

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

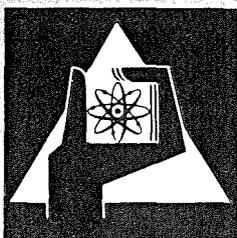
Juli 1973

KFK 1678

Institut für Heiße Chemie

**Eine Routinemethode zur Bestimmung des Fluoridgehalts  
von PUREX-Prozeßlösungen**

D. Ertel, G. Knittel, I. Herling



**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

KFK 1678

Institut für Heiße Chemie

Eine Routinemethode zur Bestimmung des Fluoridgehalts

von PUREX-Prozeßlösungen

von

D. Ertel, G. Knittel, I. Herling

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG mbH, KARLSRUHE



## Zusammenfassung

Durch destillative Fluoridabtrennung und anschließende elektrometrische Bestimmung läßt sich der Fluoridgehalt wäßriger und organischer Purex-Prozeßlösungen mit guter Genauigkeit bestimmen. Der Meßbereich der Methode liegt zwischen 5 und 500 µg Fluorid/Aliquot, die Bestimmungsgrenze bei  $5 \cdot 10^{-5}$  Mol Fluorid/Liter (1 ppm).

In den Lösungen vorhandene Fluorokomplexbildner ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) stören die Fluoridanalyse nicht.

Abstract (A routine method for the analytical determination of the fluoride content of PUREX process solutions)

The fluoride content of aqueous and organic PUREX process solutions can be determined with good reproducibility and accuracy. The method includes a distillation separation of fluoride and its subsequent electrometric determination using a fluoride-selective electrode. The analytical range covers 5 to 500 micrograms fluoride per aliquot and the concentration limit is  $5 \cdot 10^{-5}$  M (1 ppm). Complexing cations like Al(III), Zr(IV), La(III), and U(VI) do not interfere.

## Inhaltsübersicht

1. Problemstellung
2. Experimentelle Angaben
  - 2.1 Apparative Ausrüstung
  - 2.2 Reagentien
  - 2.3 Arbeitsvorschrift
  - 2.4 Auswertung
  - 2.5 Fehlermöglichkeiten
3. Ergebnisse und Diskussion
4. Zusammenfassung
5. Literatur
6. Abbildungen und Tabellen

## 1. Problemstellung

Die Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe erfolgt heute fast ausschließlich nach dem bewährten PUREX-Verfahren. Der Trend zur Erzielung immer höherer Abbrände der LWR-Brennelemente führt dabei zu Problemen, die im wesentlichen auf den entsprechend wachsenden Spaltproduktgehalt der Prozeßlösungen und die dadurch zunehmende Strahlenbelastung des Extraktionsmittels zurückzuführen sind. Bei Abbränden oberhalb ca. 15 000 MWd/t bilden sich in den Ruhezeiten der HA-Extraktoren (vornehmlich bei Mixer-Settlern) unlösliche Ausscheidungen, wahrscheinlich durch Reaktion von Zirkonium mit TBP-Zersetzungsprodukten. Nach französischen Untersuchungen /1/ handelt es sich dabei hauptsächlich um Zirkonbutylphosphate. Diese "Schlacken" sammeln sich bevorzugt an den Phasengrenzschichten, adsorbieren suspendierte Feststoffe (Nb, Ru, SiO<sub>2</sub>) und fördern wegen ihrer hohen spezifischen Aktivität die radiolytische Zersetzung des Extraktionsmittels. Dies führt zur rapiden Verschlechterung der Dekontaminationsfaktoren und zu einer starken Beeinträchtigung des hydrodynamischen Verhaltens der Extraktionsbatterien.

Eine weitgehende Beseitigung dieser Störung kann man durch Fluoridzusatz zur Feedlösung erzielen, wodurch u.a. Zr komplexiert und in Lösung gehalten wird ("HF-Verfahren"). Nach Untersuchungen von Schlea und Lowe /2/ ist sowohl Zr<sup>4+</sup> als auch ZrF<sup>3+</sup> durch Tributylphosphat extrahierbar; erst die höheren Fluorokomplexe bleiben in der wäßrigen Phase. Auch Breschet und Miquel /1/ zeigten, daß die Zirkonextraktion in 30% TBP (mit 1 g DBP/l) praktisch unterdrückt werden kann, wenn der Komplexierungsgrad (Molverhältnis F:Zr) größer als 1,5 ist. Andererseits darf die Fluoridkonzentration nicht zu groß sein, da sonst durch Fluorokomplexbildung von Plutonium Ausbeuteverluste zu befürchten sind; höhere Fluorokomplexe als PuF<sup>3+</sup> sollten aus diesem Grunde in den Prozeßlösungen nicht vorhanden sein. Als optimal gilt die zur Bildung des Komplexions ZrF<sub>2</sub><sup>2+</sup> ausreichende Fluoridmenge.



Ein anderer wichtiger Gesichtspunkt beim HF-Verfahren ist die Korrosion des Behältermaterials durch fluoridhaltige Salpetersäure. Die Hauptmenge Fluorid geht in den HAW und kann dort durch  $\text{Al}^{3+}$ -Zusatz "unschädlich" gemacht werden; im HAW-Verdampfer finden sich allerdings auch unter diesen Bedingungen beträchtliche Mengen freier Flußsäure im Dampfraum bzw. Kondensat. Aufgrund des HF-Verteilungskoeffizienten im System  $\text{TBP}/\text{HNO}_3$  ( $0,05 < D < 0,1$ ) könnte Flußsäure aber auch in den Folgezyklen auftreten und dort z.B. in den Zwischenverdampfern zu Korrosionsschäden führen. Die Überwachung der Fluoridkonzentration der Prozeßlösungen ist daher eine entscheidende Voraussetzung für die Anwendbarkeit des HF-Verfahrens.

Moeken et al. /3/ beschreiben eine Methode zur potentiometrischen Fluoridbestimmung in Kernbrennstofflösungen, nachdem Störkomponenten durch Verdünnung, Komplexbildung oder Ionenaustausch eliminiert bzw. ausgeschaltet wurden. Eigene orientierende Untersuchungen zeigten jedoch, daß vor allem bei Gegenwart von  $\text{Zr}^{4+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  potentiometrische Fluoridbestimmungen nur unbefriedigende Ergebnisse lieferten. Erst nach der Abtrennung von Fluorid war eine exakte Bestimmung möglich. In Anbetracht der stark unterschiedlichen Zusammensetzung der Prozeßlösungen und im Hinblick auf eine für Routineanalysen anzustrebende möglichst einfache und einheitliche Arbeitsweise empfehlen wir, die Fluoridbestimmung erst nach einer vorgeschalteten Trennoperation auszuführen.

Von den zur Fluoridabtrennung bewährten Techniken /4/ dürfte die Winter-Willard-Destillation den gegebenen Verhältnissen am besten gerecht werden. Kubota /5/ hat diese Methode modifiziert und zur Mikrobestimmung von Fluorid in Transuranlösungen ausgebaut. Unsere guten Erfahrungen bei der Überprüfung dieser Analysenmethode veranlaßten uns, diese Verfahrensweise im Prinzip zu übernehmen, im Detail jedoch einige Änderungen vorzunehmen.

So konnten durch Einführung der elektrometrischen Fluoridbestimmung und Anwendung der Standard-Additionsmethode /6,7/ die von Kubota beobachteten systematischen Fluoridverluste vermieden und Störeinflüsse weitgehend ausgeschaltet werden. Auch der Meßbereich wurde bedeutend erweitert. Schließlich konnte der Anwendungsbereich der Methode auch auf organische Prozeßlösungen ausgedehnt werden.

## 2. Experimentelle Angaben

Die Analysenmethode ist auf die Anforderungen der Boxentechnik abgestellt; sie kann nach geringfügigen, die Manipulierbarkeit betreffenden Änderungen auch in Heißen Zellen fernbedient ausgeführt werden.

### 2.1 Apparative Ausrüstung

Abbildung 1 ist eine Skizze der Destillationsapparatur. Der Kolben wird mit einer Heizhaube (250-300°C), die Tropfenfalle und das Übergangrohr mit einem Heizband (170°C) elektrisch beheizt. Als Siedestein bzw. SiO<sub>2</sub>-Reaktionspartner benutzen wir ein Stück Glasfritte. Zur Aufnahme des Destillats dient ein graduierter Meßbecher aus Polyäthylen, in dem anschließend die elektrometrische Fluoridbestimmung ausgeführt wird. Dazu verwenden wir die fluoridspezifische ORION-Einstabmeßkette, Modell 94-09, mit Ag/AgCl-Referenzelektrode und das ORION-Digitalvoltmeter, Modell 701. Die Aufbewahrung der Elektrode erfolgt in einer ca. 10<sup>-3</sup> molaren Natriumfluoridlösung.

### 2.2. Reagentien

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 : 1 (MERCK, "zur Analyse")

Acetatpufferlösung (1 M Essigsäure, 2 M Ammoniumacetat; pH 5.2)

Phenolphthalein, 0,1% in Methanol

KOH, ca. 5 M

Fluorid-Standardlösungen mit 1900 und 20 000 µg F<sup>-</sup>/ml

20% TBP / 80% n-Alkan, mit 1 M HNO<sub>3</sub> äquilibriert

Zr-Striplösung, 8,8 g ZrOCl<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O in 500 ml 0,1 M HNO<sub>3</sub>

### 2.3 Arbeitsvorschrift

Von wäßrigen Prozeßlösungen wird 1 ml (maximal 5 ml) in den Destillationskolben pipettiert und mit dest. Wasser zu 5 ml ergänzt. Nach Zugabe von 50 ml  $H_2SO_4$  (1 : 1) wird solange destilliert, bis mindestens 25 ml Destillat übergegangen sind; die Schwefelsäure im Kolben beginnt dann zu rauchen (ca.  $220^\circ$ ). Während der Destillation steigt die Siedetemperatur der  $H_2SO_4/H_2O$ -Mischung ständig. Da die Kolbentemperatur niedriger als der Siedepunkt reiner Schwefelsäure ist ( $338^\circ$ ), kommt die Destillation nach dem Abtreiben des Wassers (ca. 20 Minuten) praktisch selbsttätig zum Stillstand. Diese Selbstregulierung ist vor allem bei fernbedienten Apparaturen recht praktisch. Man neutralisiert das Destillat mit KOH gegen Phenolphthalein, gibt 10 ml Acetatpuffer zu und mißt unter Rühren das Fluoridpotential. Wenn es einen konstanten Wert angenommen hat, fügt man 100  $\mu$ l Fluoridstandardlösung hinzu und notiert erneut den konstanten Potentialwert. Die Potentialdifferenz soll größer als 10 mV sein. Ist das nicht der Fall, wiederholt man die Standardzugabe oder verwendet in einem neuen Ansatz 100  $\mu$ l der stärkeren Fluoridstandardlösung.

Aus organischen Prozeßlösungen wird (anorganisches) Fluorid durch Strippen mit einem starken Fluorokomplexbildner quantitativ in die wäßrige Phase übergeführt. Ein Aliquot der organischen Lösung (maximal 10 ml) wird mit 5 ml Zr-Striplösung einige Minuten kräftig geschüttelt. (Bei Probenvolumina  $< 5$  ml wird das organische Volumen mit  $HNO_3$ -äquilibriertem TBP/Alkan zu 5 ml ergänzt). Nach der Phasentrennung gibt man die wäßrige Phase in den Destillationskolben und verfährt wie oben beschrieben.

Der Zeitbedarf für eine Fluoridanalyse beträgt ca. 30 bis 45 Minuten.

## 2.4 Auswertung

Die aus den korrespondierenden Potentialwerten berechnete Potentialdifferenz  $\Delta mV$  gestattet gemäß

$$\frac{\text{Potentialdifferenz}}{\text{Steigungsfaktor der Elektrode}} = \log n$$

und

$$\frac{m_{\text{Standard}}}{n - 1} = m_x$$

die Berechnung der im eingesetzten Probenvolumen vorhandenen Fluoridmenge  $m_x$  bzw. der entsprechenden Fluoridkonzentration der Analysenprobe;  $m_{\text{Standard}}$  ist die mit der Standardlösung zugesetzte Fluoridmenge. (Bezüglich der Herleitung dieser Beziehungen verweisen wir auf die Arbeit von Bock und Strecker /6/).

Der Steigungsfaktor der Elektrode ist die bei Änderung der  $F^-$ -Konzentration um eine Zehnerpotenz gemessene Potentialdifferenz; sie liegt zwischen 57 und 59 mV.

## 2.5 Fehlermöglichkeiten

Bei zu geringer Destillatmenge (zu niedriger Destillationstemperatur) treten Fluoriddefizite auf.

Der Fluoridgehalt konzentrierter Schwefelsäure ("zur Analyse") ist recht unterschiedlich und beträgt bis zu 1 ppm (das entspricht ca. 50  $\mu g F^-$  bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen). Deshalb muß jede neue  $H_2SO_4$ -Charge durch Blindversuche auf ihren Fluoridgehalt geprüft werden; er ist gegebenenfalls als Blindwert in Rechnung zu setzen.

Bei unterschiedlicher Ionenstärke der Meßlösungen kann sich die Eichfunktion der Fluoridelektrode ändern. Im allgemeinen tritt eine Parallelverschiebung der Geraden ein; ihre Steigung bleibt jedoch erhalten /6/. Wir verwenden deshalb das zunächst gemessene Fluoridpotential nicht als Konzentrationsmaß, sondern arbeiten nach dem Prinzip des Standardzusatzes; viele Störungen lassen sich dadurch vermeiden. Entscheidend für das Funktionieren der Additionsmethode in der hier beschriebenen Ausführung ist die Konstanz des Meßvolumens. Durch die Standardzugabe darf das Volumen der Meßlösung praktisch nicht vergrößert werden ( $\Delta V < 1\%$ ).

Die Einstellung eines konstanten Potentialwerts hängt stark von der Fluoridkonzentration der Meßlösung ab. Während bei hohen Fluoridgehalten ( $> 10^{-3}$  M) bereits nach wenigen Minuten konstante Potentiale erhalten werden, benötigen  $10^{-5}$  molare Lösungen ca. 20 Minuten Einstellzeit (Abbildung 2).

Der Steigungsfaktor der Elektrode ist von Zeit zu Zeit zu überprüfen. Abweichungen von der Linearität der Eichfunktion (Abbildung 2) ergeben sich bei hohen Fluoridkonzentrationen ( $> 200$   $\mu\text{g/ml}$  Meßlösung) infolge der von 1 abweichenden Aktivitätskoeffizienten, sowie bei sehr kleinen Fluoridgehalten ( $< 0,2$   $\mu\text{g/ml}$  Meßlösung).

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Fluoridabtrennung nach Willard-Winter destilliert ein Gemisch aus  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  und Wasserdampf /4/. Wir prüften daher zunächst, ob die verwendete fluoridspezifische Elektrode auf  $\text{SiF}_6^{2-}$  anspricht. Dazu wurden Potentialmessungen an Konzentrationsreihen von  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -Lösungen bei pH 1.9, 5.2 und 8.8. durchgeführt. Während sich bei pH 5.2 und pH 8.8 übereinstimmende Potential-Konzentrationsfunktionen mit

Steigungsfaktoren von ca. 58 mV/Konzentrationsdekade ergaben, zeigten die bei pH 1.9 ausgeführten Messungen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Potential und Konzentration. Da  $\text{SiF}_6^{2-}$ -Ionen nur in sauren Lösungen existieren, folgt aus diesen Ergebnissen, daß die Elektrode nicht auf  $\text{SiF}_6^{2-}$  anspricht, und daß bei  $\text{pH} \geq 5.2$  Silicofluorid bereits vollständig hydrolysiert ist; dies wird auch durch Literaturangaben /8/ bestätigt. Die Fluoridelektrode hat einen optimalen Arbeitsbereich /9/ bei  $\text{pH} 5-7$ ; daher wurden alle elektrometrischen Fluoridbestimmungen in Acetatpufferlösung ausgeführt.

Die hier beschriebene Analysenmethode gestattet die Bestimmung des Fluoridgehalts wäßriger und organischer PUREX-Prozesslösungen bis herab zu  $5 \cdot 10^{-5}$  molaren Lösungen (1 ppm  $\text{F}^-$ ). Diese Grenzkonzentration ergibt sich aus der Eichfunktion der Elektrode (Meßgrenze 0,2  $\mu\text{g F/ml}$ ), dem Destillatvolumen und der maximal einsetzbaren Probenmenge. Die Höchstmenge Fluorid soll 500  $\mu\text{g/Aliquot}$  nicht überschreiten.

Die Genauigkeit der Methode wurde anhand von Testversuchen bestimmt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte schwankt ohne erkennbaren Trend zwischen 0,8 und 3,2%, die Richtigkeit der Ergebnisse zwischen -1,8 und +7,6% mit einer deutlich positiven Abweichung bei geringen Fluoridmengen. Ursache dafür dürfte der (bei diesen Testversuchen nicht berücksichtigte) Fluoridgehalt der verwendeten Schwefelsäure sein. Die potentiometrische Fluoridbestimmung allein besitzt eine Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,7\%$ .

Um den Einfluß der in der Praxis vorkommenden Lösungspartner auf die Fluoridbestimmung zu untersuchen, wurden Experimente mit verschiedenen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen und bei Gegenwart von Komplexbildnern ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) ausgeführt. Salpetersäure geht bei der Destillation quantitativ ins Destillat; deshalb muß zunächst grob neutralisiert werden bevor Acetatpuffer zugesetzt und die Fluoridbestimmung aus-

geführt wird. Bis zu 15 mMol  $\text{HNO}_3$ /Aliquot blieben ohne Einfluß auf die Meßergebnisse. Auch die Anwesenheit von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{La}^{3+}$  im Molverhältnis  $\text{Al}(\text{La}):\text{F} = 1:1$  ergab bei niedrigen (9,5  $\mu\text{g}$ ) und hohen (475  $\mu\text{g}$ ) vorgelegten Fluoridmengen keinen erkennbaren Einfluß (Tabelle 2). Schließlich zeigte auch die Untersuchung einer synthetischen Prozeßlösung (200 mg U/ml, 560  $\mu\text{g}$  Zr/ml, 400  $\mu\text{g}$  F/ml, 3 M  $\text{HNO}_3$ ), daß das eingesetzte Fluorid quantitativ wiedergefunden wird (Tabelle 3).

Fluoridhaltige organische Lösungen erhielten wir durch Extraktion wäßriger Kaliumfluoridlösungen (ca. 1 M  $\text{HNO}_3$ ) mit 20/80 TBP/n-Alkan ( $\text{HNO}_3$ -äquilibriert). Die  $\text{F}^-$  - Bilanz nach der Extraktion ergab eine Fluoridkonzentration der organischen Phase von ca. 0,1 Mol/Liter, in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur genannten Verteilungskoeffizienten /10/. Stripversuche mit  $\text{Al}^{3+}$  (0,02 M  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  in 0,1 M  $\text{HNO}_3$ ) lieferten stets ein Fluoriddefizit von ca. 10%; erst nach zweimaligem Strippen war die Ausbeute annähernd quantitativ. Entsprechende Versuche mit  $\text{Zr}^{4+}$  - Lösung (0,05 M  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  in 0,1 M  $\text{HNO}_3$ ) ergaben bereits nach einmaligem Strip eine quantitative Fluoridausbeute (Tabelle 4).

Wir haben ferner untersucht, ob die Selektivität der Fluorid-elektrode eine direkte Bestimmung von freiem, d.h. nicht komplex gebundenem Fluorid zuläßt. In sauren Lösungen ist wegen  $\text{pK}_{(\text{HF})} = 3.28$  nur ca. 1 Promille des Gesamtfluorids in Form von  $\text{F}^-$  der elektrometrischen Bestimmung zugänglich. Da die Meßgrenze der Elektrode (im Linearbereich) bei ca. 0,2  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$ /ml liegt, können unter Beachtung des Dissoziationsgleichgewichtes also nur HF-Konzentrationen  $> 200 \mu\text{g}/\text{ml}$  bzw.  $> 10^{-2}$  M erfaßt werden. Das ist jedoch für die Praxis völlig uninteressant. Man vermeidet deshalb im allgemeinen die Gegenwart von HF durch Einstellen der Meßlösungen auf pH 5 - 7; dann läßt sich Fluorid direktpotentiometrisch bestimmen /9/.

Bei Anwesenheit komplexbildender Kationen wie  $Zr^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  oder  $UO_2^{2+}$  wird je nach Stärke der entstehenden Fluorkomplexe ein Teil des insgesamt vorhandenen Fluorids "verbraucht" und nur der Rest ist elektrometrisch erfaßbares freies Fluorid. Werden solche Lösungen nach Abpuffern mit Acetat potentiometriert, dann findet man stets ziemlich hohe Konzentrationen von freiem Fluorid. Beispielsweise stellten wir fest, daß sich unter diesen Bedingungen die Komplexe  $ZrF_6^{2-}$  und  $AlF_6^{3-}$  erst bei großem Fluoridüberschuß bilden /vgl. auch 11/. Andererseits war bei Gegenwart von  $UO_2^{2+}$  (untersuchter Bereich U:F ca. 0,2 bis 20) überhaupt keine Fluorokomplexbildung nachweisbar. Diese Resultate entsprechen zweifellos nicht den in den originalen Prozeßlösungen vorliegenden Verhältnissen, wofür zwei Ursachen verantwortlich sein dürften: Die pH-Abhängigkeit der Fluorokomplexbildung und eine konkurrierende Acetatkomplexbildung.

Die Alternative, nämlich durch Zusatz hochwirksamer Chelatbildner (EDTA, CDTA<sup>+)</sup> ) die Fluorokomplexbildung ganz auszuschalten, um den gesamten Fluoridgehalt von Prozeßlösungen ohne vorgeschaltete Trennoperationen potentiometrisch bestimmen zu können, erwies sich gleichfalls als undurchführbar, denn bei Anwesenheit von  $Zr^{4+}$  oder  $Al^{3+}$  ergab sich immer ein Fluoriddefizit, d.h. ein Teil des eingesetzten Fluorids ist auch unter diesen Bedingungen komplexiert.

---

<sup>+)</sup> EDTA = Äthylendiamin-tetraessigsäure  
CDTA = Cyclohexandiamin(1,2)-tetraessigsäure

#### 4. Zusammenfassung

Die Bestimmung des Fluoridgehalts wäßriger und organischer PUREX-Prozeßlösungen erfolgt nach destillativer Fluoridabtrennung und anschließender potentiometrischer Messung im Bereich 5 - 500  $\mu\text{g F}^-$ /Aliquot mit guter Genauigkeit; die Bestimmungsgrenze liegt bei  $5 \cdot 10^{-5}$  M Fluorid (1 ppm). Anwesende Fluorokomplexbildner stören die Bestimmung nicht.

Die Methode ist einfach und apparativ wenig aufwendig. Sie ist auf den Routinebetrieb zugeschnitten und kann sowohl in Handschuhboxen als auch fernbedient in Heißen Zellen ausgeführt werden.

5. Literatur

- /1/ C. Breschet, P. Miquel, Proc.Internat.Solvent Extraction  
Conf., Den Haag 1971, Paper 195
- /2/ C.S. Schlea, J. Lowe, Neth.Pat.Appln. 842 (1964)
- /3/ H.H.Ph. Moeken, H. Eschrich, G. Willeborts  
Analyt.Chim.Acta 45 (1969) 233
- /4/ I.M. Kolthoff (ed.) "Treatise on Analytical Chemistry",  
Part II, Vol. 7  
Interscience Publ., New York (1961)
- /5/ H. Kubota, Microchem.J. 12 (1967) 525
- /6/ R. Bock, S. Strecker, Z.Analyt.Chem. 235 (1968) 322
- /7/ C. Mahr, G. Stork Z.Analyt.Chem. 222 (1966) 1
- /8/ Gmelin, "Handbuch der Anorganischen Chemie"  
Bd. 15B, Silicium, S. 648  
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1959)
- /9/ ORION Research Inc., Cambridge/Mass., Instruction Manual  
94-09/1711 (1971)
- /10/ P. Markl, "Extraktion und Extraktionschromato-  
graphie in der anorganischen Analytik"  
(Meth. der Analyse in der Chemie,  
Band 13), Akad.Verlagsgesellschaft,  
Frankfurt/M. (1972)
- /11/ F. Oehme, L. Dolezalova, Z.Analyt.Chem. 251 (1970) 1

Tabelle 1: Testergebnisse

<u>ug Fluorid</u> (vorgelegt)	<u>ug Fluorid</u> (gefunden)	Reproduzier- barkeit $\pm \sigma$ (%)	Richtigkeit $\pm \Delta$ (%)
9,50	10,2 <sup>+</sup> )	3,2 (n=4)	+ 7,6
38,0	38,5	1,1 (n=5)	+ 1,3
95,0	97,5	2,3 (n=7)	+ 2,4
190	187	0,8 (n=6)	- 1,8
475	475	1,9 (n=5)	$\pm$ 0,0

<sup>+</sup>) Fluoridgehalt der verwendeten Schwefelsäure nicht berücksichtigt.

Tabelle 2: Einfluß von Fluorokomplexbildnern

I) Al<sup>3+</sup>

Molverhältnis Al:F jeweils 1:1

<u>µg Fluorid, vorgelegt</u>	<u>µg Fluorid, gefunden</u>
9,50	9,85
9,50	9,81
9,50	10,65
	∅ <u>10,10<sup>+) </sup></u>
475	496
475	478
475	<u>478</u>
	∅ 485

II) La<sup>3+</sup>

Molverhältnis La:F jeweils 1:1

<u>µg Fluorid, vorgelegt</u>	<u>µg Fluorid, gefunden</u>
9,50	9,85
9,50	10,43
9,50	<u>10,18</u>
	∅ <u>10,15<sup>+) </sup></u>
475	483
475	453
475	<u>476</u>
	∅ 471

<sup>+)</sup>  Fluoridgehalt der verwendeten Schwefelsäure nicht berücksichtigt

Tabelle 3:      Untersuchung einer synthetisierten Prozeßlösung

Zusammensetzung:    200 mg U/ml            (0,840 M)  
                          560 µg Zr/ml        (0,006 M)  
                          400 µg F/ml            (0,021 M)  
                          3 M HNO<sub>3</sub>

<u>µg Fluorid, vorgelegt</u>	<u>µg Fluorid, gefunden</u>
400	403
400	391
400	390
400	386
400	412
400	397
	<hr/>
	Ø      397

Tabelle 4: Fluoridgehalt organischer Lösungen

Fluoridkonzentration in 20/80 TBP/n-Alkan: 1,75 mg F<sup>-</sup>/ml

Je 200  $\mu$ l dieser Lösung mit TBP/Alkan zu 5 ml ergänzt  
und gestrippt

I) Al<sup>3+</sup> - Striplösung (0,02 M KAL(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 0,1 M HNO<sub>3</sub>)

a) Einmaliges Strippen mit 5 ml Striplösung

<u><math>\mu</math>g Fluorid, vorgelegt</u>	<u><math>\mu</math>g Fluorid, gefunden</u>
350	324
350	311
350	318

b) Zweimaliges Strippen mit je 2,5 ml Striplösung

<u><math>\mu</math>g Fluorid, vorgelegt</u>	<u><math>\mu</math>g Fluorid, gefunden</u>
350	341

II) Zr<sup>4+</sup> - Striplösung (0,05 M ZrOCl<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O in 0,1 M HNO<sub>3</sub>)

a) Einmaliges Strippen mit 5 ml Striplösung

          /ug Fluorid, vorgelegt                      /ug Fluorid, gefunden

350

357

350

350

b) Zweimaliges Strippen mit je 2,5 ml Striplösung

          /ug Fluorid, vorgelegt                      /ug Fluorid, gefunden

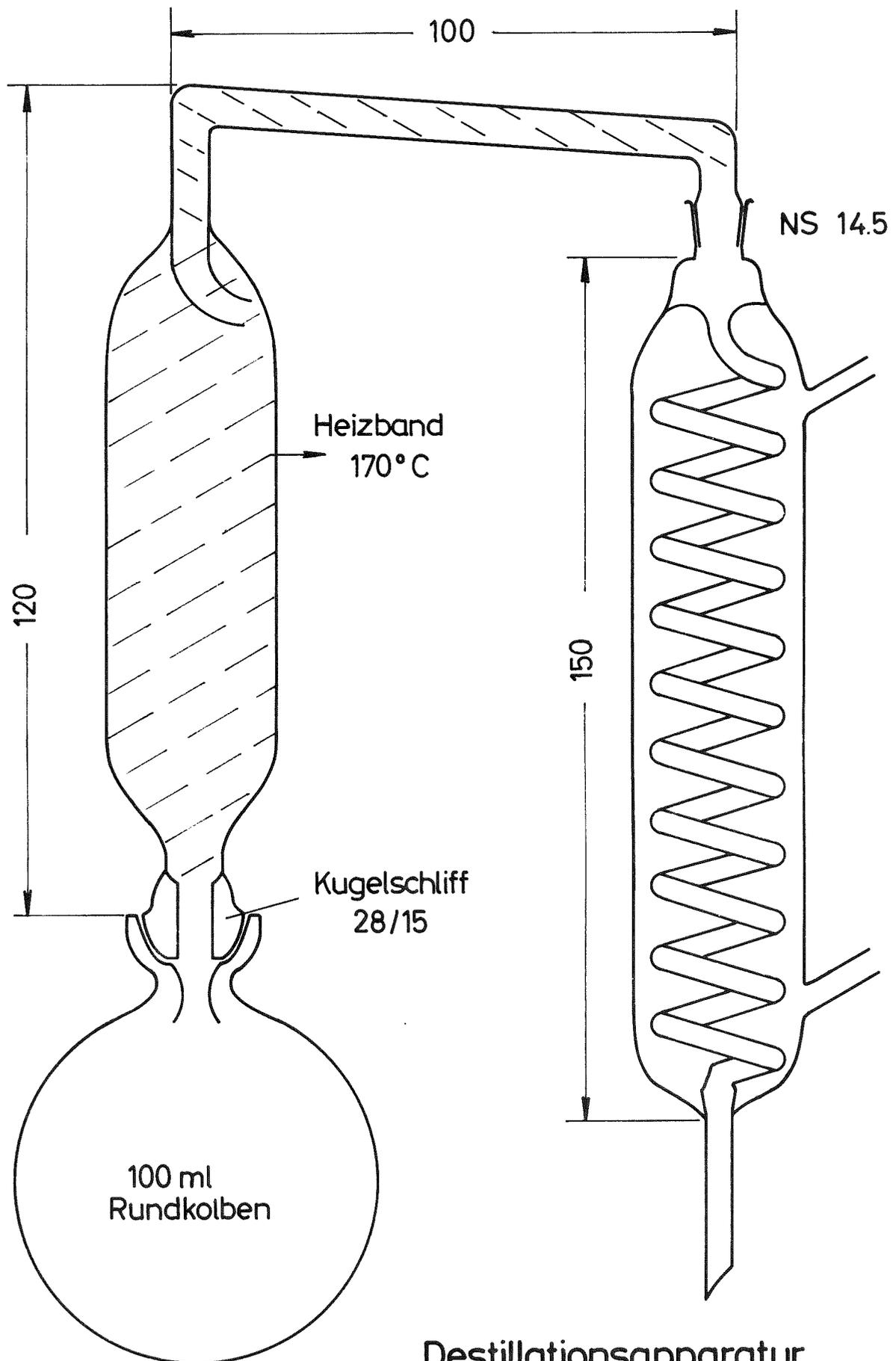
350

350

350

357





Destillationsapparatur  
zur Fluoridbestimmung

Abb. 1

Abb. 2

Eichfunktion und Potentialeinstellzeiten ( $\tau$ )

Meßbereich 0,2.....200  $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$

Empfindlichkeit -57 mV/Dekade

Reproduzierbarkeit  $\delta = \pm 0,7\%$

