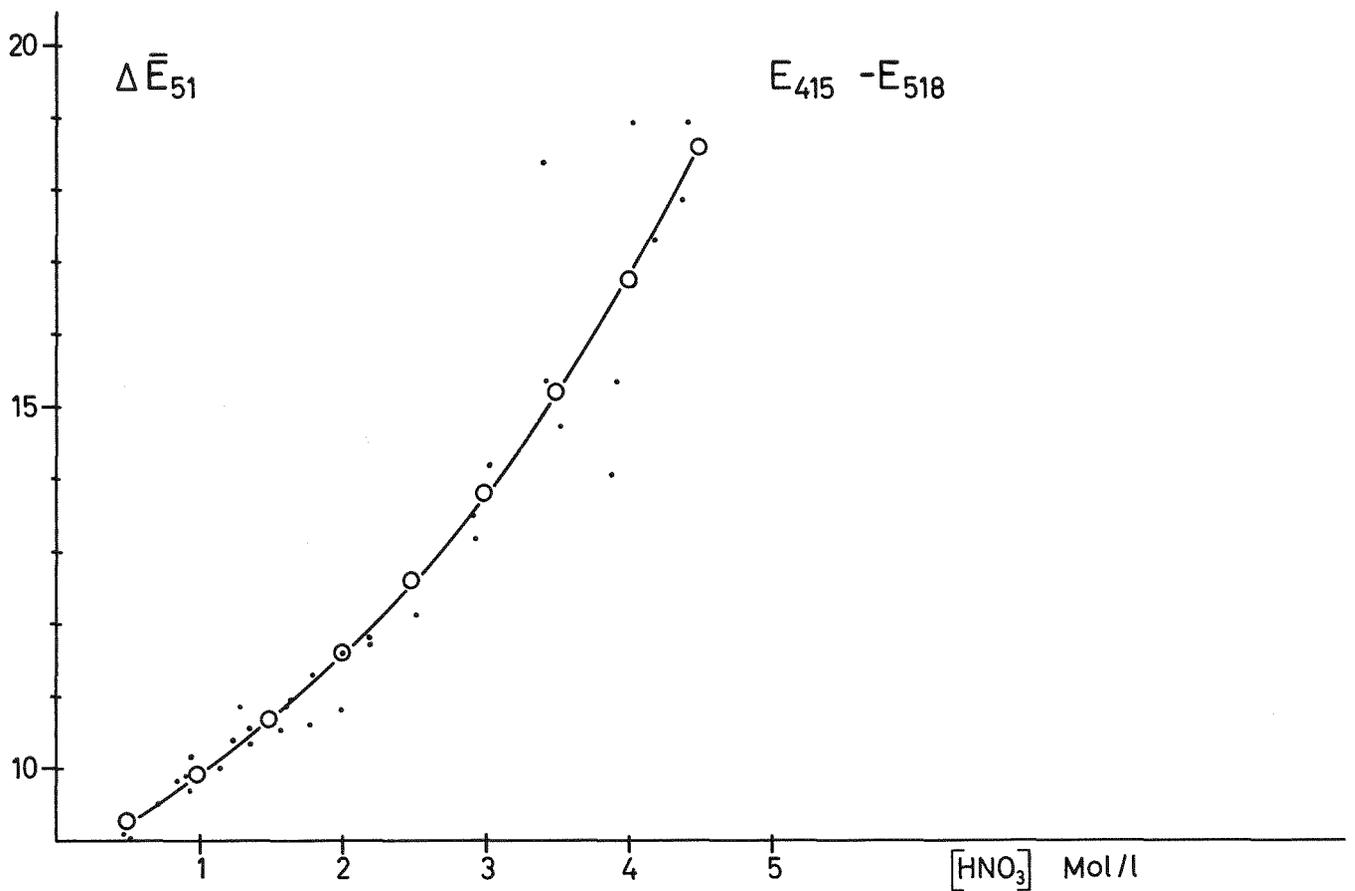


Abb. 43 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[\text{HNO}_3]$. Untergrund des Pu III bei 415 nm

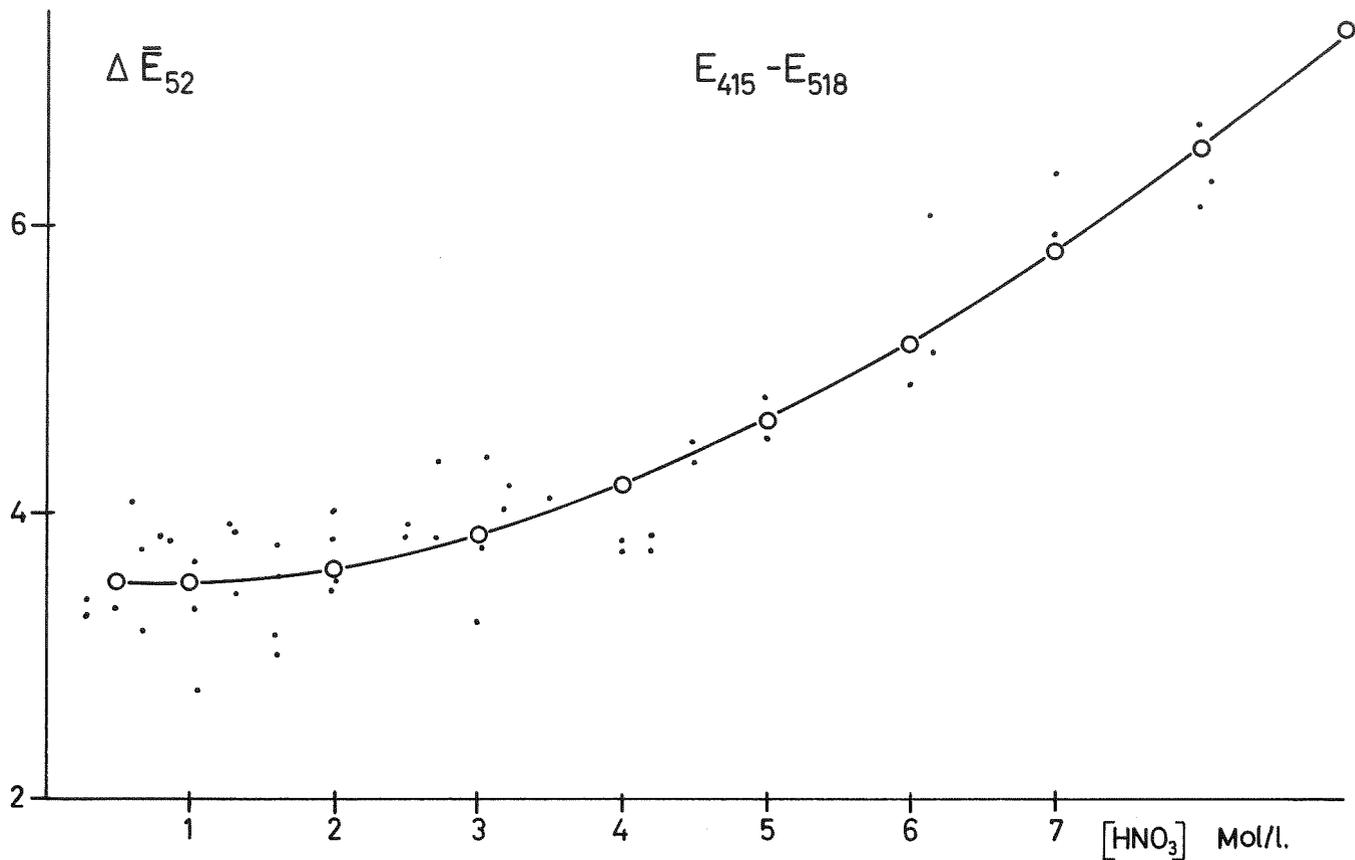


Abb. 44 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[\text{HNO}_3]$. Untergrund des Pu IV bei 415 nm

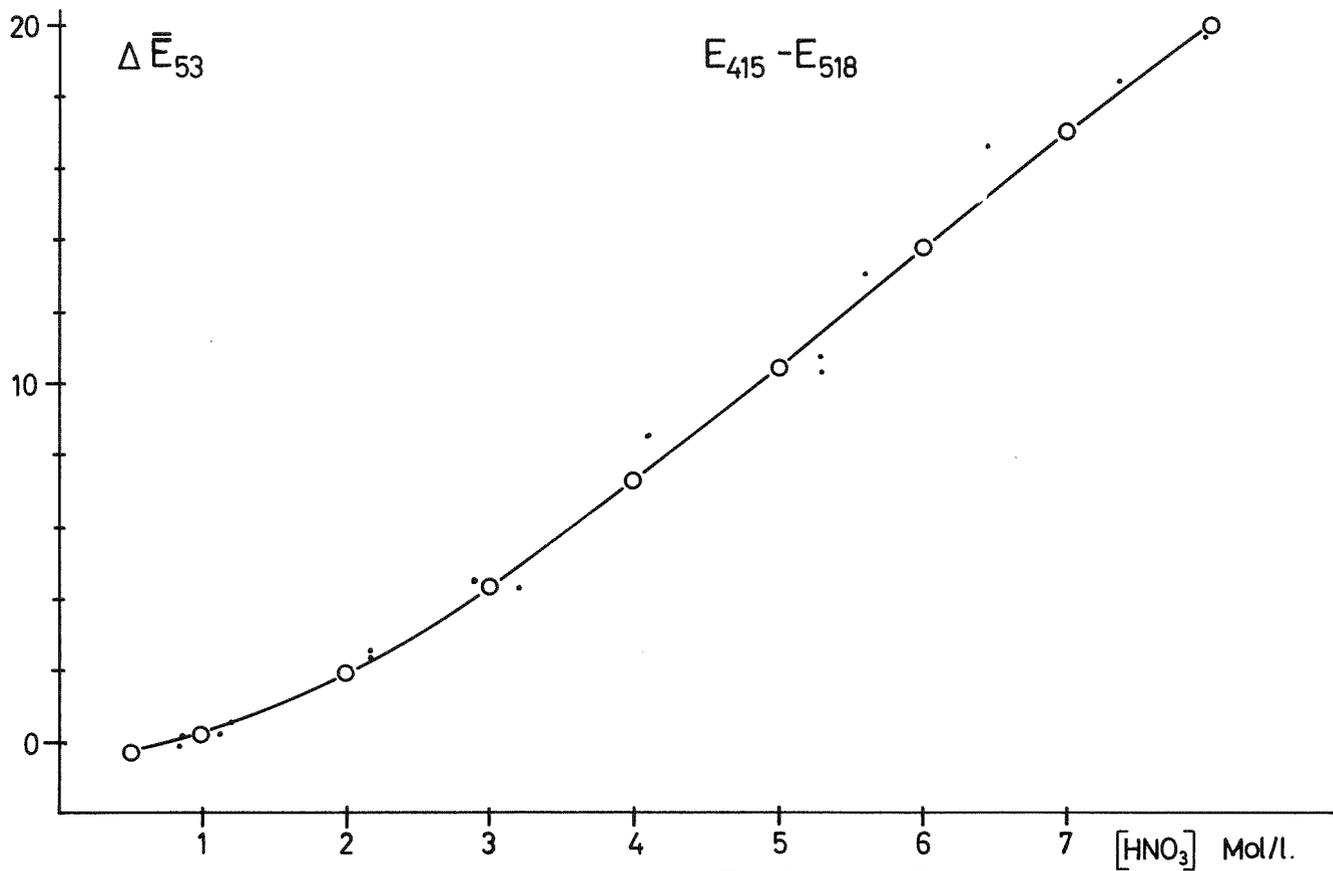


Abb. 45 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[\text{HNO}_3]$. Untergrund des Pu VI bei 415 nm

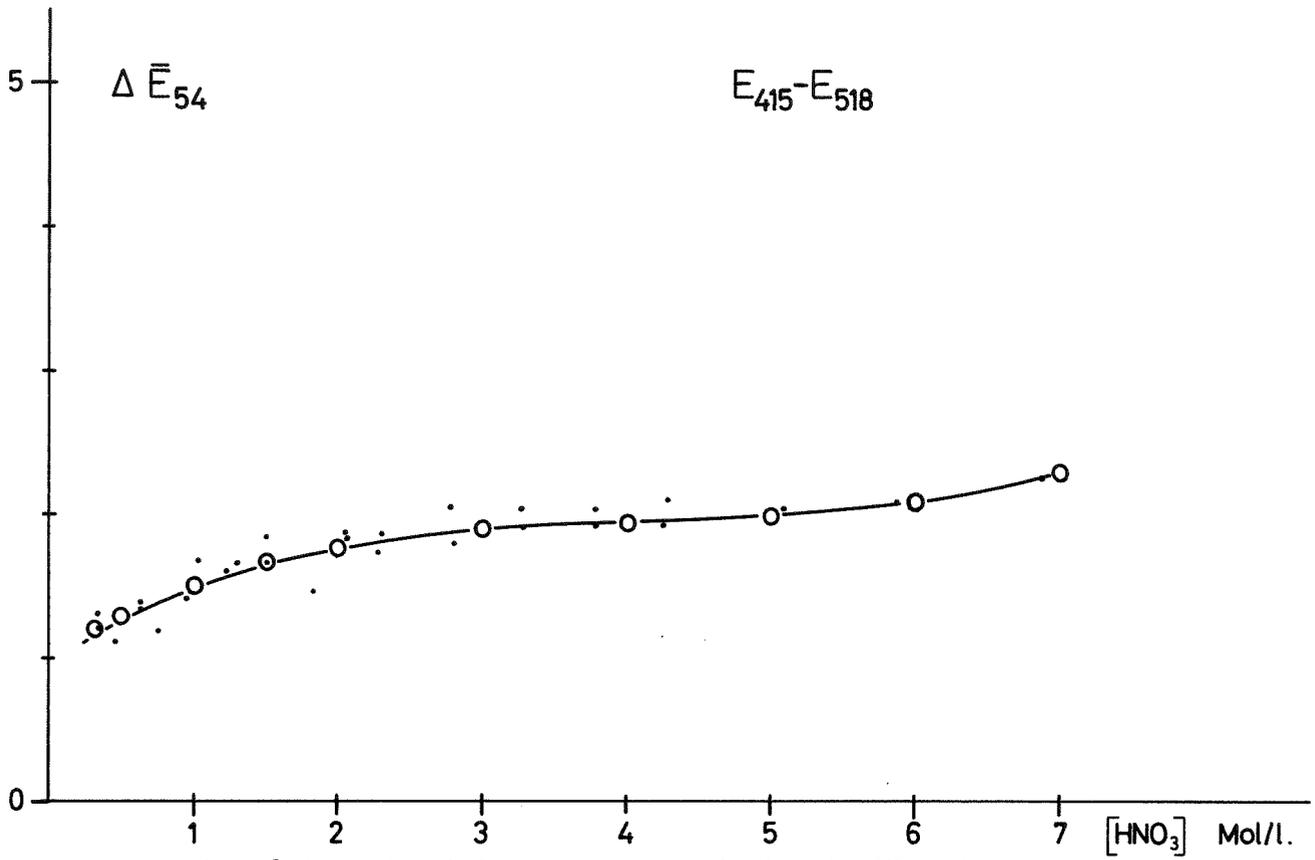


Abb. 46 Abhängigkeit des rel. molaren Extinktionskoeffizienten von der $[HNO_3]$. Untergrund des UV bei 415 nm

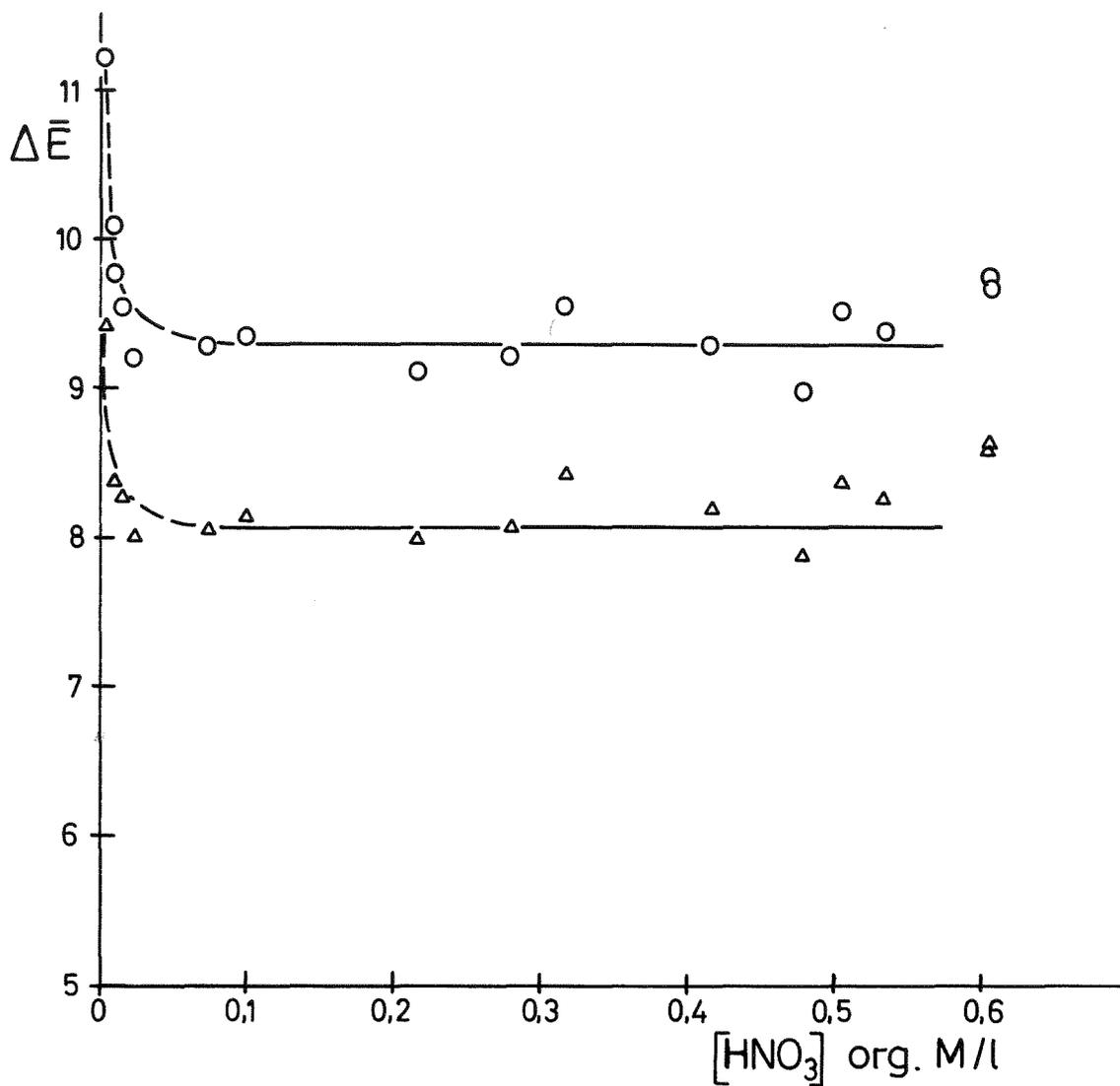


Abb. 47 Abhängigkeit des rel. mol. Extinktionskoeffizienten von der HNO_3 -Konzentration in 20 V% TBP-Alkan-Lösung

Banden des Uran-VI b. 415 u. 427 nm

a) o—o $E_{415} - E_{550}$

b) Δ—Δ $E_{427} - E_{550}$

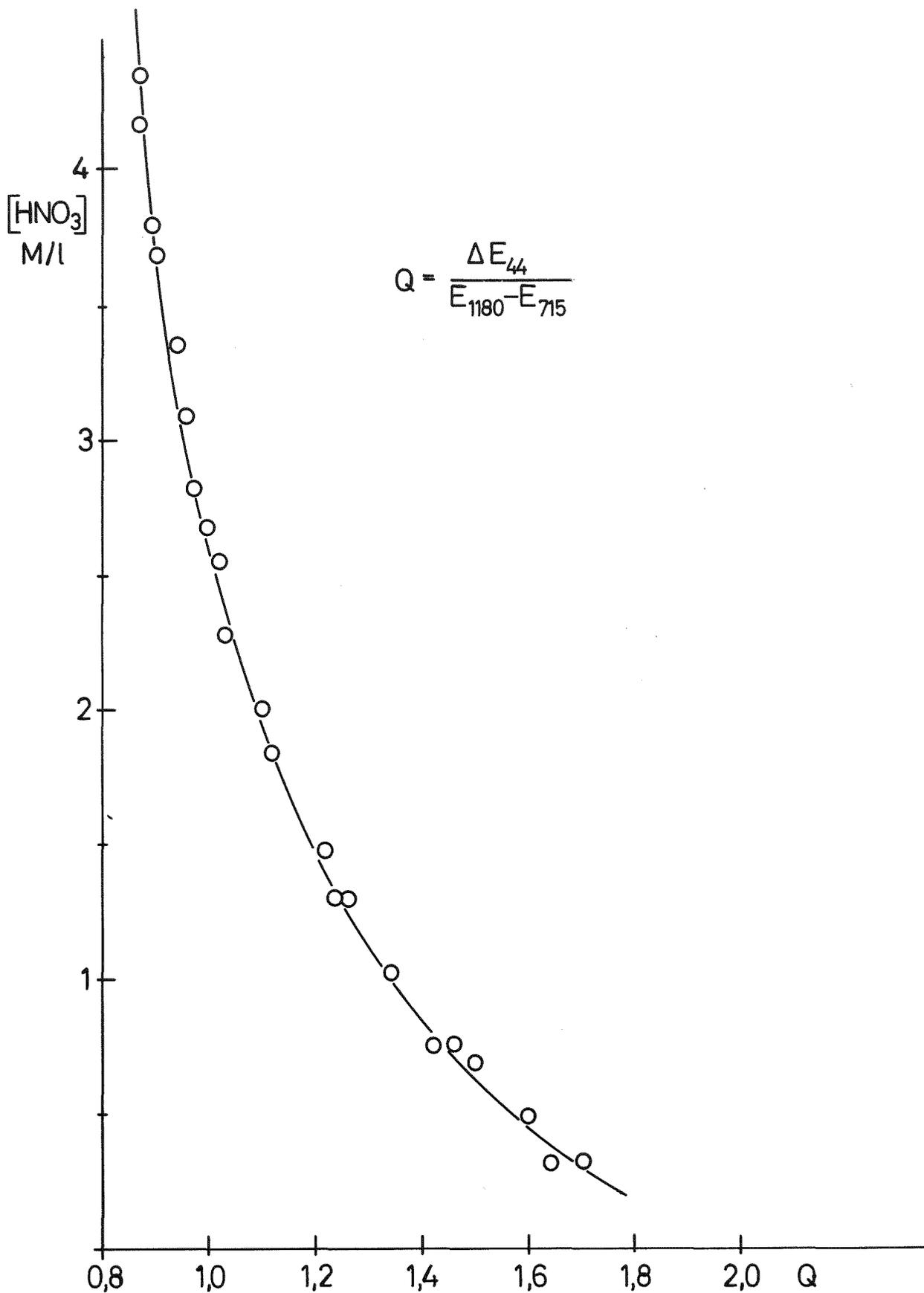


Abb. 48 Säurefunktion des Quotienten der relativen Extinktionen der U-IV-Banden bei 648 nm und 1180 nm

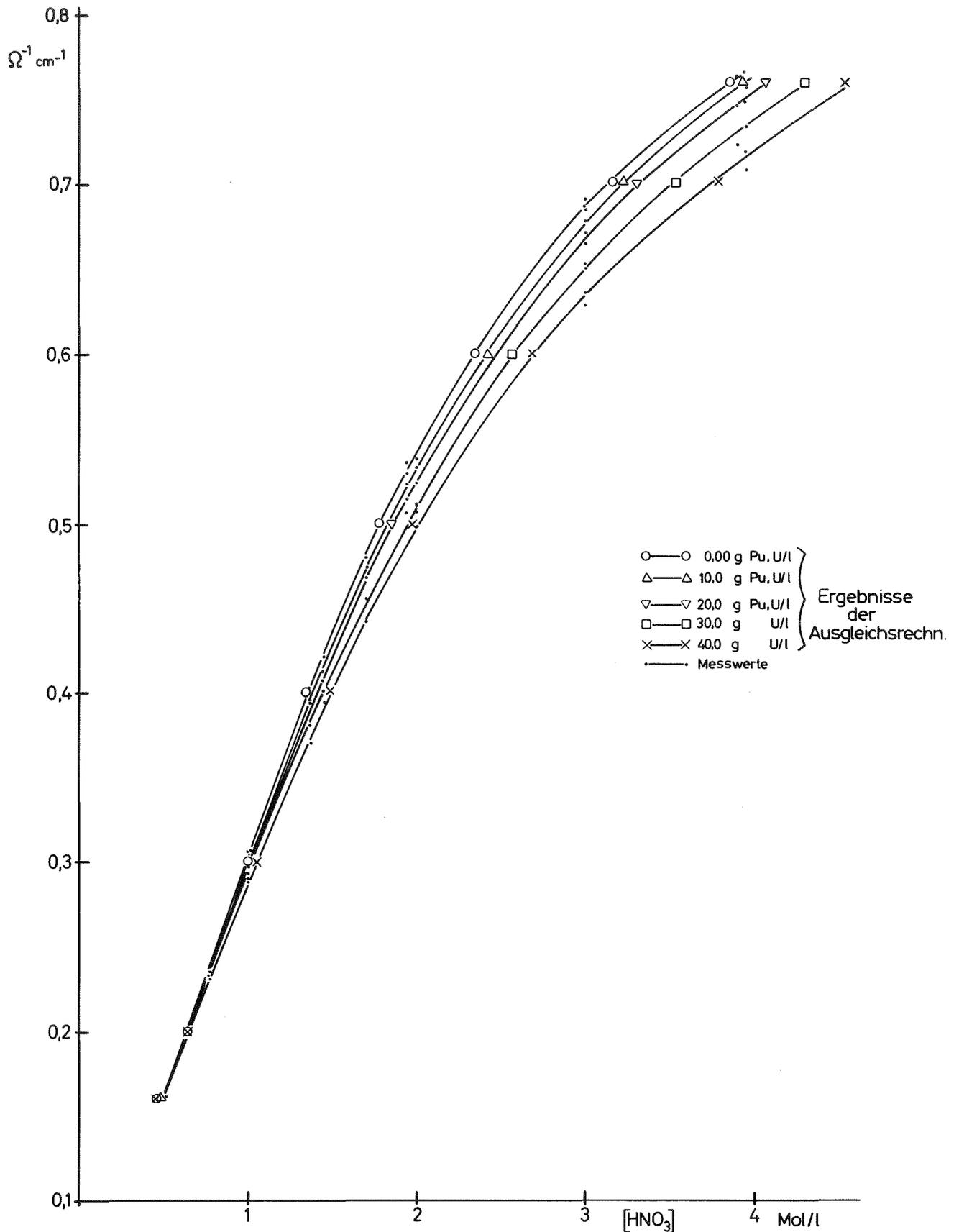
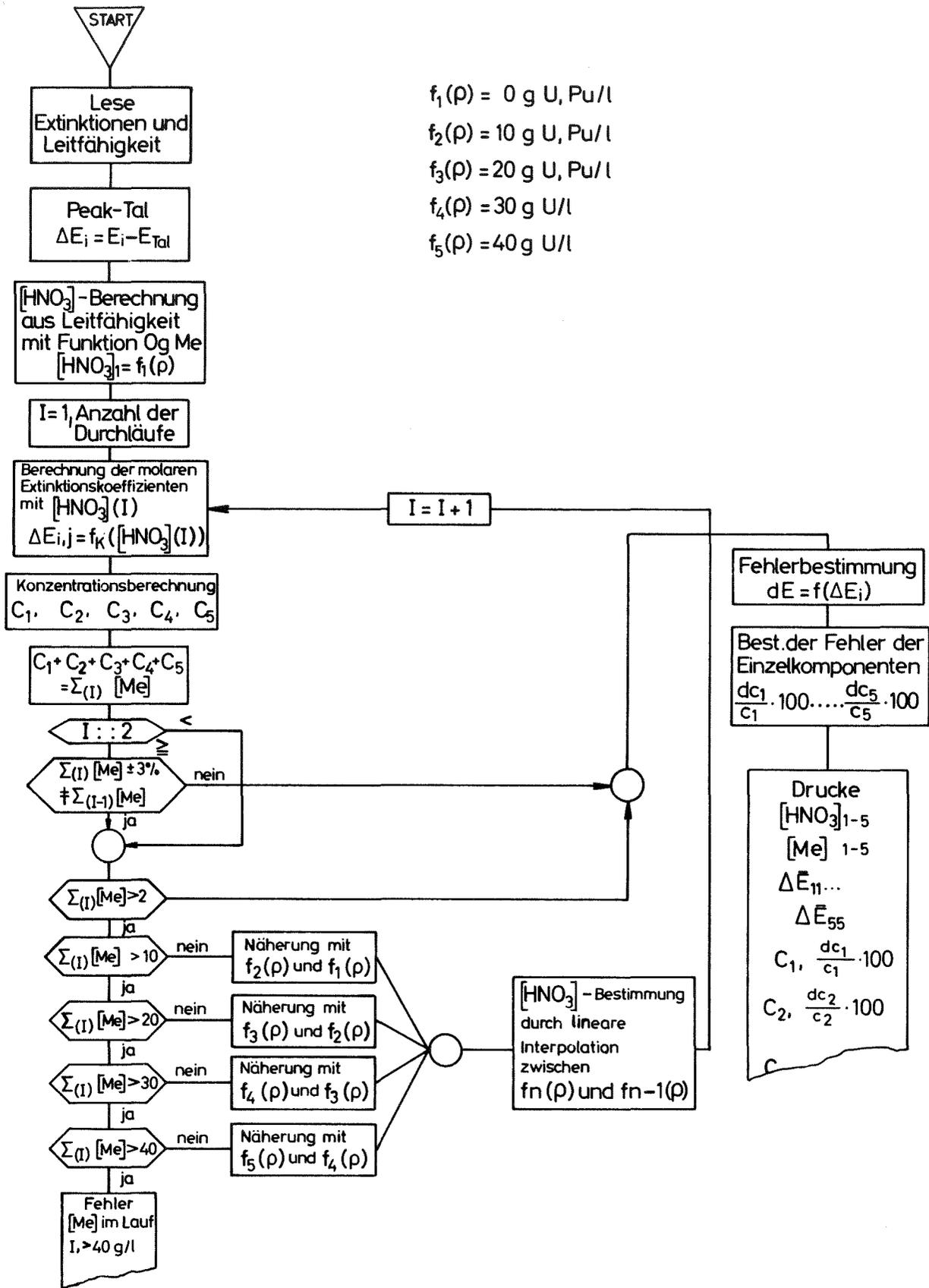


Abb. 49 Elektrische Leitfähigkeit von salpetersauren Uran-VI- und Plutonium-IV-Lösungen. 20 °C
Parameter: Uran- und Plutonium-Konzentration

Abb.50 Rechner – Programm "ASAM"



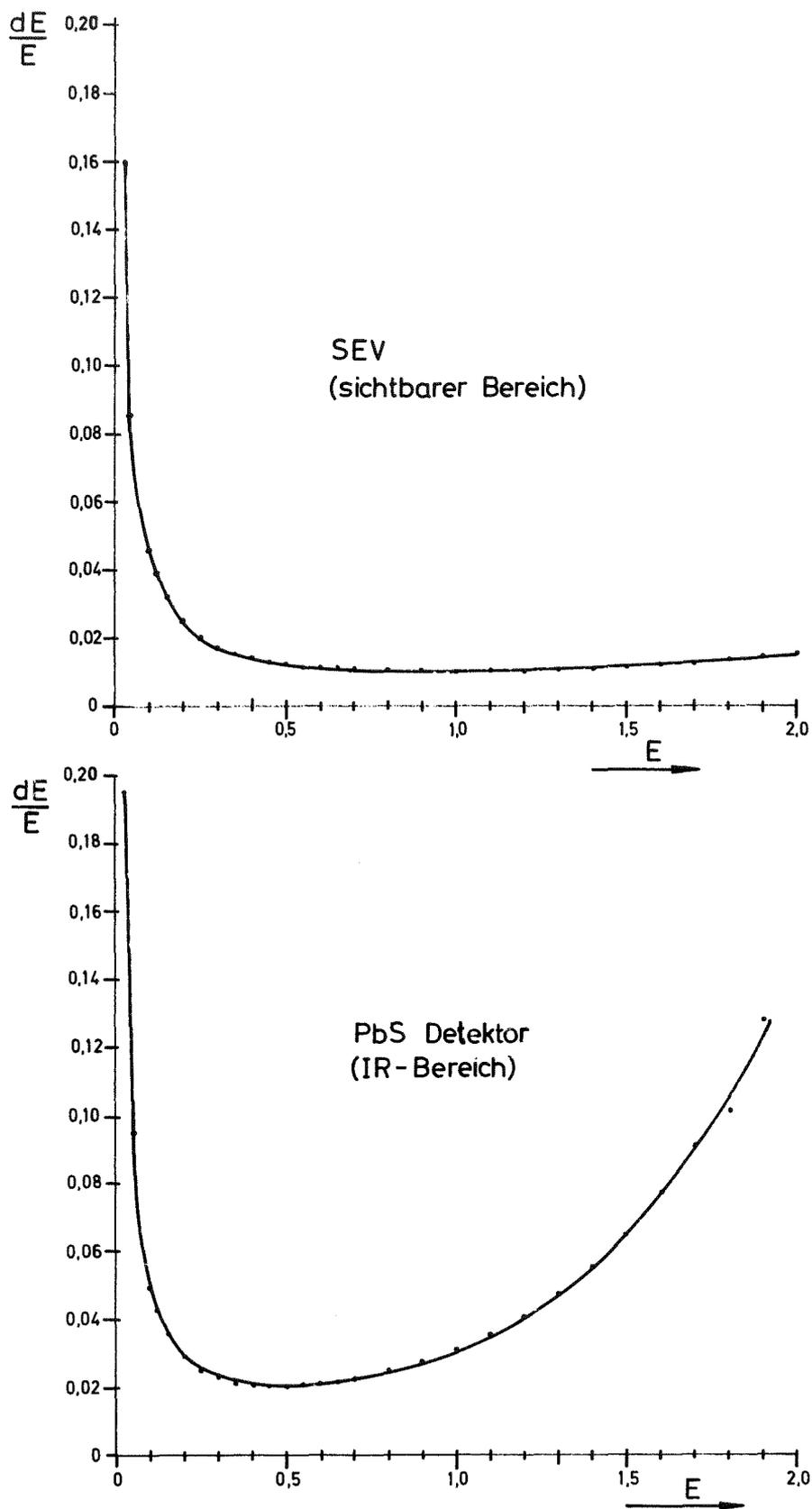
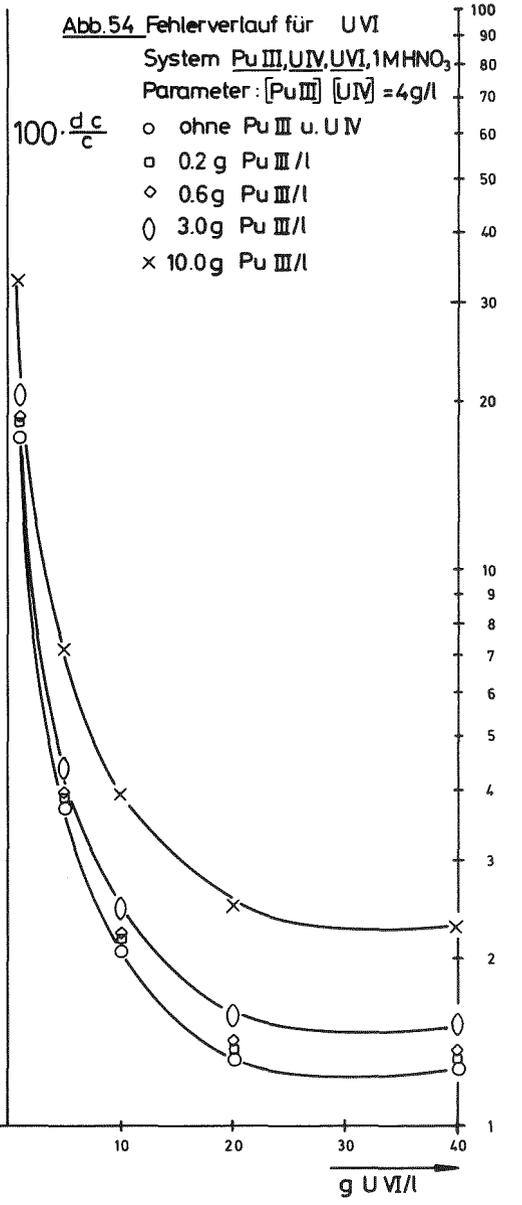
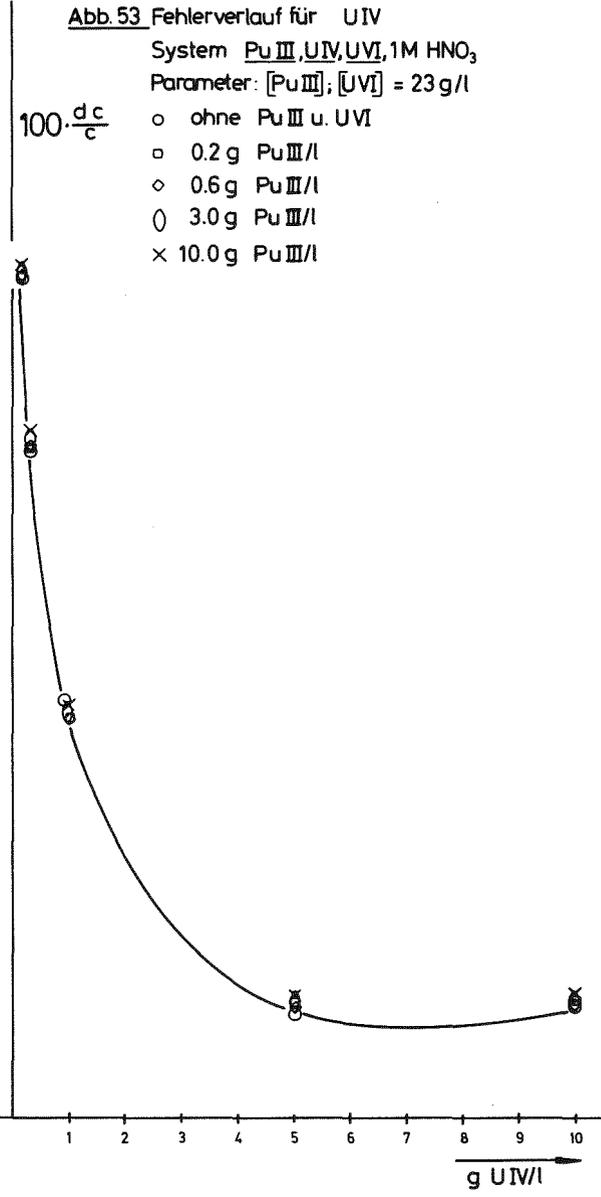
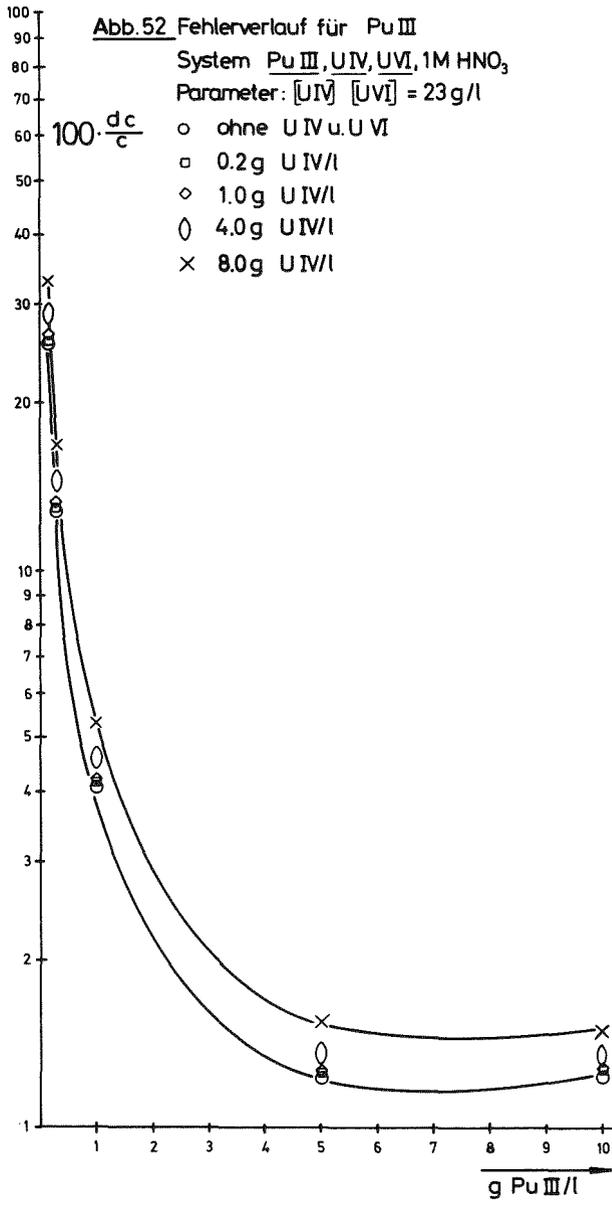
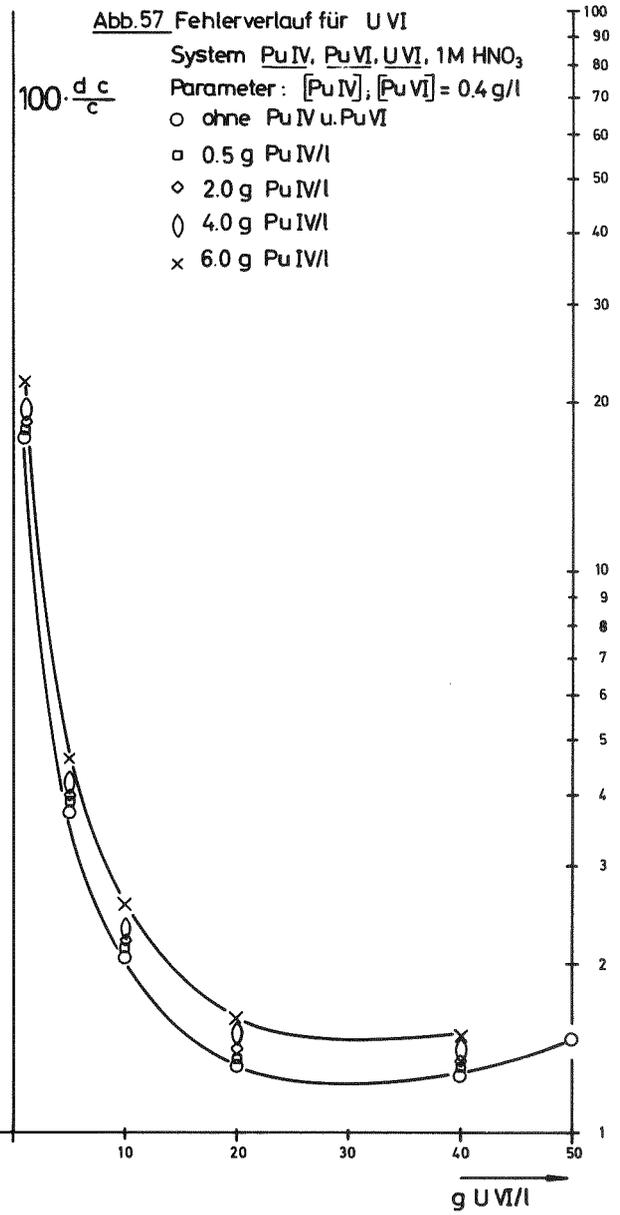
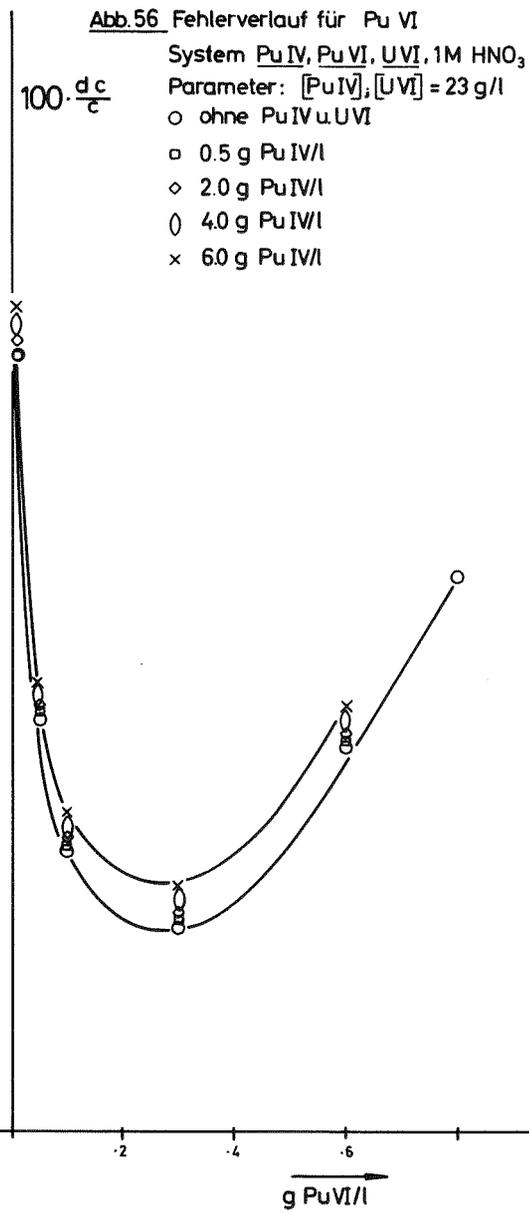
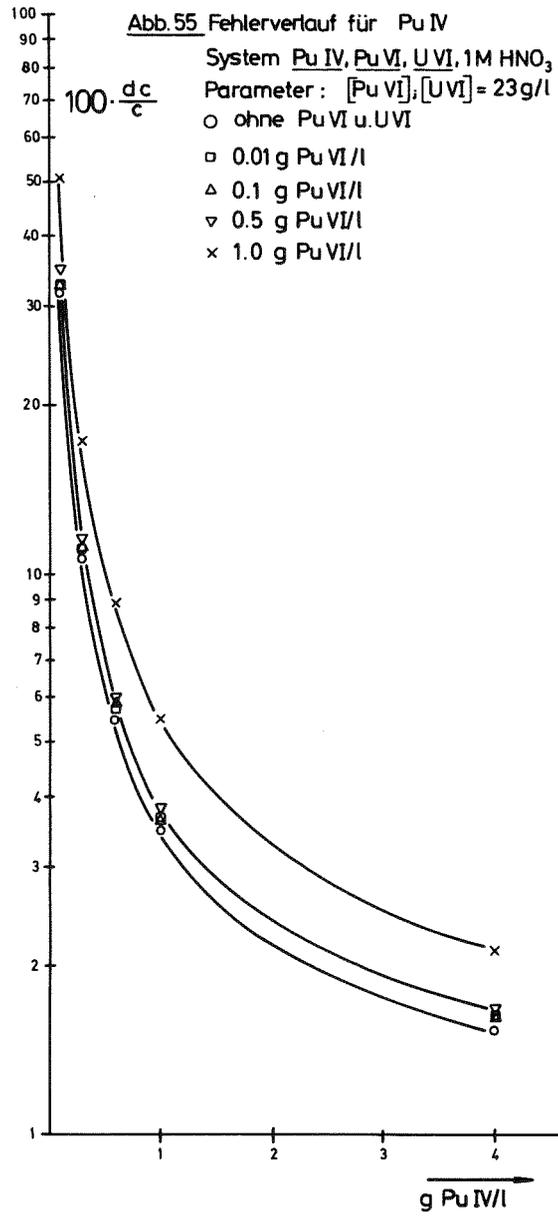


Abb. 51 Relativer Fehler für Cary-Modell 14 bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 100:1 für $T=1,0$ (28)





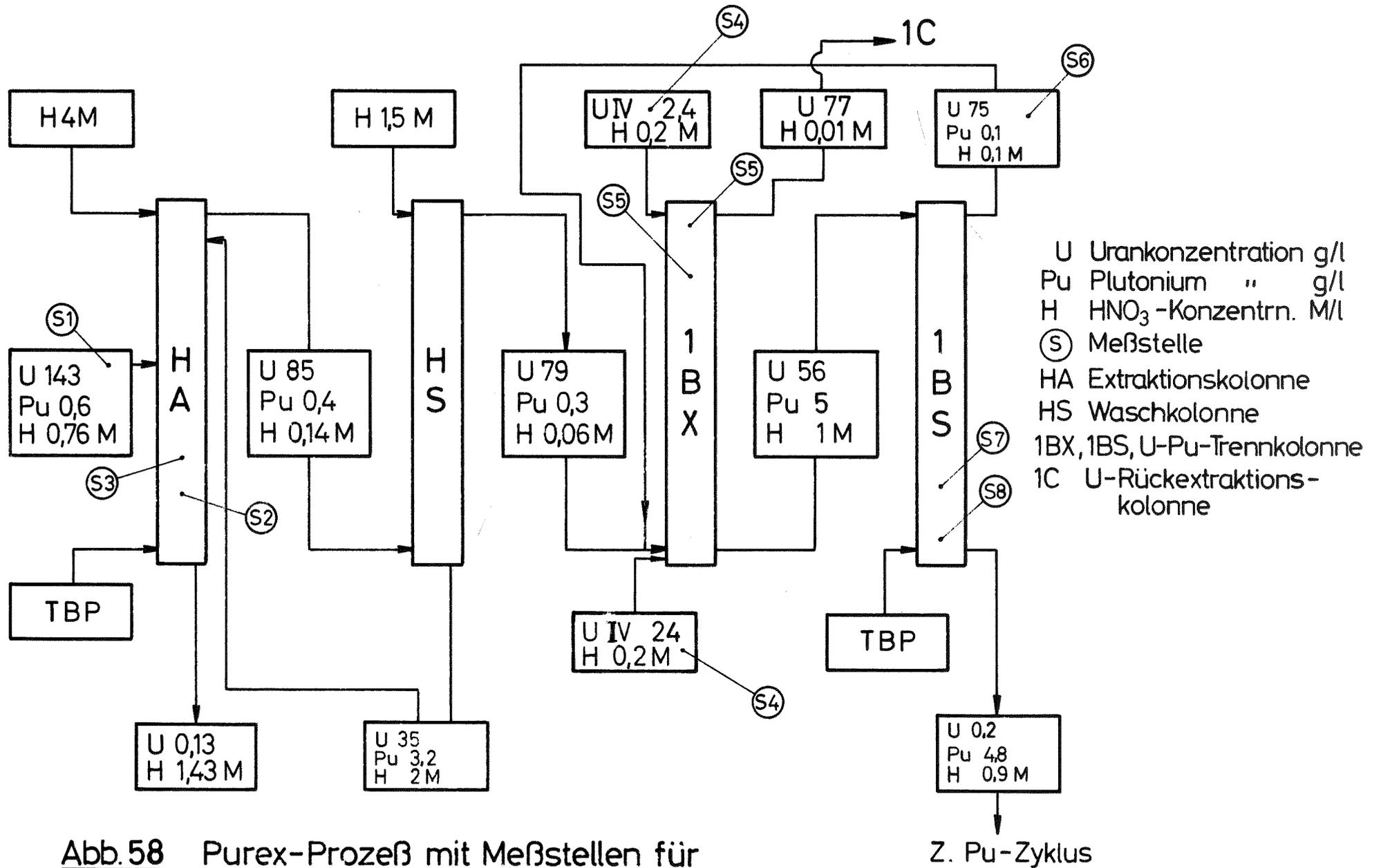


Abb.58 Purex-Prozeß mit Meßstellen für spektralphotometrische Prozeßkontrolle (30)

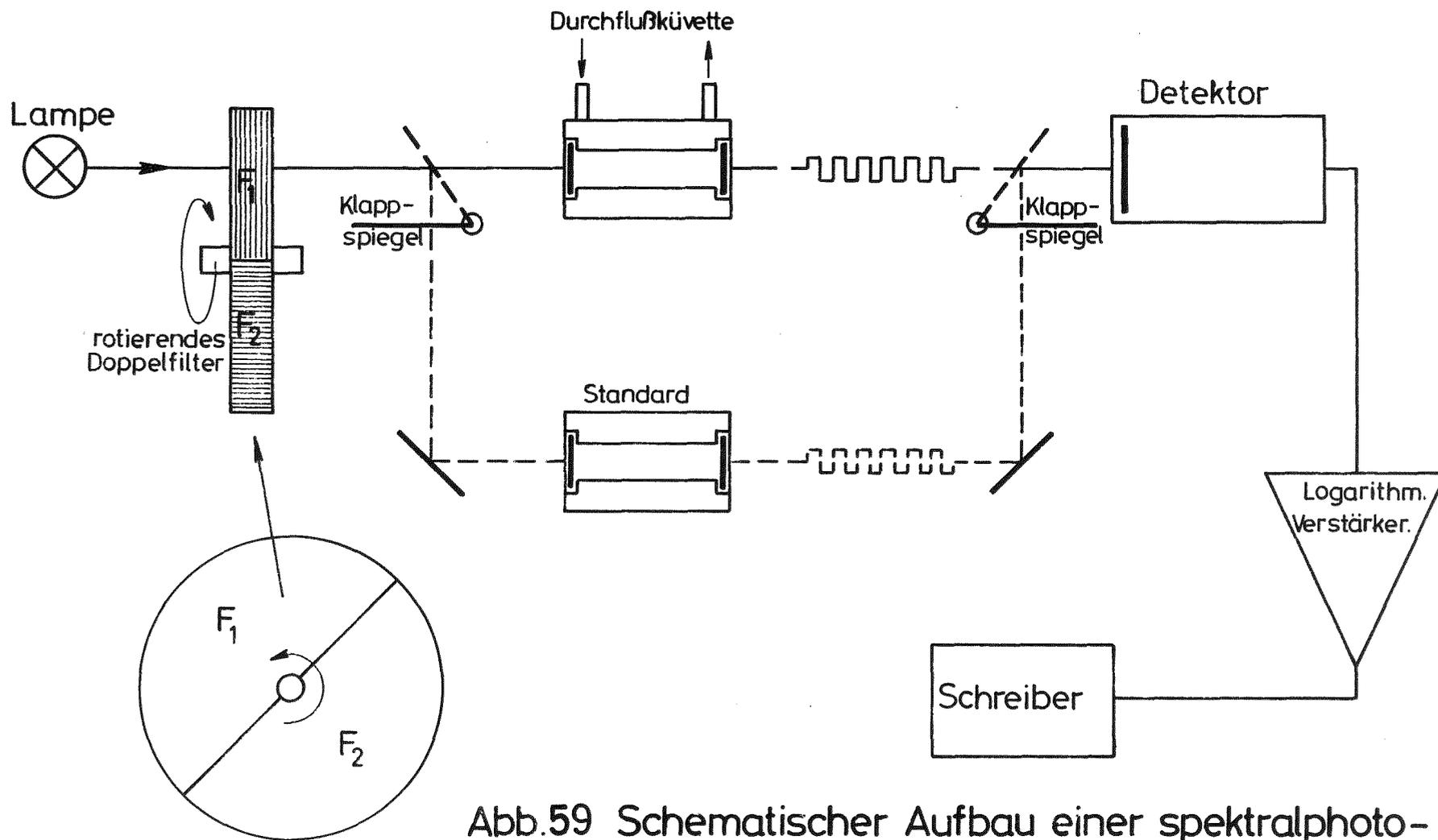


Abb.59 Schematischer Aufbau einer spektralphoto-
metrischen Meßeinrichtung für Einzelkomponenten.

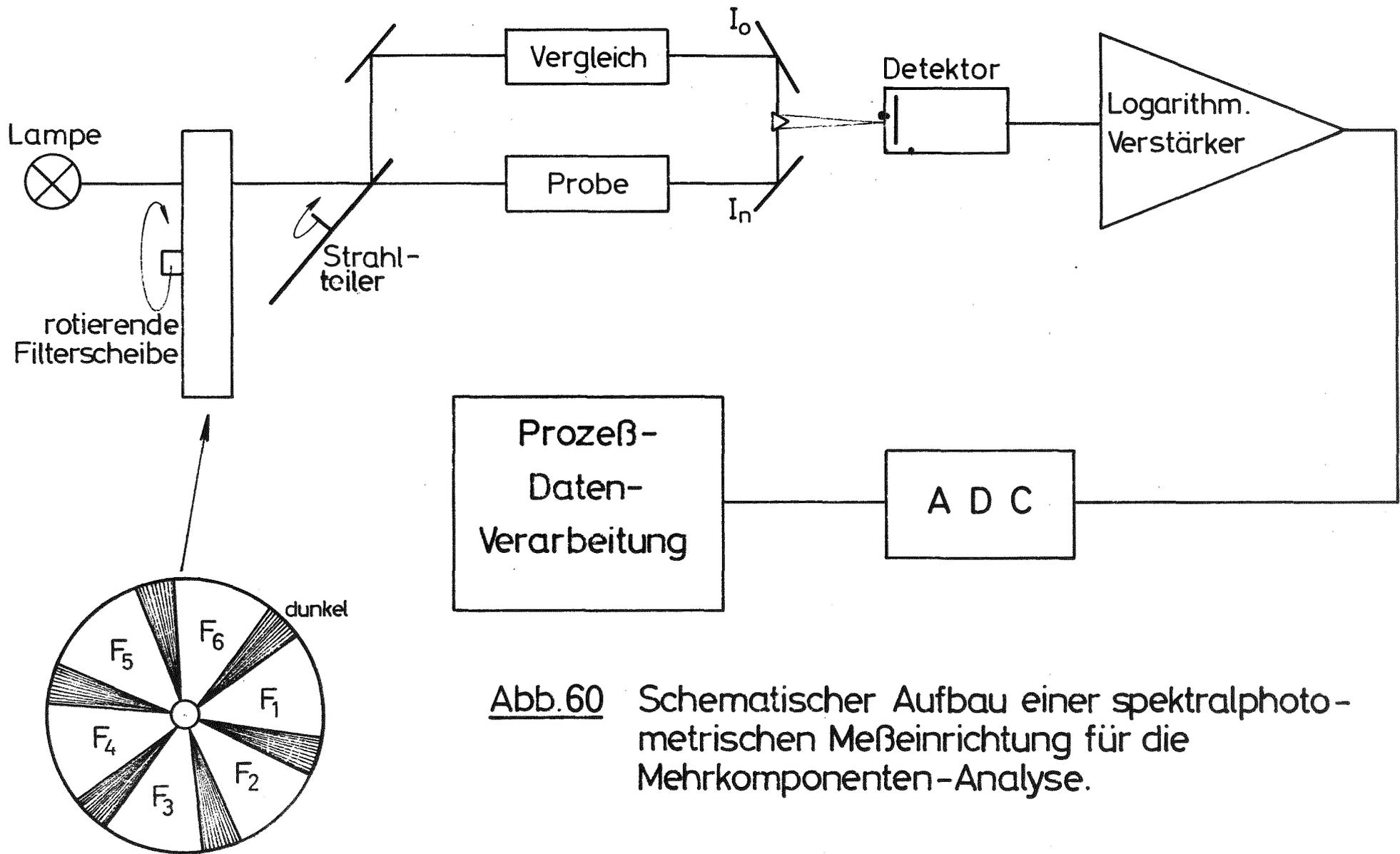


Abb.60 Schematischer Aufbau einer spektralphoto-
metrischen Meßeinrichtung für die
Mehrkomponenten-Analyse.