

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

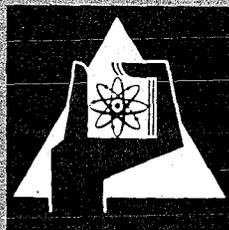
Mai 1972

KFK 1529

Institut für Datenverarbeitung in der Technik  
Institut für Heiße Chemie

**Auswertung photometrischer Mehrkomponenten-Analyse  
mit CALAS**

K. Rietzschel, H. Zinecker, E. Kuhn



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

Mai 1972

KFK 1529

Institut für Datenverarbeitung in der Technik

Institut für Heiße Chemie

Auswertung photometrischer Mehrkomponenten-Analyse mit CALAS

K. Rietzschel

H. Zinecker

E. Kuhn

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



### Kurzfassung

Es wird ein Verfahren zur Auswertung einer photometrischen 4-Komponenten-Analyse mit Bestimmung der Salpetersäurekonzentration aus der Leitfähigkeit beschrieben.

### Abstract

A process is described for the evaluation of a photometric 4-component analysis to determine the nitric acid concentration from the conductivity.



Inhalt:

1. Einleitung
2. Die photometrische Mehrkomponenten-Analyse
3. Rechnerische Behandlung
4. Programm-Modul KOMPO4
  - 4.1. Dateneingabe
  - 4.2. Auswertung
  - 4.3. Kernspeicherbedarf und Rechenzeitabschätzung
5. Schlußbemerkung



## 1. Einleitung

Im Rahmen der Arbeiten zur automatischen Prozeßkontrolle und -steuerung bei der chemischen Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe wurde ein kombiniertes Analysenverfahren, bestehend aus Spektralphotometrie und Leitfähigkeitsmessung, ausgearbeitet [1,2]. Mit Hilfe dieser Methode wird eine simultane Bestimmung der in den Prozeßlösungen auftretenden Oxidationsstufen des Plutoniums (III, IV) und Urans (IV, VI) sowie der Salpetersäure-Konzentration ermöglicht. Die Kenntnis dieser Größen ist von Wichtigkeit, weil die Effektivität des Aufarbeitungsprozesses von ihnen stark abhängig ist.

Die Hauptanwendung der photometrischen Prozeßkontrolle muß beim PUREX-Prozeß in der Überwachung der Uran/Plutonium-Trennung gesehen werden. In unserem Falle zielen die Arbeiten zunächst auf eine Überwachung des elektrolytischen Mehrstufen-Mischabsetzers EMMA [3] mit dem Fernziel eines rechnergeführten Trennprozesses ab. Die Auswertung der photometrischen Mehrkomponentenanalyse wird zunächst off-line durchgeführt. Beim Betrieb der EMMA mit einem In-line-Spektralphotometer und einer In-line-Leitfähigkeitsmessung wird die Datenerfassung und Verarbeitung mit dem Prozeßrechner TR86 System CALAS 69.2 durchgeführt werden.

## 2. Die photometrische Mehrkomponenten-Analyse

Es werden für die einzelnen Komponenten charakteristische Banden ausgewählt, bei denen ein geringer Untergrund der anderen Komponenten vorliegt. Die Abhängigkeit der relativen molaren Extinktionskoeffizienten (Differenz der molaren Extinktionskoeffizienten einer ausgewählten Bande und eines Bezugsals) von der Salpetersäure-Konzentration (H) wird durch empirische Funktionen 3. Grades beschrieben und ist in Tab.1 zusammengefaßt.

Für die Bestimmung der Salpetersäure-Konzentration mittels Leitfähigkeitsmessung wurden empirische Funktionen 3. Grades in Abhängigkeit von der Metallkonzentration ermittelt (Tab.2).

### 3. Rechnerische Behandlung

Für ein Mehrkomponenten-System im obigen Sinne gilt:

$$E_i = \sum_{j=1}^n E_{ij} = \sum_{j=1}^n \bar{E}_{ij} \cdot c_j \cdot d \quad (\text{I})$$

- $E_i$  Extinktion bei der Wellenlänge  $i$   
 $E_{ij}$  Extinktion bei der Wellenlänge  $i$  der Komponente  $j$   
 $\bar{E}_{ij}$  Molarer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge  $i$  der Komponente  $j$   
 $\bar{E}_{\text{"TAL"}}$  Molarer Extinktionskoeffizient eines ausgewählten "Bezugstaes" (Minimum)  
 $d$  Schichtdicke  
 $c_j$  Molare Konzentration Mol  $\cdot \text{l}^{-1}$  der Komponente  $j$

Für die in unserem Fall 4 Komponenten und 4 Wellenlängen (Meßpunkte) ergibt sich für eine Schichtdicke von 1 cm folgender Ansatz:

$$\begin{aligned} E_1 &= \bar{E}_{11} \cdot c_1 + \bar{E}_{12} \cdot c_2 + \bar{E}_{13} \cdot c_3 + \bar{E}_{14} \cdot c_4 \\ E_2 &= \bar{E}_{21} \cdot c_1 + \bar{E}_{22} \cdot c_2 + \bar{E}_{23} \cdot c_3 + \bar{E}_{24} \cdot c_4 \\ E_3 &= \bar{E}_{31} \cdot c_1 + \bar{E}_{32} \cdot c_2 + \bar{E}_{33} \cdot c_3 + \bar{E}_{34} \cdot c_4 \\ E_4 &= \bar{E}_{41} \cdot c_1 + \bar{E}_{42} \cdot c_2 + \bar{E}_{43} \cdot c_3 + \bar{E}_{44} \cdot c_4 \end{aligned} \quad (\text{II})$$

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

$$\Delta \bar{E}_{ij} = \bar{E}_{ij} - \bar{E}_{\text{"TAL"}} \quad (\text{III})$$

und entsprechend ändert sich die Gleichung I:

$$(E_i - E_{\text{TAL}}) = \sum_{j=1}^n (E_{ij} - E_{\text{TAL}}) = \sum_{j=1}^n (\bar{E}_{ij} - \bar{E}_{\text{TAL}}) \cdot c_j \cdot d \quad (\text{IV})$$

sowie Gleichung II.

#### 4. Programm-Modul "KØMPØ4"

##### 4.1. Dateneingabe

Für die Dateneingabe sind hier zwei Möglichkeiten geschaffen worden (Bild 1).

##### Eingabe im Off-line Betrieb

Im Off-line Betrieb werden die Extinktionen und die Leitfähigkeit über Tastatur am Sichtgerät eingegeben und nach Umwandlung in Gleitkomma-Format auf Platte abgelegt.

##### Datenerfassung im On-line Betrieb

Im On-line Betrieb werden die gemessenen Extinktionen und die Leitfähigkeit durch ein Steuerprogramm erfaßt, aufbereitet und ebenfalls auf dem Hintergrundspeicher abgelegt. Die Beschreibung für die automatische Meßdatenerfassung und Steuerung der Spektralphotometer erfolgt in einem anderen KFK-Bericht.

##### 4.2. Auswertung

Die Auswertung der auf der Platte abgelegten Meßdaten erfolgt für beide Betriebsarten vom Programm-Modul KØMPØ4, dessen Flußdiagramm in Bild 2 dargestellt ist.

Über die Leitfähigkeitsfunktion  $f_1$  (9) aus Tabelle 2 wird in erster Näherung die Salpetersäure-Konzentration berechnet. Mit dieser Konzentration werden über die Säurefunktionen ( $\Delta \bar{E}_{ij} = f(\text{HNO}_3)$ ) die relativen molaren Extinktionskoeffizienten bestimmt. Aus dem

jetzt erhaltenen Gleichungssystem werden die Konzentrationen der einzelnen Oxidationsstufen in erster Näherung berechnet. Zur Lösung dieses Gleichungssystems wird der Gauss'sche Algorithmus verwendet.

Durch Summenbildung wird die Gesamtmetallkonzentration ermittelt. Ist die Summe kleiner als 2 mg Metall/ml, werden die Ergebnisse der Berechnung und die Salpetersäure-Konzentration auf Display ausgegeben und anschließend auf Schnelldrucker protokolliert.

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 Salpetersäure-Konzentration ermittelt. Der Rechengang wiederholt sich danach von der Bildung der relativen molaren Extinktionskoeffizienten bis zur Summenbildung. An dieser Stelle wird geprüft, ob die Differenz der Summe der Metallkonzentration aus erster und zweiter Näherung größer als 3 % ist, wenn "Nein", erfolgt die Ausgabe der Komponenten-Konzentrationen und der Salpetersäure-Konzentration auf Display und Protokollierung auf Schnelldrucker, wenn "Ja", wird nach Interpolation der Zyklus wiederholt. Nach insgesamt fünf Durchläufen wird die Berechnung mit Hilfe des Laufindex I abgebrochen. Ebenfalls abgebrochen wird das Programm, wenn die summarische Metallkonzentration größer als 40 mg Metall/ml ist.

Bild 3 zeigt eine CALAS-Datenstation im Institut für Heiße Chemie, über deren Tastatur die Meßwerte für Extinktionen und Leitfähigkeit im Off-line Betrieb zum Rechner übertragen werden. Die Ergebnisse der 4-Komponenten Analyse werden über Display (Bild 4) am Experimentierplatz ausgegeben und auf Anforderung in der Datenverarbeitungszentrale auf Schnelldrucker protokolliert.

#### 4.3. Kernspeicherbedarf und Rechenzeitabschätzung

Der Programm-Modul KØMPØ4 läuft unter der Regie des Realzeitbetriebssystems CALAS 69/2 in der B-Ebene [ 4 ] mit niedrigster Priorität. Die Module in dieser Ebene dürfen einen Kernspeicherbedarf von 8K TR86-Worten (1 TR86-Wort = 3 Byte = 24 bit) nicht überschreiten. Das Programm KØMPØ4 belegt einschließlich der von Telefunken zur Verfügung gestellten Gleitkomma-Arithmetik ca. 7,5 K Kernspeicher.

Zur Berechnung der molaren Extinktionskoeffizienten und der Konzentration unter Verwendung des Gauss'schen Algorithmus werden etwa 600 msec benötigt.

Bild 5 zeigt einen Ausschnitt aus dem Programm-Modul KØMPØ4. In Bild 6 ist die Liste der Koeffizienten der Säurefunktion  $f_i$  ( $\rho$ ) im Gleitkommaformat dargestellt.

#### 5. Schlußbemerkung

Die zur Zeit noch erforderliche Eingabe der Meßwerte über die Tastatur der CALAS-Datenstation wird beim Betrieb der EMMA durch eine automatische Meßdatenerfassung ersetzt. Die Entwicklung des erforderlichen Interfaces bei DVZ zur Ankopplung des Elektrolytischen-Mehrstufen-Misch-Absetzers (EMMA) an CALAS ist abgeschlossen.

Herrn H. Schmieder danken wir für die wertvollen Diskussionen im Zusammenhang mit dieser Arbeit.

Literatur

- [ 1 ] Schmieder, H., Kuhn, E., Ochsenfeld, W.  
Die Absorptionsspektren von Pu(III), Pu(IV), Pu(VI),  
U(IV) und U(VI) in Salpetersäure und Tri-n-butylphos-  
phat-n-Alkan-Lösungen und ihre Anwendung in der auto-  
matischen Prozeßkontrolle  
KFK 1306, November 1970
- [ 2 ] Schmieder, H., Kuhn, E.  
Automatische Kontrolle und Steuerung von Aufarbeitungs-  
prozessen für Kernbrennstoffe durch Spektralphotometrie  
und Leitfähigkeitsmessung  
Chemie-Ing.-Techn. 44 Jahrg. 1972, Nr. 3
- [ 3 ] Schmieder, H., Baumgärtner, F., Goldacker, H., Hausberger, H.  
Entwicklung eines Mischabsetzers für die elektrolytische  
Pu-U-Trennung im Purex-Prozeß  
Vortrag auf der Reaktortagung, Bonn 1971
- [ 4 ] Gagel, G., Hepke, G., Herbstreith, H., Nehmer, J.  
CALAS68 - Ein computergestütztes Vielfachzugriffssystem  
zur Laborautomatisierung  
Externer Bericht 19/69-1, November 1970
- [ 5 ] Baumgärtel, G., Mache, H.-R., Rietzschel, K.  
Zur maschinellen Auswertung von In-Line-Meßgrößen bei  
der Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe  
KFK 1367, April 1971

TAB. 1

INDIZIERUNG DER REL. MOL. EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN UND DEREN  
SÄUREFUNKTIONEN MIT ANGABE DER RELATIVEN STANDARDABWEICHUNG

	( i ) Wellenlänge n m	( i ) Komponente	"Tal" n m	Säurefunktion (Ausgleichsrechnung)	Rel. Standardabw.
$\Delta \bar{E}_{11}$	602	Pu - III	518	$= 35,444300 - 0,847556 [H] + 0,552981 [H]^2 - 0,070090 [H]^3$	0,43
$\Delta \bar{E}_{12}$	602	Pu - IV	518	$= -4,455600 + 0,089163 [H] - 0,087824 [H]^2 + 0,023466 [H]^3$	0,37
$\Delta \bar{E}_{13}$	602	U - IV	518	$= 3,605500 - 0,474300 [H] + 0,060600 [H]^2 - 0,002100 [H]^3$	0,08
$\Delta \bar{E}_{14}$	602	U - VI	518	$= 0,000000$	
$\Delta \bar{E}_{21}$	476	Pu - III	518	$= 2,069400 - 0,259192 [H] + 0,148233 [H]^2 - 0,022639 [H]^3$	0,12
$\Delta \bar{E}_{22}$	476	Pu - IV	518	$= 52,256800 + 12,878875 [H] - 2,836214 [H]^2 + 0,107505 [H]^3$	1,60
$\Delta \bar{E}_{23}$	476	U - IV	518	$= 15,383100 + 1,127800 [H] - 0,249980 [H]^2 + 0,012990 [H]^3$	0,24
$\Delta \bar{E}_{24}$	476	U - VI	518	$= 0,757600 - 0,644122 [H] + 0,388246 [H]^2 - 0,057545 [H]^3$	0,02
$\Delta \bar{E}_{31}$	648	Pu - III	518	$= 0,610100 - 0,170184 [H] + 0,153969 [H]^2 - 0,024189 [H]^3$	0,22
$\Delta \bar{E}_{32}$	648	Pu - IV	518	$= 19,327100 + 0,413039 [H] - 0,067907 [H]^2 - 0,006631 [H]^3$	0,61
$\Delta \bar{E}_{33}$	648	U - IV	518	$= 43,136500 - 7,309400 [H] + 1,293700 [H]^2 - 0,097100 [H]^3$	0,98
$\Delta \bar{E}_{34}$	648	U - VI	518	$= 0,000000$	
$\Delta \bar{E}_{41}$	415	Pu - III	518	$= 8,692700 + 1,015512 [H] + 0,170046 [H]^2 + 0,020544 [H]^3$	1,10
$\Delta \bar{E}_{42}$	415	Pu - IV	518	$= 3,561000 - 0,123889 [H] + 0,077596 [H]^2 - 0,001865 [H]^3$	0,33
$\Delta \bar{E}_{43}$	415	U - IV	518	$= 1,104800 + 0,600100 [H] - 0,136440 [H]^2 + 0,010930 [H]^3$	0,13
$\Delta \bar{E}_{44}$	415	U - VI	518	$= 7,775000 + 0,775019 [H] - 0,014402 [H]^2 - 0,001492 [H]^3$	0,07

Tab. 2

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.

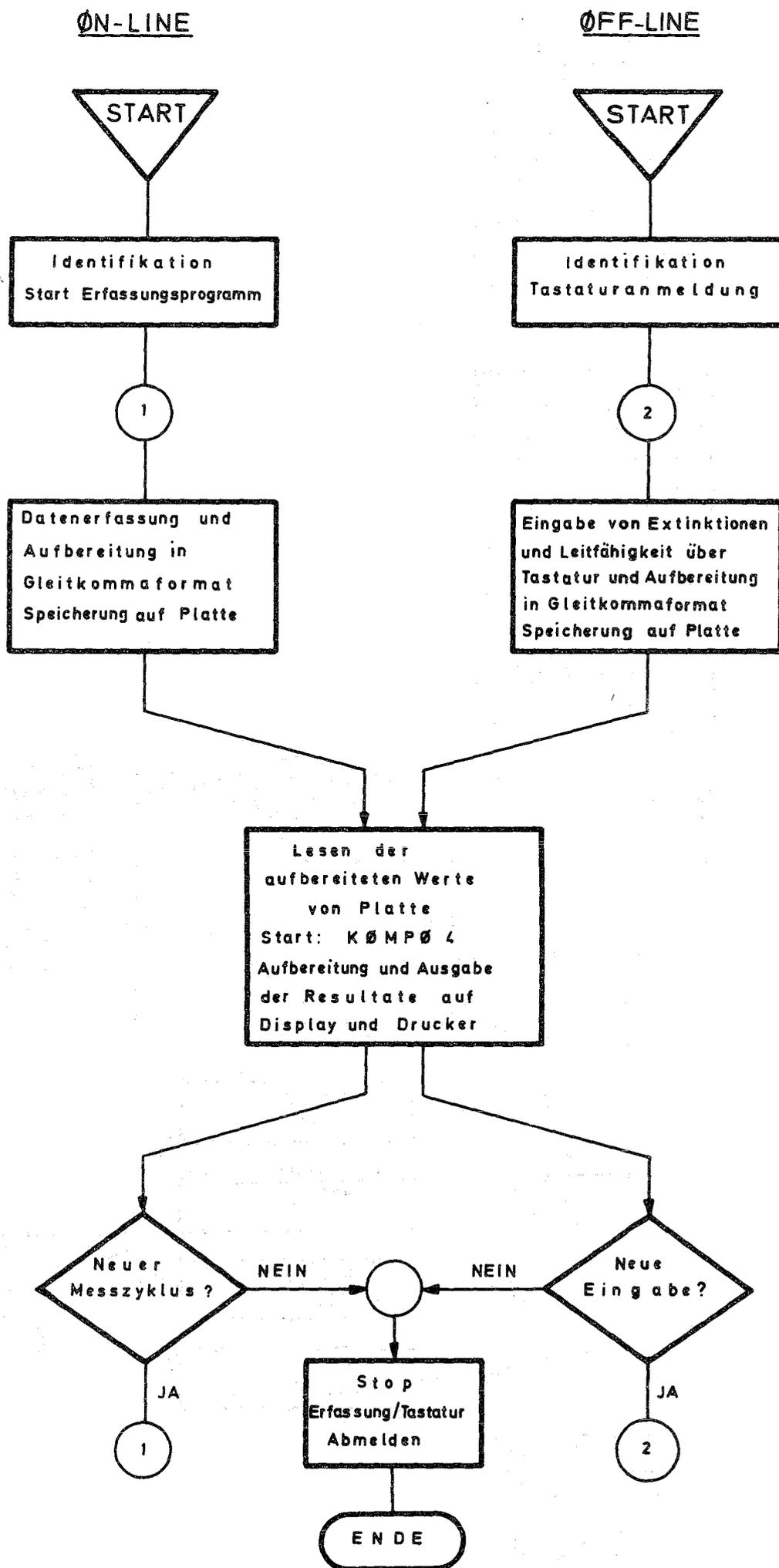


Bild: 1

Schematische Darstellung der Datenerfassung und Auswertung im on-line und off-line Betrieb

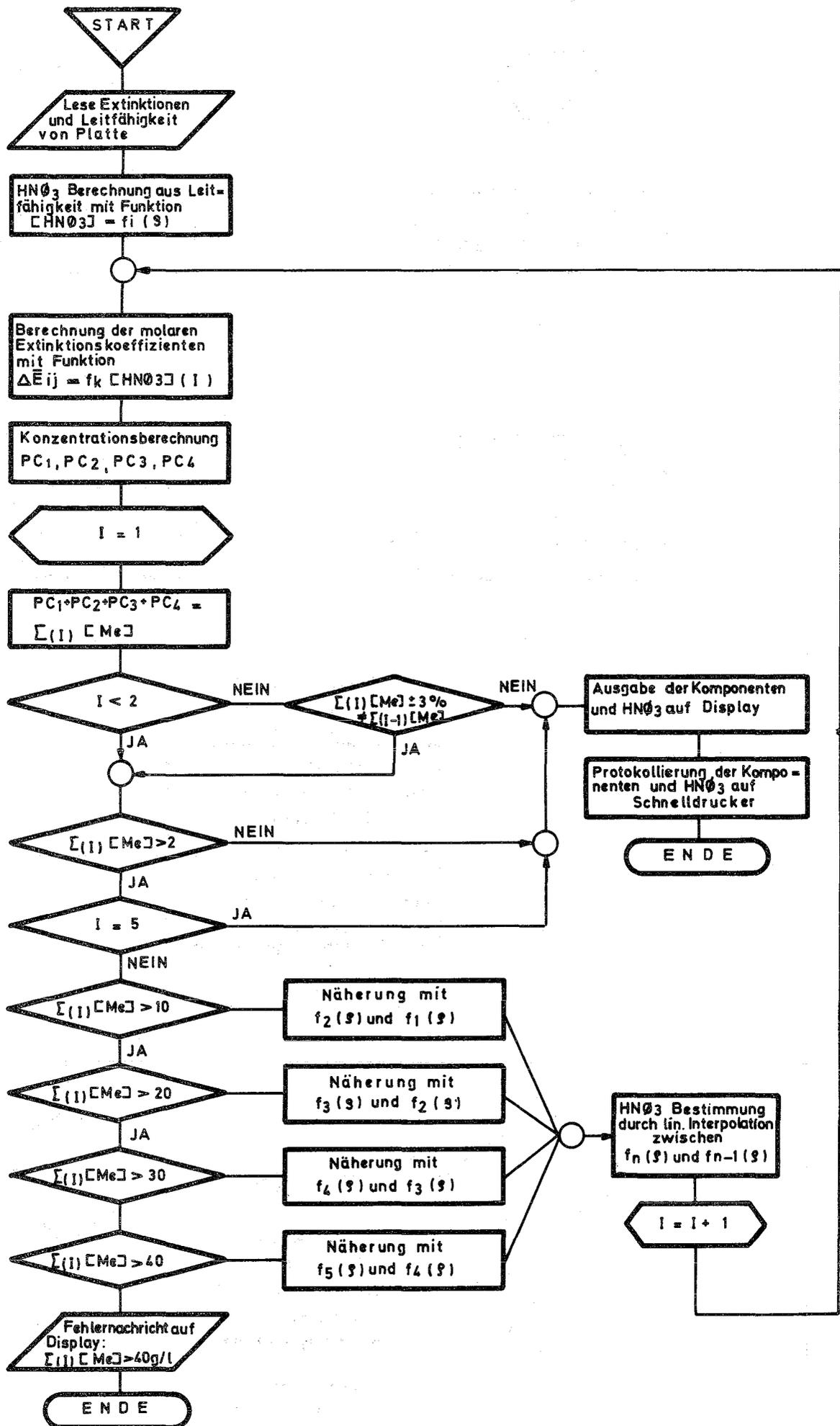


Bild: 2

Schematischer Ablauf des Programm-Moduls  
KOMPØ4



Bild: 3 C A L A S Datenstation

A.Nr. 2815-2205

15.02.72.

08.41.UHR

SEITE 001

EMMA

CALAS

4 - KOMPONENTEN - SYSTEM  
MESSWERTEINGABE

EX602 = '+' '0'.'014'

EX476 = '+' '0'.'142'

EX648 = '+' '0'.'222'

EX415 = '+' '0'.'420'

LEITF. = '0'.'466'S/CM

E R G E B N I S

CPU3 = -0.0277 G/L

CPU4 = 0.0492 G/L

CU4 = 1.5188 G/L

CU6 = 10.8514 G/L

HN03 = 1.660 MOL.

Bild: 4 Display Messwerteingabe und Resultatdarstellung

PROJEKT: EMMA

4-KOMPONENTEN-SYSTEM MIT BESTIMMUNG DER  
SALPETERSAUREKONZENTRATION DURCH KOMBINATION  
MIT DER LEITFAEHIGKEITSMESSUNG

DATEI: P07

57324	00DFEC	000000		0	NUM=2/0	
57325	00DFED	000000		0		
57326	00DFEE	000007		7		BENUTZERNUMMER
57327	00DFEF	000000		0	17/0	
57343	00DFFF	000000		0		
57344	00E000	000000		0		
57345	00E001	00E003*	SU	57347	SU	START
57346	00E002	0200F3	SUE	243	SUEY	BENDE
57347	00E003	000000	AA	0	START=AA	0 U V

DISPLAY DES EINGABETEXTES

57348	00E004	201800	SH	U	0	SH	U	0	
57349	00E005	00E015*	AA		57365	AA	BLOTA		ADRESSE DES VERSORGUNGSBLOCKS FUER DISPLAY AUSGABE
57350	00E006	214040	VM	S		VM	SM		
57351	00E007	0200F0	SUE		240	SUEY	SIKOP5.		SI.: TEXT FUER EINGABE DER EXTINKTIONEN

EINGABE DER EXTINKTIONEN UND DER LEITFAEHIGKEIT

57352	00E008	F0E01A*	B		57370	B	BLOTA*5		ADRESSE DES SICHTGERAETEBEREICHS
57353	00E009	70E018*	CA		57360	CA	TABLO*1		
57354	00E00A	70E012*	CA		57362	CA	UMW*2		
57355	00E00B	201800	SH	U	0	SH	U	0	
57356	00E00C	00E017*	AA		57367	AA	TABLO		ADRESSE DES VERSORGUNGSBLOCKS FUER TASTATURANMELDUNG
57357	00E00D	214040	VM	S		VM	SM		
57358	00E00E	0200EC	SUE		236	SUEY	TASTATUR		TASTATURANMELDUNG

UMWANDLUNG DER EINGABEWERTE VON DEZIMAL IN DUAL

57359	00E00F	F0E014*	B		57364	B	14		ANZAHL DER UMZUWANDELNDEN EINGABEWERTE
57360	00E010		SUZ		ISODU2(+0)	UMW=SUZ	ISODU2		
57361	00E011	000020			'000020'H		'20'H		
57362	00E012	000000	AA		0	AA	0 U V		
57363	00E013	00E016*	AA		57366	AA	FELDUM		ADRESSE DES FELDES FUER DIE UMGEWANDELTEN EINGABEWERTE

Bild: 5 Ausschnitt aus dem Programm Modul KOMP04

KONSTANTEN DER SAEUREFUNKTIONEN DER ELEKTRISCHEN  
LEITFAEHIGKEIT VON SALPETERSAUREN URAN-VI UND  
PLUTONIUM-IV LOESUNGEN

58090	00E2EA	C0C49B	'60142233'0	F11=GL	-0.494
58091	00E2EB	0052F1	'00051361'0		
58092	00E2EC	3FED91	'17766621'0	F12=GL	7.991
58093	00E2ED	013439	'00232071'0		
58094	00E2EE	8AD4FD	'42552375'0	F13=GL	-14.646
58095	00E2EF	0179DB	'00274733'0		
58096	00E2F0	7AD0E5	'36550345'0	F14=GL	15.352
58097	00E2F1	013020	'00230040'0		
58098	00E2F2	8C0831	'57004061'0	F21=GL	-0.531
58099	00E2F3	001374	'00011564'0		
58100	00E2F4	41C49B	'20342233'0	F22=GL	8.221
58101	00E2F5	0152F1	'00251361'0		
58102	00E2F6	88ED91	'42166621'0	F23=GL	-14.884
58103	00E2F7	013439	'00232071'0		
58104	00E2F8	7C70A3	'37070243'0	F24=GL	15.555
58105	00E2F9	016B05	'00265605'0		
58106	00E2FA	B95810	'56254020'0	F31=GL	-0.552
58107	00E2FB	003126	'00030446'0		
58108	00E2FC	42EF9D	'20567635'0	F32=GL	8.367
58109	00E2FD	015916	'00254426'0		
58110	00E2FE	8747AE	'41643656'0	F33=GL	-15.090
58111	00E2FF	010A3D	'00205075'0		
58112	00E300	7F1687	'37613207'0	F34=GL	15.886
58113	00E301	011581	'00212601'0		
58114	00E302	8A7EF9	'56477371'0	F41=GL	-0.543
58115	00E303	006D91	'00066621'0		
58116	00E304	42B851	'20534121'0	F42=GL	8.340
58117	00E305	0175C2	'00272702'0		
58118	00E306	8622D0	'41421320'0	F43=GL	-15.233
58119	00E307	0172B0	'00271260'0		
58120	00E308	214624	'10243044'0	F44=GL	16.637
58121	00E309	01EE97	'00367227'0		
58122	00E30A	845A1C	'55055034'0	F51=GL	-0.591
58123	00E30B	005604	'00053004'0		
58124	00E30C	44DF3	'21176763'0	F52=GL	8.624
58125	00E30D	015822	'00255442'0		
58126	00E30E	80DD2F	'40156457'0	F53=GL	-15.892
58127	00E30F	010D4F	'00206517'0		
58128	00E310	237020	'10670040'0	F54=GL	17.719
58129	00E311	01E24D	'00361115'0		

Bild:6 Liste der Koeffizienten der Säurefunktion  
 $f_i(\eta)$  in Gleitkommadarstellung

