

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

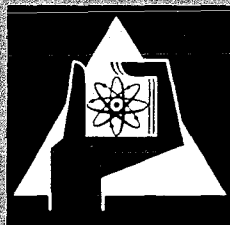
Januar 1971

KFK 1360

Institut für Radiochemie
Projekt Schneller Brüter

Bestimmung von Fluorid-, Chlorid- und Borspuren
in plutoniumhaltigen oxidischen Kernbrennstoffen

E. Mainka, W. Coerdts



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Januar 1971

KFK 1360

Institut für Radiochemie

Projekt Schneller Brüter

BESTIMMUNG VON FLUORID-, CHLORID- UND BORSPUREN
IN PLUTONIUMHALTIGEN OXIDISCHEN KERNBRENNSTOFFEN

von

E. Mainka und W. Coerdts

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung:

In diesem Bericht wird die Bestimmung von Fluorid, Chlorid und Bor in oxidischen Kernbrennstoffen beschrieben. Als Aufschlußverfahren hat sich die Pyrohydrolyse bewährt. Die zu analysierenden Elemente lassen sich auf diese Weise einfach und quantitativ von der Matrix abtrennen.

Die Boranalyse erfolgt spektralphotometrisch, während der Fluorid- bzw. Chlorid-Gehalt mit Hilfe von ionenspezifischen Elektroden bestimmt wird.

Abstract

This report describes the determination of fluorine, chlorine and boron in oxide nuclear fuels.

These elements were separated from the matrix by pyrohydrolysis. This is a very simple, rapid and quantitative method. The determinations of fluoride and chloride are based on potential measurements of a fluoride- or chloride-sensitive electrode, versus a mercurysulfate electrode. A spectrophotometric method was used for determination of boron.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	AK-b-1-1
Einführung	AK-c-1-1
Abtrennung der Analyseelemente	AK-d-1-1
Die Bestimmung von Bor	AK-5-1-1
Die Bestimmung von Fluorid bzw. Chlorid	AK-9-1-1 AK-17-1-1

Einführung:

Der zulässige Gehalt an Spurenverunreinigungen in Kernbrennstoffen unterliegt in der Regel scharfen Spezifikationen. Bei der Abnahmekontrolle benutzt man zur Spurenbestimmung im allgemeinen die Emissionsspektroskopie. Es gibt aber auch eine Reihe von Elementen, welche sich mit der Emissionsspektroskopie nicht oder nicht hinreichend genau nachweisen lassen. Zu diesen Elementen gehören Fluor, Chlor und wegen der geforderten hohen Genauigkeit in speziellen Fällen auch Bor.

Diese drei Elemente lassen sich durch Pyrohydrolyse einfach und quantitativ vom Kernbrennstoff abtrennen, wobei allerdings darauf zu achten ist, daß bei der Abtrennung keine Spuren der zu bestimmenden Elemente eingeschleppt werden. Die Fluorid-, Chlorid- und Borverunreinigungen können dann direkt in der Absorptionslösung bestimmt werden. Für die Bestimmung von Bor verwenden wir das spektralphotometrische Verfahren von Skaar (7) mit Nilblau, während wir die Bestimmung der Fluorid- und Chlorid-Konzentrationen mit Hilfe ionenspezifischer Elektroden ausführen (8-23). Gerade für Arbeiten in Handschuhboxen erscheint die relativ einfache Handhabung dieses Verfahrens besonders geeignet.

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

- Teil A beschreibt das Prinzip des Verfahrens
- Teil B enthält die Arbeitsvorschrift und die zur Durchführung wichtigen Hinweise
- Teil C zeigt mögliche Störungen auf und enthält Erläuterungen zu kritischen Punkten sowie Literaturhinweise

A I Abtrennung von Bor-, Chlorid- und Fluoridspuren durch
Pyrohydrolyse.

Prinzip

Das Verfahren beruht auf der hydrolytischen Abspaltung von gasförmigen Reaktionsprodukten, d.h., das Probenmaterial wird mit wasserdampfgesättigtem O_2 bei hoher Temperatur behandelt. Abb. 1 zeigt den Aufbau unserer Versuchsanordnung.

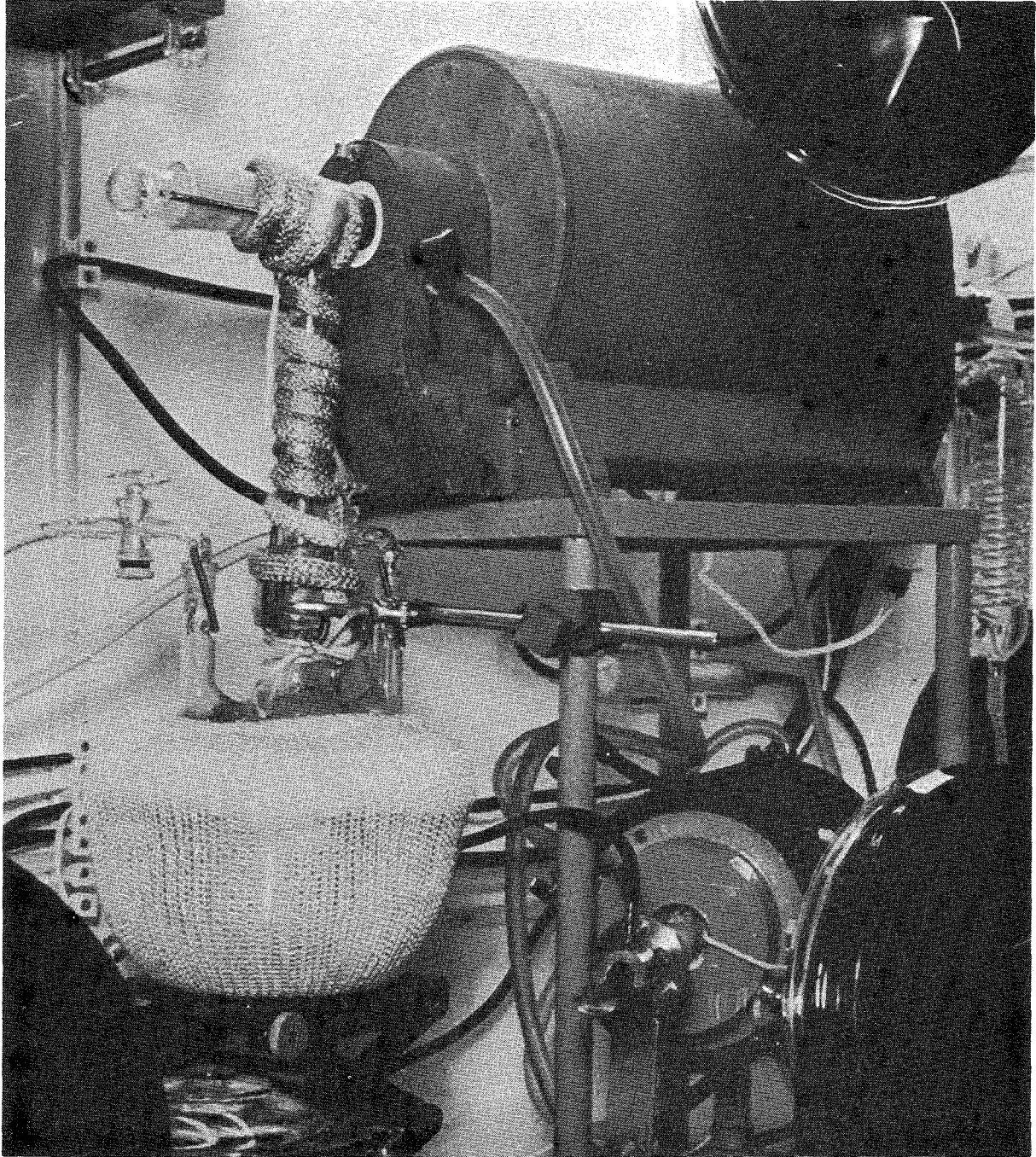


ABB. 1

B I Ausführung:

- 1) 1 g der Probe wird in ein Quarzschiffchen eingewogen und in ein Quarzrohr eingesetzt, das sich in einem Röhrenofen befindet.
- 2) Der Röhrenofen wird auf $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt.
- 3) Über eine Schliffverbindung wird der Sauerstoff, der als Transportgas dient, an das Verbrennungsrohr angeschlossen. Der Gasstrom, den man durch siedendes Wasser leitet, ist auf 20 l/h eingestellt.
- 4) Das Endstück des im Ofen befindlichen Quarzrohrs ist rechtwinkelig abgebogen und taucht in eine Absorptionslösung ein, die 0.05 m an NaOH ist. Die Pyrohydrolyse soll 1/2 Stunde betragen. Die zu bestimmenden Spuren sind dann quantitativ abgespalten.

B II Chemikalien

20 ml 0.05 m NaOH

O₂, Qualität 99,9

B III Geräte

Röhrenofen, Typ ROS, der Firma Heraeus

Alle benutzten Gefäße waren aus Quarz bzw. Polyäthylen.

C I Besondere Hinweise

Die unter B I angeführten Bedingungen sind den geforderten Spezifikationen angepaßt. Durch entsprechende Erhöhung der Ausgangsmengen kann die Nachweisempfindlichkeit der Methoden noch erhöht werden. Es müßte allerdings erprobt werden, ob die angegebene Pyrohydrolysezeit ausreichend ist.

Um sicher zu gehen, daß alle entsprechenden Spurengehalte erfaßt werden, selbst wenn diese als schwer aufzuschließende Verbindungen vorliegen, führten wir unter den angegebenen Arbeitsbedingungen Versuchsreihen mit CaF_2 bzw. B_4C durch. In beiden Fällen erzielten wir Ergebnisse, die mit den Versuchsreihen von NaF bzw. H_3BO_3 übereinstimmten.

C II Literaturverzeichnis:

1. Warf I.C: In C.J. Rodden Analyt. Chemistry of the Manhattan Projekt p. 729 New York (1950)
2. Lamont B.C. Derby I.V, and Johnson I.D Report WCAP 1994
3. Walkden I. UKAEA-Report AERE-AM 42 (1959)
4. Powell R.H. and Menis O. Analy. Chem. 30 1546 (1958)
5. Neeb K.H. Z. analy. Chem. 215 161 (1966)
6. Goward G.W. ID 7606

Die photometrische Bestimmung von Borspuren in Kernbrennstoffen als Nilblau A-Farbkomplex.

A I Prinzip

Borsäure reagiert in wäßrigen Lösungen mit Flußsäure und bildet Borfluorwasserstoffsäure. Für die photometrische Borbestimmung haben sich die Oxazinderivate des BF_4^- -Ions als empfindliche Farbkomplexe bewährt. Wegen der tief gefärbten Reagenzlösung ist es notwendig, daß der Bor-Komplex durch Extraktion von der Ausgangslösung abgetrennt wird. Eine systematische Untersuchung von Skaar hat Nilblau A als ein sehr empfindliches Reagenz ermittelt, dessen Bor-Komplex mit o-Dichlorbenzol gut extrahiert werden kann. Das Extinktionsmaximum des Komplexes liegt bei 647 nm. Bei Verwendung von 5 cm-Küvetten lassen sich Borkonzentrationen bis zu 0,008 $\mu\text{g B/ml}$ organische Lösung erfassen.

B I Arbeitsvorschrift

Etwa 1 g Kernbrennstoff wird, wie in AK-e-1-2 ausgeführt, der Pyrohydrolyse unterworfen. Nach einer Dauer von 30 min wird die Pyrohydrolyse unterbrochen und die Absorptionslösung entnommen. Das Volumen beträgt dann etwa 100 ml.

Nach Überspülen dieser Lösung, in der die zu bestimmenden Spuren enthalten sind, in einen Quarz-Erlenmeyerkolben, wird zuerst auf ca. 30 ml eingeeengt, und nach Überführen in einen Quarzmeßkolben auf 50 ml mit H₂O bidest aufgefüllt.

Zur Bor-Bestimmung werden 20 ml entnommen und in ein Kunststoffgefäß überführt. Dazu werden 1 ml 1.25 m H₂SO₄ und 5 ml 5%ige Flußsäure suprapur gegeben. Zur Bildung des BF⁴⁻-Ions läßt man 30 min stehen. Anschließend wird die Probelösung in einen Kunststoffschütteltrichter übergespült. Durch Zugabe von 10 ml einer Eisen-(III)-Sulfatlösung (100 g Fe₂ (SO₄)₃ · 9 H₂O) werden die überschüssigen F⁻-Ionen gebunden. Nachdem die Analysenlösung nun mit 1 ml 0.1%iger wässriger Nilblaulösung versetzt worden ist, gibt man 10 ml o-Dichlorbenzol zu und schüttelt heftig. Die organische Phase wird in einem 25 ml Meßkolben gesammelt. Um eine vollständige Trennung zu erzielen wird ein zweites Mal mit 5 ml o-Dichlorbenzol ausgeschüttelt.

Auch diesen Extrakt gibt man in den Meßkolben, den man anschließend mit Methanol bis zur Marke auffüllt. Die Extinktion dieser Lösung wird gegen eine entsprechend hergestellte Blindlösung in 5 cm Küvetten bei 647 nm gemessen.

B II Aufstellung der Eichkurven:

Bekannte Mengen von Bor werden als H_3BO_3 entsprechend den Arbeitsbedingungen zu 20 ml 0.05 NaOH zugegeben. Die einzelnen Lösungen werden auf 50 ml aufgefüllt. 20 ml dieser Ausgangslösungen werden, wie unter B I ausführlich beschrieben, weiterbehandelt und gemessen.

Der Spezifikation entsprechend, umfaßt die Eichgerade einen Konzentrationsbereich von 0.6 bis 2.4 μg Bor/pro 1 g Ausgangssubstanz. In Abb. 2 ist die Eichfunktion dargestellt.

B III Chemikalien:

Alle Lösungen werden mit H_2O bidest. hergestellt

0.05 m NaOH

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$ - Lösung: 100 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$ in

1 Liter H_2O gelöst

1,25 m H_2SO_4

5%ige HF (Qualität Suprapur, Merck)

o-Dichlorbenzol (Qualität purum, Fluka)

Nilblau A: 100 mg/Nilblau A gelöst in 100 ml H_2O

(Qualität für Mikroskopie, Fluka)

B IV Geräte:

Quarz bzw. Plastikgefäße

5 cm Glasküvetten

Spektralphotometer PMQ II; umgebaut zur Arbeit mit α -aktiven Proben.

EICKURVE FÜR BORBESTIMMUNG

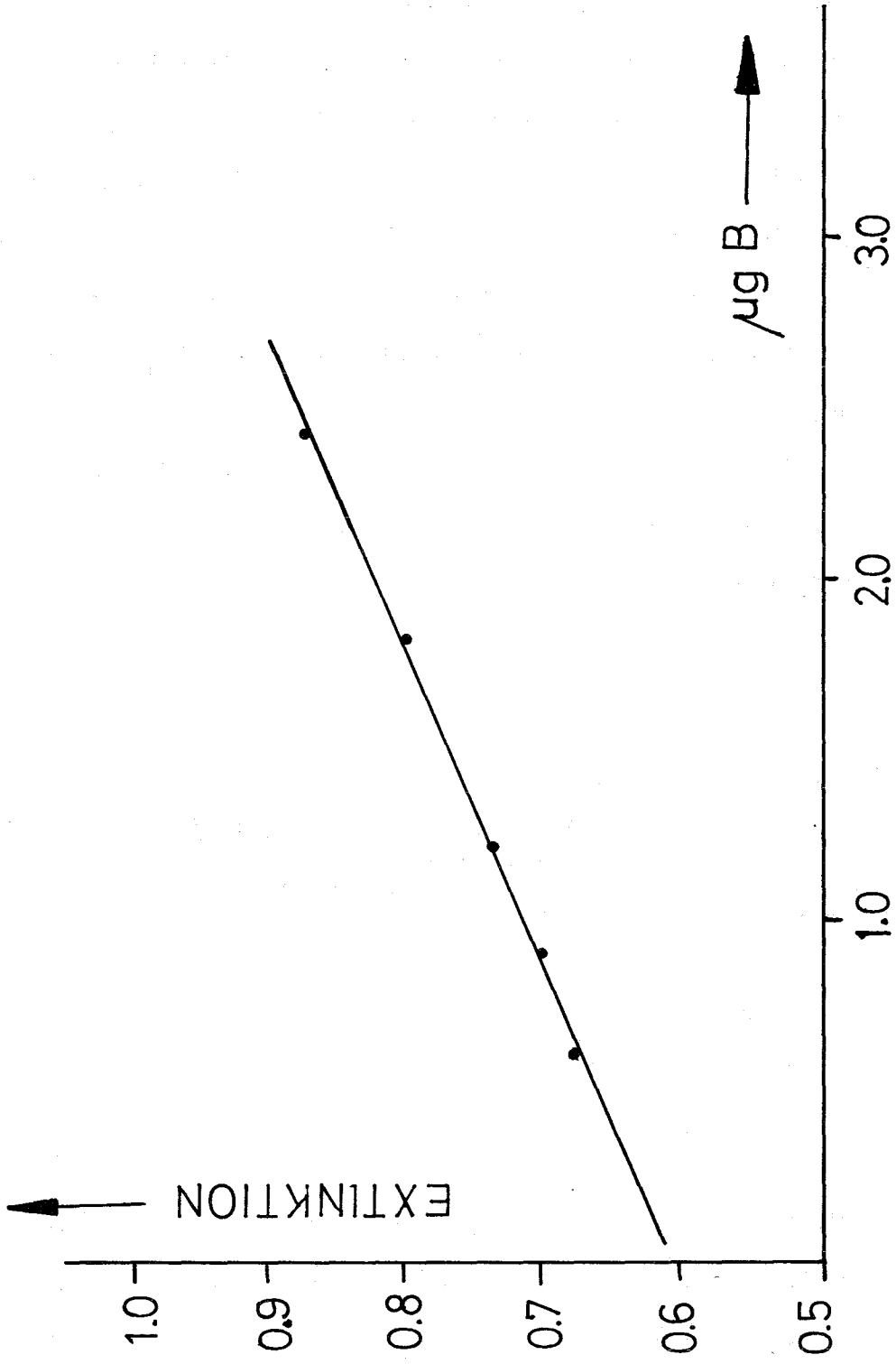


ABB. 2

C I Besondere Hinweise

Das Verfahren beruht darauf, daß Spuren von Bor quantitativ durch Pyrohydrolyse von der Kernbrennstoffmatrix abgetrennt werden können. Um sicher zu gehen, daß das gesamte Bor durch den pyrohydrolytischen Aufschluß auch erfaßt wird, tropften wir die entsprechenden Bor-konzentrationen sorgfältig auf U_3O_8 auf und führten den gesamten Analysengang durch. In einem weiteren Versuch mischten wir dem Uranstandard entsprechende Mengen B_4C zu und analysierten in gleicher Weise.

In Tab. 1 sind die so erzielten Ergebnisse als Extinktion der einzelnen Konzentrationen mit und ohne Pyrohydrolyse nebeneinander gestellt:

Tabelle 1

vorgelegt	H_3BO_3 ohne Pyrohyd.	H_3BO_3 nach Pyrohyd.	B_4C nach Pyrohyd.
Extinktion:			
0.6 μg B	0.673	0.685	0.685
1.2 μg B	0.785	0.783	0.785
2.4 μg B	0.880	0.880	0.880

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, läßt sich zwischen den einzelnen Extinktionswerten kein Unterschied feststellen, sodaß daraus geschlossen werden darf, daß durch Pyrohydrolyse der gesamte Bor-Gehalt von der Matrix getrennt werden kann, und eine quantitative Bestimmung auf diesem Wege möglich ist.

Mit Hilfe der empfindlichen photometrischen Bestimmungsmethode als Nilblaufluoroborat-Komplex haben wir Gehalte bis zu 0.6 ppm B einwandfrei bestimmt.

Wie schon eingangs erwähnt, kann durch Steigerung der Probenmenge die Nachweisempfindlichkeit noch entsprechend gesteigert werden.

Die Reproduzierbarkeit der Messung wird durch die Genauigkeit und Sorgfalt der Blindwertbestimmung maßgeblich beeinflusst. Wir erhielten bei 15 Doppel- bzw. Mehrfachbestimmungen eine Standardabweichung von 3 % rel.

Literaturverzeichnis

7. Skaar O.B. *Analy. Chim. Acta* 32 S. 508 (1965)

AK-9-1-1

AK-17-1-1

Die Bestimmung von Fluorid- bzw. Chloridspuren in Kernbrennstoffen mit Hilfe ionenspezifischer Elektroden.

A I Prinzip

Nach der pyrohydrolytischen Abtrennung der Verunreinigungen (siehe AK-e-1-2) wird in der Vorlage die Fluorid- bzw. Chlorid-ionen-Konzentration mit Hilfe ionenspezifischer Elektroden bestimmt (8-23). Dabei werden für die Fluoridbestimmung europiumhaltige Lanthan-Fluorid-Membranen und für die Chloridbestimmung silberchloridhaltige Membranen verwendet.

Aus den Meßwerten werden mit Hilfe von Eichkurven die interessierenden Konzentrationsangaben ermittelt. Abb. 3 zeigt den Elektrodenstand unseres Versuchsaufbaues.

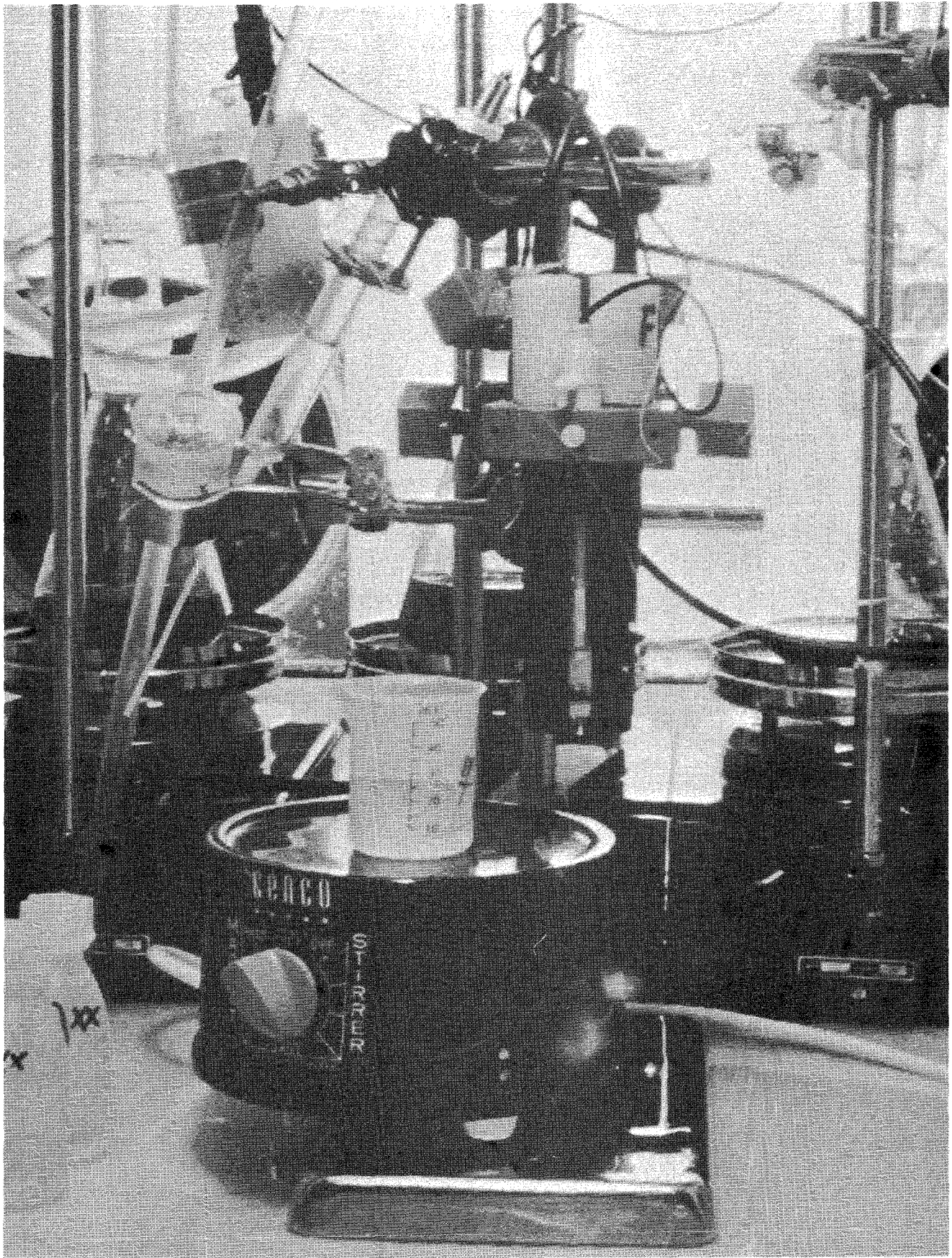


ABB. 3

B I Arbeitsvorschrift

1 g des zu analysierenden Kernbrennstoffes wird wie in AK-e-1-2 beschrieben der Pyrohydrolyse unterworfen. Das Reaktionsprodukt, das in einer 0.05 m NaOH absorbiert worden ist, wird auf ein Volumen von 50 ml eingestellt.

Zur Analyse werden 5 ml entnommen und in einen kleinen Polyäthylenbecher einpipettiert, dazu gibt man 5 ml Titrisol-Puffer pH 5.

Die so präparierte Lösung wird nun mit einem Magnetrührer gerührt. Nachdem die beiden Elektroden eingeführt worden sind, können nach 5 min. die Meßwerte registriert werden. Als Bezugs elektrode verwenden wir eine Quecksilbersulfat-elektrode. Die Messung der Potentialdifferenz erfolgt mit einem Digitalvoltmeter.

AK-9-1-3

AK-17-1-3

B II Aufstellung der Eichkurve:

Bekante Mengen von Fluorid- bzw. Chloridionen werden entsprechend den Analysenbedingungen zu 20 ml 0.05 m NaOH gegeben. Die einzelnen Lösungen werden mit H₂O bidest auf 50 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Ausgangslösungen werden, wie unter B I beschrieben, weiterbehandelt und gemessen.

Entsprechend den üblichen Spezifikationen umfaßt die Eichkurve für Fluorid den Bereich von 0.1 bis 6 µg F/ml (Abb.4). Abb. 5 zeigt eine derartige Eichfunktion für Chloridionen, sie ist für den Konzentrationsbereich von 0.2 - 20 µg Cl⁻/ml aufgestellt worden.

B III Chemikalien:

Alle Lösungen werden mit H₂O bidest hergestellt!

0.05 m NaOH

Puffer-Titrisol pH 5 der Firma Merck

Eichstandards mit entsprechenden F⁻- bzw. Cl⁻-Gehalten

(NaF und NaCl Qualität p.a., Merck)

B IV Geräte:

Digitalvoltmeter, Type IM 1440 der Firma Solartron

Fluorid-Elektrode Model 94 - 09 der Firma Orion

Chlorid-Elektrode Model 94 - 13 der Firma Orion

Quecksilbersulfat-Elektrode K 601 der Firma Radiometer

Bechergläser aus Quarz bzw. Polyäthylen.

EICKURVE FÜR FLUORIDBESTIMMUNG

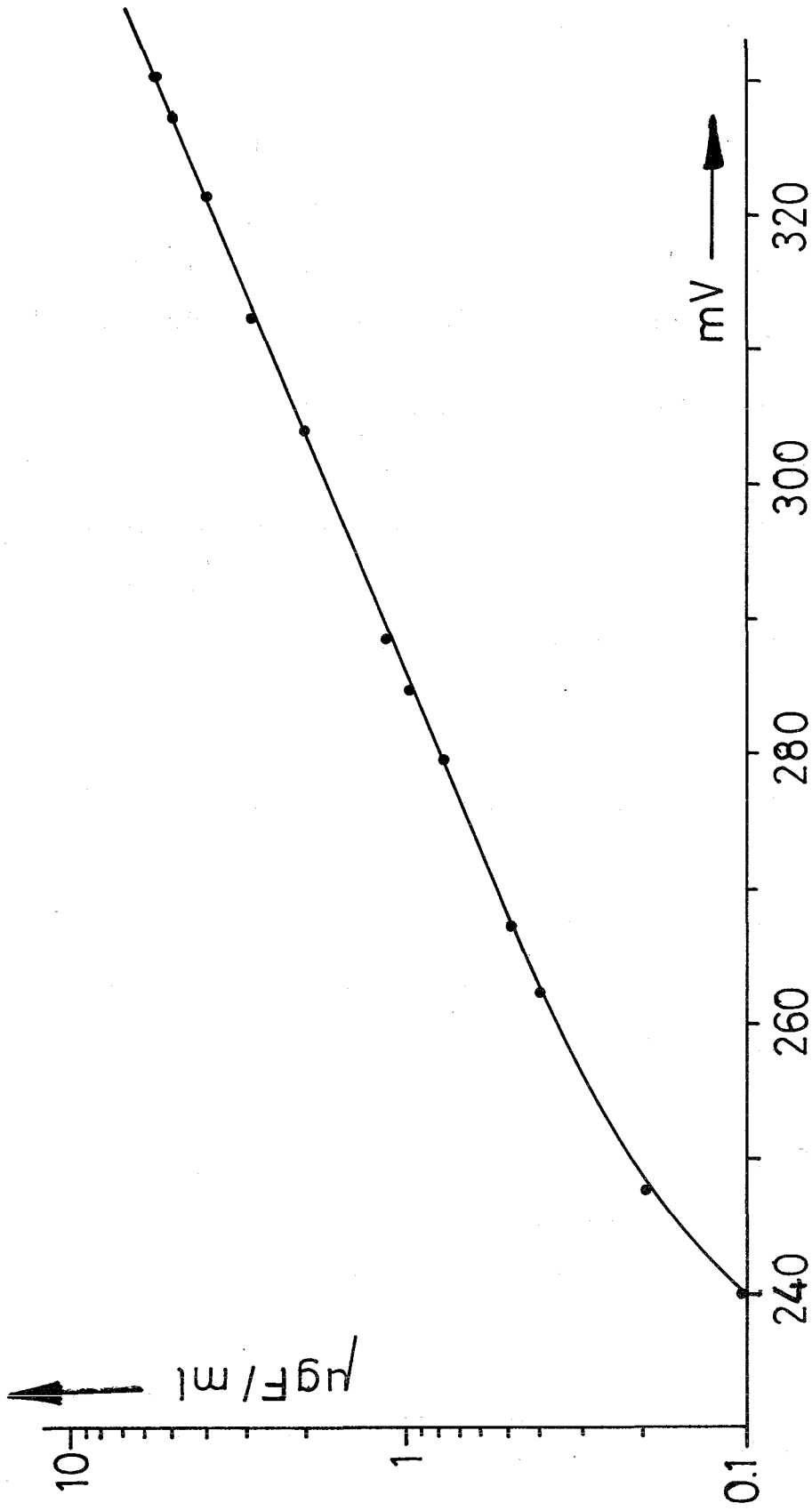


ABB. 4

EICKURVE FÜR CHLORIDBESTIMMUNG

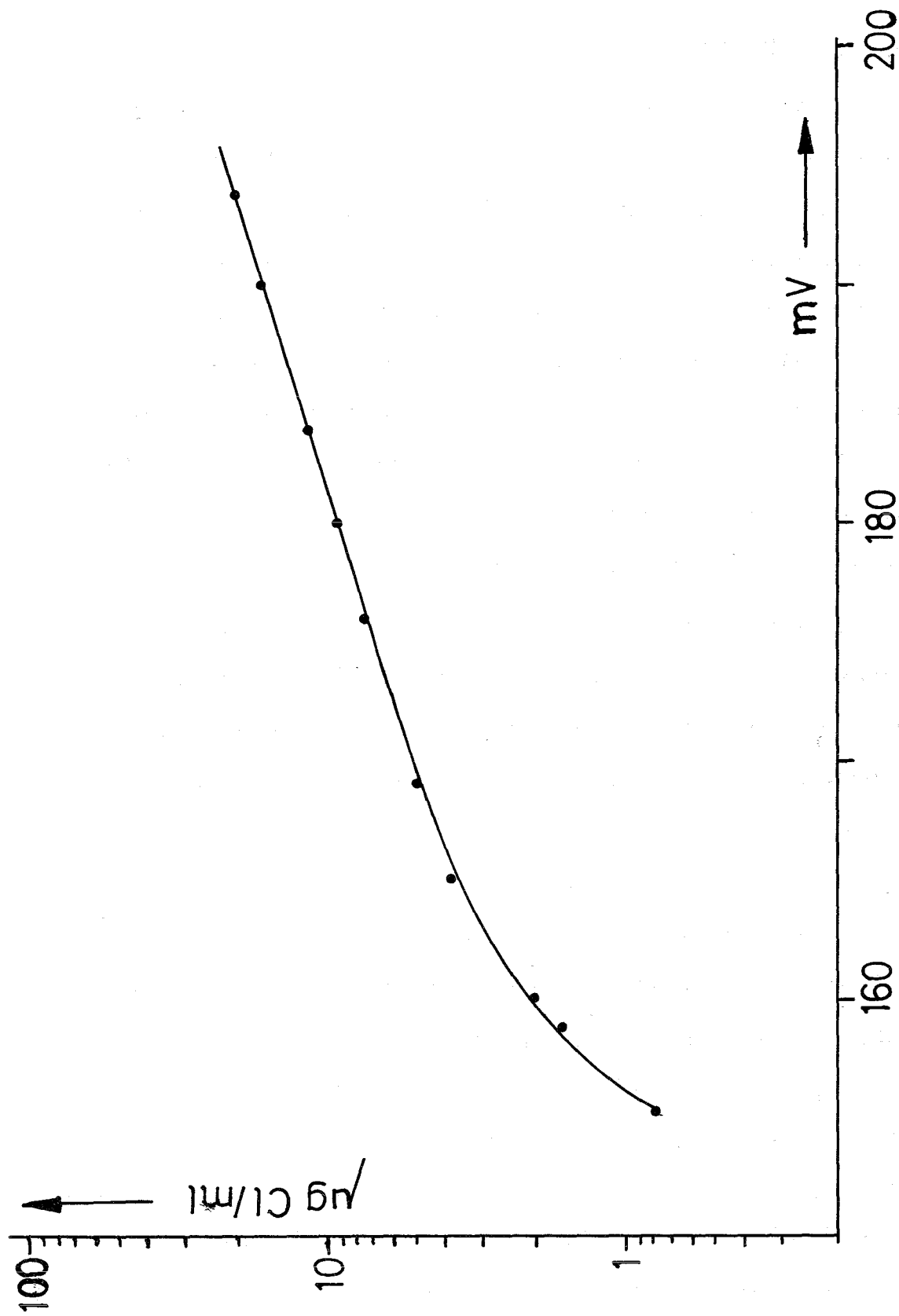


ABB.5

C I Besondere Hinweise

Während der pH-Wert der Analysenlösung auf die Chlorid-Elektrode keinen Einfluß hat, ist die Fluorid-Elektrode nach Angabe der Herstellerfirma (23) nur im pH-Bereich um 7 brauchbar. Wie schon an anderer Stelle beschrieben (21), ist der verwendbare pH-Bereich stark von der Fluorid-Konzentration abhängig. Während bei 10^{-1} m F^{-} -Lösungen das Potential zwischen pH 5 und pH 10 konstant blieb, lag bei 10^{-5} m F^{-} -Lösung das Plateau nur zwischen pH 5 und etwa pH 7. Da es sich bei unserer Aufgabenstellung vor allem um Spurengleichbestimmungen handelt, empfiehlt es sich, mit einer entsprechenden Puffer-Lösung zu arbeiten (Titrisol pH 5).

Ferner beobachteten wir, daß durch Fremdsalze die Eichgerade geringfügige Verschiebungen erfahren kann. Die Neigung der Geraden bleibt aber auch unter diesen Bedingungen konstant. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, zu jeder Meßserie auch mindestens zwei Eichpunkte mitzumessen.

Da wir in einer Lösung sowohl Fluorid- als auch Chlorid-Ionen messen wollen, verwenden wir eine Quecksilber-Sulfat-Elektrode als Vergleichselektrode. Voruntersuchungen haben gezeigt, daß eine Kalomel-elektrode während der Meßzeit Spuren von Chlorid-Ionen abgibt. Zu beachten ist weiter, daß die in der Betriebsanleitung (23) angeführten Behandlungsweisen berücksichtigt werden sollten, damit der einwandfreie Gebrauch der Elektroden gewährleistet ist. Luftblasen, die sich z.B. während des Transports oder der Lagerung an der Membran festgesetzt haben, sind vor dem Gebrauch durch Schütteln zu entfernen.

Mit Hilfe eines Tropfens Silicon-Öl, den man auf den Boden der Elektrode aufgibt und vorsichtig, z.B. mit Zellstoff, verreibt, kann die Elektrode wasserabweisend gemacht werden. Auf diese Weise können Kreuzkontaminationen zwischen den einzelnen Analysenlösungen weitgehend ausgeschaltet werden. Außerdem kann so die Ansprechzeit verringert werden.

Nach Gebrauch bewahrt man die Elektroden am besten so auf, daß die Membranen in Standardlösungen eintauchen.

C II Störungen des Fluorid-Nachweises:

In dem benutzten pH-Bereich stören folgende Ionen in Konzentrationsverhältnissen von 1000 : 1 nicht:

Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HPO_4^{--} und HClO_3^- .

Störungen des Chlorid-Nachweises:

Für folgende Ionen sind die angegebenen Maximal-Konzentrationen ohne Einfluß:

$$\text{Br}^- = 3 \times 10^{-3}$$

$$\text{I}^- = 5 \times 10^{-7}$$

$$\text{CN}^- = 2 \times 10^{-7}$$

Wie eigene Untersuchungen zeigten, ist auch ein Borüberschuß bis zu einem Konzentrationsverhältnis von 1000 : 1 sowohl für die Fluorid- als auch für die Chloridbestimmung ohne Einfluß.

AK-9-1-6

AK-17-1-6

C III Literaturverzeichnis:

8. Simon W: Vortrag Tagung Analytische Chemie und Automation
Wien 1968
9. Geyer, R. und Spring W. Z. Chem. 6 S. 92 (1966)
10. Malissa, H. und Benedetti-Pichler S.A.A.: Anorganische
qualitative Mikroanalyse, Wien: Springer (1958)
11. Pungor, E: Anal. Chem. 39 13, S. 28 A (1967)
12. Pungor, E: Toth K. Z. Chem. 5 S. 9 (1965)
13. Malissa, H. und Jellinek G. Z. analy. Chem. 245 S. 70 (1969)
14. Durst F. and Taylor I.K. Anal. Chem. 39 S. 1483 (1967)
15. Fraut MS, and Ross I.W. Science 154 S. 1553 (1966)
16. Lingane I.I. Anal. Chem. 39 S. 881 (1967)
17. Raby B.A. and Sunderland W.E., Anal. Chem. 39 S. 1304 (1967)
18. Bock R. und Strecker S. Z. analy. Chem. 235 S. 322 (1968)
19. Moeken, H.H., Eschrich H. and Willeborts G. ETR 190 (1968)
20. Hausen L. and Bueckele Am. I. Clin. Path 49 (1968)
21. Lerman A. and Ghatkey A. Earth and Planetary Science Letters
5 S. 63 (1968)
22. Papp E. und Pungor E, Z. analy. Chem. 246 S. 26 (1969)
23. Instruction Manual: Orion Research Incorporated
from IM 94-13/767 bzw. from IM 94-09/768