

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1975

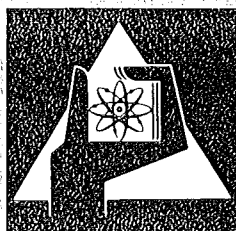
KFK 2097

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung des
Sauerstoff/Metall-Verhältnisses in oxidischen
plutoniumhaltigen Kernbrennstoffen

D. Vollath

Offizieller
Informations
Dienst
Über...



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 2097

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoff/Metall-
Verhältnisses in oxidischen plutoniumhaltigen Kernbrennstoffen

von
D. Vollath

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

K U R Z F A S S U N G

Dieser Bericht stellt ein neues zerstörungsfreies Verfahren zur Messung des Sauerstoff/Metallverhältnisses vor. Mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,5 % erreicht dieses Verfahren eine Genauigkeit von $\Delta O/Me = 0,005$. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist seine Automatisierbarkeit.

A B S T R A C T

A non-destructive method for the determination of the O/Me ratio in plutonium bearing oxide fuel

This report introduces a new nondestructive method for the measurement of the Oxygen to Metal-ratio in mixed oxide fuel. With a probability of 99,5 % the error of this method is less than $\Delta O/Me = 0,005$. Furtheron it is possible to automate this method.

I n h a l t :

1. Einführung
2. Grundlagen des Meßverfahrens
3. Experimenteller Aufbau
4. Eichung des Meßverfahrens

Literatur

1. Einführung

Eine der wichtigsten Kenngrößen zur Charakterisierung des physikalisch-chemischen Zustandes von oxidischem Kernbrennstoff ist das Sauerstoff/Metall-Verhältnis (O/Me). Die Messung dieses Verhältnisses erfolgt üblicherweise mit Hilfe des Verfahrens von Lyon /1/ bzw. mit dessen Modifikation nach Mc Neilly und Chikalla /2/. In diesem Verfahren wird der Brennstoff durch Oxidation oder Reduktion auf den Bezugszustand O/Me = 2 gebracht. Die Gewichts-differenz zwischen dem Ausgangs- und dem Endzustand ist dann ein Maß für die Abweichung von der Idealzusammensetzung O/Me = 2. Dieses Verfahren hat eine relative Genauigkeit in der Bestimmung des O/Me-Verhältnisses von etwa $\pm 0,008$. Eine ähnlich große systematische Unsicherheit liegt bei diesem Verfahren vor, da es nicht klar ist, ob bei einer Meßtemperatur von 900°C der Punkt für ein O/Me-Verhältnis bei einer freien Enthalpie des Sauerstoffes von $\Delta G_{\text{O}_2} = -100$ kcal liegt, wie es Mc Neilly und Chikalla /2/ annehmen, oder ob dieser Punkt bei $\Delta G_{\text{O}_2} = -87$ kcal, wie es den thermodynamischen Daten nach Perron /3/ entspricht.

Mit dem gleichen systematischen Fehler behaftet, jedoch in der Reproduzierbarkeit etwa eine Größenordnung besser, ist die Gasgleichgewichtsmethode nach Jones /4/, bei der man die CO_2 -Menge, die für die Reduktion der Probe benötigt wird, volumetrisch mißt.

Frei von der Wahl eines Bezugspunktes ist die von Waterbury und Mitarbeiter /5/ entwickelte Methode, bei der man das Oxid mit einem Überschuß an Graphit umsetzt, das bei der Reaktion entstandene Gas quantitativ zu CO_2 oxidiert und dann sammelt und wiegt. Die absolute Genauigkeit dieser Methode liegt bei etwa $\pm 0,005$ O/Me. Neben den hier aufgeführten Methoden gibt es noch eine Reihe weiterer Verfahren das O/Me-Verhältnis in Kernbrennstoffen zu messen. Diese Verfahren unterscheiden sich in ihren grundsätzlichen Schwierigkeiten und Meßfehlern nicht wesentlich von den oben genannten Verfahren. Die hier beschriebenen Verfahren haben den Nachteil, daß es keine Eichproben gibt, mit denen man das einwandfreie Arbeiten der Apparatur überprüfen kann.

Alle hier genannten Verfahren haben weiter den gemeinsamen Nachteil, daß sie zerstörend wirken, d.h. die Proben (Tabletten) sind nach einer Messung nicht mehr verwendbar. Dieser Nachteil wirkt sich dann besonders unangenehm aus, wenn man eine große Zahl von Tabletten untersuchen muß, wie es

beispielsweise notwendig ist, wenn man Aussagen über die Verteilung des O/Me-Verhältnisses innerhalb einer Charge oder - bei Anwendung eines Durchstoßsinterofens - innerhalb eines Schiffchens erhalten will. Für Messungen dieser Art wäre auch die Meßgeschwindigkeit der oben genannten Verfahren zu gering.

Bei der Entwicklung eines neuen Meßverfahrens müssen gerade unter dem Gesichtspunkt der statistischen Analyse ganzer Chargen die folgenden Ziele angestrebt werden:

- hohe relative Genauigkeit,
- Zerstörungsfreiheit,
- kurze Meßzeiten,
- Automatisierbarkeit,
- Möglichkeit der routinemäßigen Überprüfung der Meßeinrichtung.

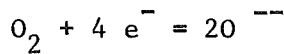
Diese Forderungen können erfüllt werden, wenn man das Sauerstoff-Potential der Proben auf elektrochemischem Wege mißt und dann über eine Eichkurve das O/Me-Verhältnis bestimmt. Die elektrochemische Messung von Sauerstoffpotentialen ist ein in der physikalischen Chemie eingeführtes Verfahren zur Messung der thermodynamischen Daten von Oxiden. Diese, bisher nur im Grundlagenbereich angewandte Methode, soll nun in ein technisches Verfahren umgearbeitet werden.

2. Grundlagen des Meßverfahrens

Trennt man zwei Stoffe unterschiedlichen chemischen Potentials durch einen Elektrolyten, so kann man zwischen diesen beiden Stoffen eine elektrische Spannungsdifferenz messen. Haben wir auf der einen Seite den Stoff I mit dem Sauerstoffpotential $\Delta\bar{G}_{O_2}^I$, auf der anderen Seite den Stoff II mit dem Sauerstoffpotential $\Delta\bar{G}_{O_2}^{II}$, so messen wir in einer solchen Anordnung die Spannung E

$$E = \frac{1}{z F} \cdot (\Delta\bar{G}_{O_2}^I - \Delta\bar{G}_{O_2}^{II})$$

In dieser Formel ist F die Faraday-Konstante $F = 23\,066 \text{ cal/Volt}$ und z die Anzahl der Ladungen, die je Mol Sauerstoff durch den Elektrolyten transportiert werden. Pro Sauerstoffmolekül werden gemäß



vier Ladungen transportiert. z ist also $z = 4$

Bei der experimentellen Realisierung wählt man eine der beiden Elektroden als Bezugspotential. Um hier ein über längere Zeit sauber definiertes Sauerstoffpotential zu bekommen, verwendet man Mischungen von Metallen und deren Oxiden. Gut bewährt haben sich dabei die Mischungen 50 % Ni + 50 % NiO und 50 % Fe + 50 % FeO. Diese beiden Mischungen haben darüber hinaus den großen Vorteil, daß ihre Sauerstoffpotentiale sehr gut bekannt sind und sich leicht nachmessen lassen. Für die beiden Oxide wurden die folgenden Werte für die freie Enthalpie verwendet /6/:

$$\text{Ni/NiO} \quad \Delta \bar{G}_{(\text{O}_2)} = - 113\,300 + 41,5 \cdot T \text{ (K)} \quad (\text{cal})$$

$$\text{Fe/FeO} \quad \Delta \bar{G}_{(\text{O}_2)} = - 126\,210 + 31,1 \cdot T \text{ (K)} \quad (\text{cal})$$

Bei der Messung des O/Me-Verhältnisses mißt man nun die Differenz des elektrochemischen Potentials zwischen der Brennstofftablette und einer der beiden oben angegebenen Normalpotentiale. Mit Hilfe einer Eichkurve läßt sich dann daraus das O/Me-Verhältnis ermitteln.

3. Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau der Meßanlage richtet sich nach den Erfordernissen bei der Messung. Das höchste Sauerstoffpotential, das die Anlage messen muß, ist das von U_4O_9 , das niederste das von Pu_2O_3 . Die Abb. 1 zeigt den Verlauf von $\Delta \bar{G}_{(\text{O}_2)}$ für UO_{2+x} und PuO_{2-x} in Abhängigkeit vom Stöchiometriefehler bei den Temperaturen 700 °C, 800 °C und 900 °C. Diese Temperaturen wurden gewählt, da im Bereich dieser Temperaturen die Sauerstoff übertragenden Elektrolyten am besten arbeiten.

Wir erkennen aus der Abb. 1, daß wir einen Elektrolyten benötigen, der im Bereich von 10^{-35} at bei 700 °C ($\Delta \bar{G}_{(\text{O}_2)} = 160 \text{ kcal}$) und 10^{-9} at bei 900 °C ($\Delta \bar{G}_{(\text{O}_2)} = - 38 \text{ kcal}$) arbeiten kann. Die beiden gebräuchlichsten Elektrolyten $\text{}^2\text{ZrO}_2$ (Y, Ca) und ThO_2 (Y, Ca) haben die Arbeitsbereiche

Elektrolyt	P (O ₂) max (at)	P (O ₂) min (at)
ThO ₂ (Y, Ca)	10 ⁻⁷ /7/	> 10 ⁻⁴⁰ /7/
ZrO ₂ (Y, Ca)	1 /7/	10 ⁻²⁵ /7/

Wie man dieser Tabelle leicht entnehmen kann, ist nur ein Elektrolyt auf ThO₂-Basis in der Lage, den gesamten Meßbereich abzudecken. Wie wir aus Abb. 1 weiterhin erkennen, ist der Gradient $d\bar{G}(O_2)/dx$ für größere Werte von (x) recht klein. Dieser Gradient steigt aber in diesem kritischen Bereich, wie man in dieser Abbildung gut sehen kann, bei konstantem x mit zunehmender Temperatur stark an, so daß es ratsam ist, diese Messungen bei möglichst hohen Temperaturen durchzuführen. Damit vermeidet man flache Eichkurven, die für eine genaue Messung von x extrem genaue Messungen von $\bar{G}(O_2)$ notwendig machen würden. Aus diesem Grunde wurde eine Meßtemperatur von 900 °C gewählt. Es wurde keine höhere Temperatur gewählt, um die Meßanlage möglichst preiswert und wenig stör anfällig zu machen.

Wegen der möglichen großen Unterschiede in den Sauerstoffpartialdrücken zwischen den Normalelektroden (Ni/NiO, Fe/FeO) und unterstöchiometrischem oxidischem Kernbrennstoff besteht die Gefahr eines Ausgleiches durch einen Sauerstofftransport über die Gasphase, was zu starken Verfälschungen des Meßergebnisses führt. Um dies zu vermeiden, wurde die in Abb. 2 gezeichnete Anordnung des Meßsystems entwickelt. In diesem Meßsystem ist die Fe/FeO Normalelektrode in einem Raum, der von einem Al₂O₃-Rohr und einem ZrO₂(Ca)-Tiegel abgeschlossen ist, untergebracht. Die Normalelektrode liegt getrennt von einer ThO₂(Y, Ca) Elektrolyttablette am Boden des ZrO₂(Ca) Tiegels auf. Außerhalb des ZrO₂(Ca)-Tiegels befindet sich, wieder durch eine ThO₂(Y, Ca)-Elektrolyttablette getrennt, die Probe. Man hätte diese Konstruktion auch einfacher mit einem ThO₂(Y, Ca)-Tiegel ausführen können, dann wären die ThO₂(Y, Ca)-Tabletten entfallen. Nun sind aber ThO₂-Tiegel, die auch gut elektrolytisch leiten, kaum erhältlich und überdies sehr schlecht bearbeitbar und spröde. Es ist zweifelhaft, ob es bei Verwendung eines ThO₂(Y, Ca)-Tiegels möglich gewesen wäre, das Al₂O₃-Rohr weitgehend dicht einzuschleifen.

Eine weitere ernste Fehlerquelle für die Messungen der elektrochemischen Potentialdifferenz sind Thermospannungen, die infolge von Temperaturdifferenzen im Meßsystem auftreten. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, wurde der das Meßsystem beheizende Ofen so ausgelegt, daß weder bei konstanter Temperatur, noch bei kleinen Temperaturschwankungen wesentliche Temperaturdifferenzen im Meßsystem auftreten können. Bei konstanter Temperatur wurde eine Temperaturdifferenz von weniger als $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Selbst bei extremen Temperaturschwankungen treten keine größeren Temperaturdifferenzen als $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. In Abb. 3 ist der Verlauf der Temperaturdifferenz im Meßsystem bei viermaligem Durchfahren des Temperaturbereiches von $924\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $934\text{ }^{\circ}\text{C}$ im 2,5-Minutenzyklus dargestellt. Der etwas "eckige" Kurvenverlauf kommt durch das begrenzte Auflösungsvermögen von $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ der digitalen Meßdatenerfassung zustande.

Die Abb. 4 zeigt eine Fotografie der gesamten Anlage. Der Meßkopf mit dem Heizsystem ist in einem Edelstahlkessel untergebracht. Dieser Kessel ist mit reinem Helium gefüllt. Das Helium strömt während der Messung langsam an der Probe vorbei. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt etwa 4 bis 5 cm/min. Das Gas wird vor dem Eintritt in den Kessel durch einen Molekularsieb (Zeolith 13x) bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs geleitet. Nach dieser Reinigung ist die Gesamtverunreinigung des Helium kleiner als 1 vpm.

Die Messungen werden über einen kleinen Prozeßrechner gesteuert. Die Abb.5 zeigt das Flußdiagramm des Steuer- und Auswerteprogrammes. Dem Flußdiagramm ist zu entnehmen, daß nach der Eingabe und Prüfung von Datum, Probennummer und Plutoniumgehalt die Heizung eingeschaltet wird. Jetzt kontrolliert der Rechner die Temperatur und deren Konstanz. Sobald die Temperatur $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht hat und während 120 sec weniger als $\pm 0,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ geschwankt hat, beginnt der eigentliche Meßvorgang. Während dieses Meßvorgangs, der etwa 200 sec dauert, werden die Temperatur und die Spannung der Meßzelle 20 mal gemessen. Während dieser Zeit darf die Temperatur nicht mehr als $\pm 0,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ schwanken, sonst wird der Meßvorgang unterbrochen. Aus den Spannungswerten, die von einem Digitalvoltmeter übernommen werden, wird über eine Eichfunktion das O/Me-Verhältnis berechnet. Diese O/Me-Verhältnisse werden abgespeichert und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet. Nachdem der Mittelwert des O/Me-Verhältnisses und die Standardabweichung eine vorgegebene Größe nicht überschreitet, wird die Anlage vom Rechner abgeschaltet. Im anderen Fall wird der Meßvorgang wiederholt.

4. Eichung des Meßverfahrens

Einer absoluten Eichung dieses Meßverfahrens steht eine grundsätzliche Schwierigkeit entgegen: Die partielle freie Bildungsenthalpie des Sauerstoffes ist infolge einer möglicherweise deutlich von Null verschiedene Mischungswärme, abhängig davon ob das PuO_2 in der UO_2 -Matrix gelöst ist oder ob die PuO_2 -Teilchen als mehr oder minder isolierte Teilchen in der UO_2 -Matrix liegen. Dieser Effekt kann bei einer O/Me-Messung bei 900°C unter der Annahme der Daten von Markin, Bones und Gardner /8/ sowie Markin und Mc Iver /9/ bei 30 % PuO_2 einen maximalen Fehler von 0,015 O/Me verursachen.

Der Mischoxidbrennstoff wird im allgemeinen durch mechanisches Vermischen der beiden Ausgangsoxide hergestellt. Seltener angewandt werden Herstellungsverfahren, bei denen die beiden Ausgangspulver gemeinsam in einer Kugelmühle gemahlen werden oder gar gemeinsam gefällt werden. Stellt man die Brennstoffmischung durch mechanisches Vermengen der beiden Komponenten UO_2 und PuO_2 her, so kann man die Bildung eines homogenen Mischkristalls innerhalb der technisch möglichen Sinterzeiten nicht erreichen. Man muß daher immer mit einer Verteilung von Plutoniumoxidteilchen in einer Uranoxidmatrix rechnen. Das hat zur Folge, daß im Falle des unterstöchiometrischen Brennstoffes PuO_{2-x} neben UO_2 liegt. Im Falle des überstöchiometrischen Brennstoffes liegt UO_{2+x} neben PuO_2 .

Aufgrund dieser Überlegungen könnte man für eine Berechnung der Eichkurve im Bereich des unterstöchiometrischen Oxides die thermodynamischen Daten des reinen unterstöchiometrischen Plutoniumdioxides, im Bereiche des überstöchiometrischen Brennstoffes die entsprechenden Daten für reines überstöchiometrisches Uranoxid verwenden.

Für den Bereich der Unterstöchiometrie gibt es für PuO_{2-x} Bestimmungen die thermodynamischen Daten von Markin, Bones und Gardner /6/ sowie Werte von Woodley /10/ und Tetenbaum /11/. Um einen Überblick über die Genauigkeit der Daten zu bekommen, wurden die von Rand, Bones und Gardner publizierten experimentellen Meßwerte nach der Methode der kleinsten Quadrate neu ausgewertet. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

O/Pu	$\Delta\bar{G}(O_2) = \Delta\bar{H}(O_2) - T\Delta\bar{S}(O_2)$ (kcal)	3 σ (kcal)
2,0	- 256,58 + T · 0,1297	1
1,986	- 256,38 + T · 0,1155	0,6
1,951	- 237,86 + T · 0,08933	0,2
1,924	- 222,77 + T · 0,07036	1
1,871	- 213,11 + T · 0,06164	0,25
1,812	- 191,18 + T · 0,03857	1,4
1,741	- 180,45 + T · 0,02586	0,75
1,691	- 175,37 + T · 0,0221	0,3
1,665	- 180,03 + T · 0,02232	0,13
1,654	- 180,41 + T · 0,02231	0,15
1,64	- 176,47 + T · 0,02257	0,12

Die in Tabelle 2 für das O/Pu-Verhältnis angegebenen Werte beruhen auf der Annahme, daß Plutoniumdioxid mit einem O/Pu-Verhältnis von 2 bei 850 °C mit einem CO/CO₂-Gemisch im Verhältnis von 10:1 im ($\Delta\bar{G}(O_2) = - 99$ kcal) Gleichgewicht steht. Diese Definition kann einen systematischen Fehler verursachen, der sicherlich kleiner als 0,005 ist.

Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, werden auch die von Markin, Bones und Gardner /6/ angegebenen Meßwerte für kleinere O/Me-Werte unsicher. In Abb. 6 sind neben diesen Werten weiter die Werte von Markin und McIver /9/ für (U,Pu)O₂-Mischoxid sowie neuere Werte von Woodley /10/ und Tetenbaum /11/ eingetragen, die auf eine Temperatur von 900°C extrapoliert wurden. Man erkennt in Abb. 6 ein Streuband beachtlicher Breite für die experimentell bestimmten thermodynamischen Daten. Wegen dieser stark streuenden Literaturwerte war es notwendig, eine experimentelle Eichung des Systems vorzunehmen. Dazu wurden Proben mit 30 % Plutonium und verschiedenen O/Me-Verhältnissen verwendet. Das O/Me-Verhältnis dieser Proben wurde einmal zerstörungsfrei mit der hier beschriebenen Anlage und anschließend daran zerstörend nach dem gravimetrischen Verfahren bestimmt. Die gravimetrischen Analysen wurden wahlweise bei der Fa. ALKEM in Hanau oder im Institut für Material- und Festkörperforschung der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Eichmessungen an Proben mit 30 % Plutonium

Proben Nr.	EMK (mV)	O/Me		O/Me Eichkurve
		ALKEM	GfK/IMF	
162	- 470,9	2,012	2,009	1,998
163	- 564,3	-	1,993	1,992
167	- 117,0	1,985	2,009	2,000
168	- 570,0	-	1,9855	1,991
169	- 603,8	-	1,989	1,984
175	- 529,8	2,000	-	1,995
176	- 558,0	-	1,983	1,992
179	- 583,9	1,983	-	1,988
182	- 591,1	1,989	-	1,987
184	- 575,1	-	2,007	1,990
185	- 567,7	1,991	-	1,991
188	- 641,6	1,985	-	1,974
192	- 559,5	1,996	-	1,992
194	- 629,7	1,974	-	1,978
195	- 595,5	1,984	-	1,986
196	- 586,5	1,990	-	1,988
197	- 658,5	1,978	-	1,968
198	- 661,8	1,982	-	1,967
201	- 650,0	-	1,966	1,971
202	- 698,6	-	1,927	1,953
204	- 507,3	-	1,973	1,985
207	- 499,4	-	1,970	1,987
208	- 736,3	-	1,941	1,935
209	- 713,4	-	1,943	1,946
210	- 701,5	-	1,952	1,951
211	- 699,2	-	1,951	1,952
212	- 476,2	-	2,009	1,989
213	- 614,7	-	1,975	1,982
214	- 402,5	-	1,991	2,000
216	- 453,8	-	2,004	1,999
217	- 551,9	-	1,994	1,993
218	- 471,5	-	1,993	1,998

Die in Tabelle 3 zusammengestellten Meßwerte wurden in Abb. 7 graphisch dargestellt. In Abb. 7 wurde die bei den Eichversuchen gemessene Spannung (EMK) gegen das gravimetrisch gemessene Sauerstoff/Metallverhältnis aufgetragen. Die Meßpunkte wurden nach dem von den beiden Stellen angegebenen Genauigkeiten mit Fehlerbalken versehen. Man erkennt, daß bei einigen Meßpunkten die Abweichung von der Ausgleichskurve größer ist als der Fehlerbalken. Offenbar ist bei der gravimetrischen Bestimmungsmethode das Problem der Ausreißer noch nicht gelöst. Im vorliegenden Fall ist es zufällig so, daß die Tendenz der Ausreißer der beiden analysierenden Laboratorien in verschiedene Richtungen ging. Es fällt bei der Betrachtung der Abb.7 auf, daß die Tendenz der Meßwerte der Firma ALKEM gegen höhere Stöchiometrien hingeht, während im IMF eher zu niedere Werte gemessen werden.

Um eine Anpassung der in Tabelle 3 zusammengefaßten Meßwerte an eine Ausgleichsfunktion zu bekommen, wurde die Annahme von Markin und Mc Iver /9/, daß das Sauerstoffpotential nur eine Funktion der Wertigkeit des Elementes ist, dessen Wertigkeit sich ändert, als gültig vorausgesetzt (unter dieser Voraussetzung wurden auch die Kurven in Abb. 6 berechnet). Als Näherungsfunktion wurde eine aus der Theorie der fehlgeordneten Ionenkristalle herleitbare Funktion gewählt /12/. Nach einigen Vereinfachungen und Zusammenfassungen wurde die Funktion

$$\Delta\bar{G}(O_2) = RT (K_1 + 2 \ln \frac{1-x}{x} - K_2 \cdot x) \quad (1)$$

erhalten. In dieser Formel sind:

$\Delta\bar{G}(O_2)$	=	partielle Gibb'sche Enthalpie (cal)
R	=	Gaskonstante
T	=	Temperatur (K)
K_1, K_2	=	Konstanten für die Anpassung
x	=	der auf reines Plutoniumoxid bezogene Stöchiometriefehler.

Berechnet man x aus der transzendenten Gleichung (1) erhält man das O/Me-Verhältnis aus der Formel

$$O/Me = C_{Pu} \cdot x + 2 \cdot (1 - C_{Pu})$$

In dieser Gleichung ist C_{Pu} das Pu/U+Pu-Verhältnis.

Aus den gemessenen EMK-Werten E (Volt) berechnet $\Delta\bar{G}(O_2)$ zu

$$\Delta\bar{G}(O_2) = 4F \cdot E + \Delta\bar{G}(O_2)_{Fe/FeO} = 92\,300 \cdot E + 89\,840 .$$

Für die Anpassungskonstanten K_1 und K_2 wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte

$$\begin{aligned} K_1 &= - 67,65303 \\ K_2 &= 12,28952 \end{aligned}$$

berechnet. Mit diesen Werten für die Anpassungsfunktion erhält man eine Streuung der Einzelmessungen von etwa 0,009 O/Me und eine Streuung des Mittelwertes von 0,0016 O/Me. Unter Annahme der Student-Verteilung und Zugrundelegung einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,005 liegt dann der wahre Meßwert innerhalb eines Streubandes bei $\pm 0,005$ O/Me. Damit liegt das neue Meßverfahren in seiner absoluten Meßgenauigkeit im gleichen Bereich wie auch die anderen Meßverfahren. Ein eventueller systematischer Fehler des gravimetrischen Meßverfahrens tritt hier genauso auf. Wie man Abb. 7 entnehmen kann, liegen die mit der Formel (1) berechneten $\Delta\bar{G}(O_2)$ -Werte sehr nahe den Meßwerten von Woodley /10/ und Tetenbaum /11/.

Der relative Meßfehler des neuen Verfahrens ist sehr klein. Er berechnet sich aus der Formel

$$\Delta(O/Me) = \frac{\Delta E \cdot 4F}{RT} \left| \frac{-1}{\frac{1}{x(1-x)} + K_2} \right| \cdot C_{Pu}$$

Für einen Fehler von $\Delta E = \pm 2$ mV und verschiedene O/Me-Werte sind in Tabelle 4 die entsprechenden Meßfehler des O/Me-Verhältnisses zusammengestellt.

Tabelle 4: Relativer Stöchiometriefehler bei einer Einzelmessung und bei 20 Messungen mit einer Genauigkeit von ± 2 mV in Abhängigkeit von der Stöchiometrie

$$C_{\text{Pu}} = 0,3$$

O/Me	Δ O/Me	
	1 Messung	20 Messungen
1,999	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
1,995	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
1,99	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
1,98	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
1,96	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
1,94	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
1,92	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
1,90	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Wie man der Tabelle 4 entnehmen kann, ist es bei normalen Analysen nicht notwendig, die Messung mehrfach zu wiederholen, da der Fehler durch die Spannungsmessung kleiner ist als der Meßfehler zufolge der fehlerhaften Eichung des Systems. Eine mehrfache Wiederholung ist aber dann notwendig, wenn man kleine relative Unterschiede zwischen mehreren Tabletten feststellen will.

Auf eine weitere mögliche Fehlerquelle sei hier noch hingewiesen. Das O/Me-Verhältnis wird mit Hilfe der Formel

$$O/Me = 2 - x \cdot C_{\text{Pu}}$$

berechnet.

Bei einem Fehler in Kenntnis der Pu-Konzentration um ΔC_{Pu} ist der Fehler im O/Me-Verhältnis

$$\Delta(O/Me) = x \cdot \Delta C_{Pu} /$$

Ein Fehler in der Kenntnis der Plutoniumkonzentration geht also direkt in die Genauigkeit der O/Me-Bestimmung ein. Der Isotopenvektor muß im Gegensatz zum gravimetrischen Verfahren nicht berücksichtigt werden.

Literatur:

- /1/ W.L. Lyon; GEAP 4271 (1963)
- /2/ C.E. Mc Neilly, T.D. Chikalla; Journ. Nucl. Mat. 39 (1971) 77
- /3/ P.O. Perron; AECL 3072 (1968)
- /4/ I.G. Jones; AERE-R-6962 (1973)
- /5/ G. Waterbury; pers. Mitteilung (1973)
- /6/ T.L. Markin, R.J. Bones; AERE-R-4042 (1962)
- /7/ J.W. Patterson, E.C. Bogren, R.A. Rapp; Journ. Electrochem. Soc. 114 (1967) 752
- /8/ T.L. Markin, R.J. Bones, E.R. Gardner; AERE-R-4724 (1964)
- /9/ T.L. Markin, E.J. Mc Iver; Proc. 3. Conf. on Plutonium, London 1965
- /10/ R. E. Woodley; HEDL-TME-72 - 85 (1972)
- /11/ M. Tetenbaum; ANL-RDP, p. 5.1 (1974)
- /12/ J.S. Anderson, Proc. R. Soc. A 185 (1946) 69

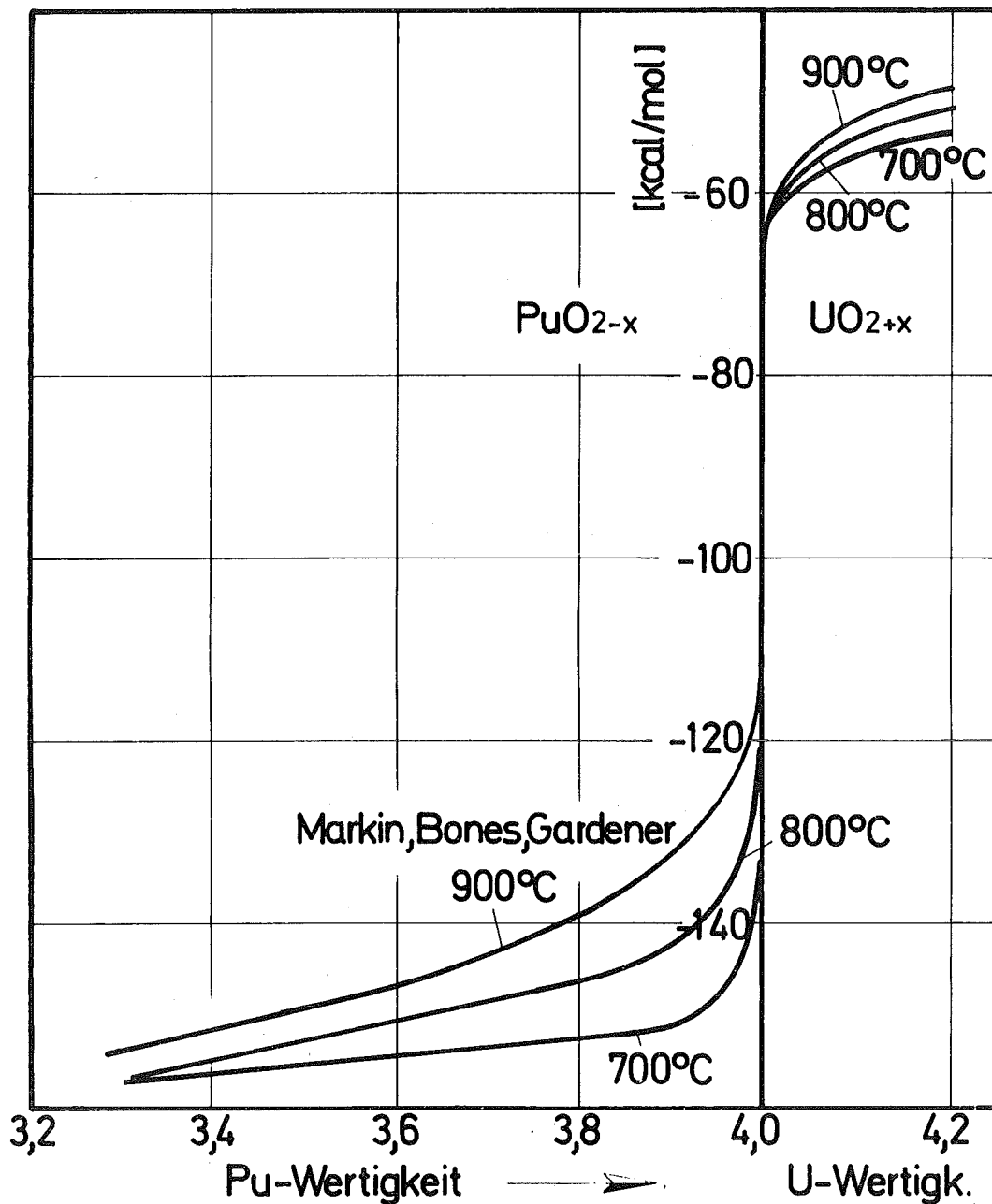


Abb. 1 Thermodynamische Daten von PuO_{2-x} und UO_{2+x} bei 700, 800 und 900 °C

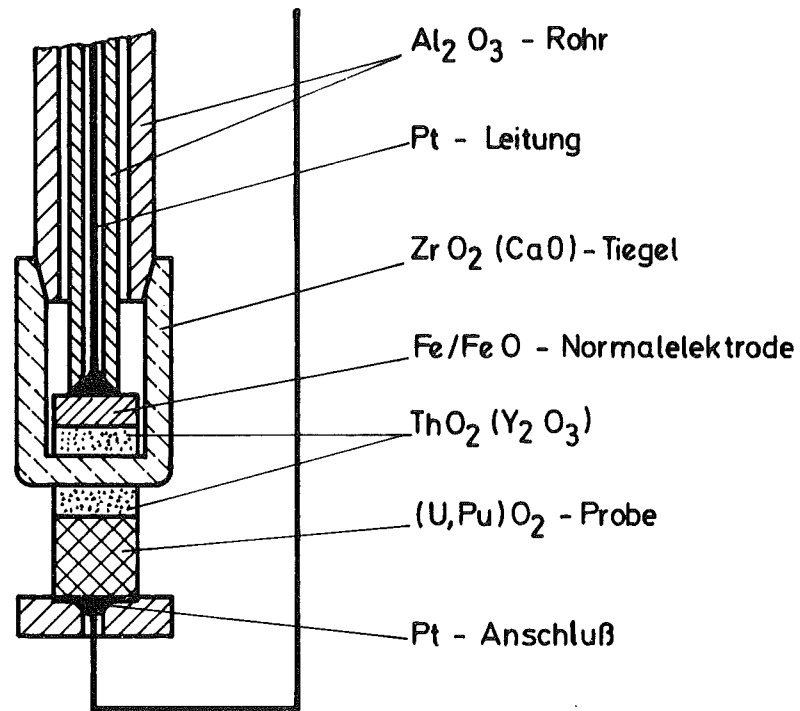


Abb. 2 Anordnung von Proben und Elektrolyten in der Meßzelle für die elektrochemische O/Me-Messung

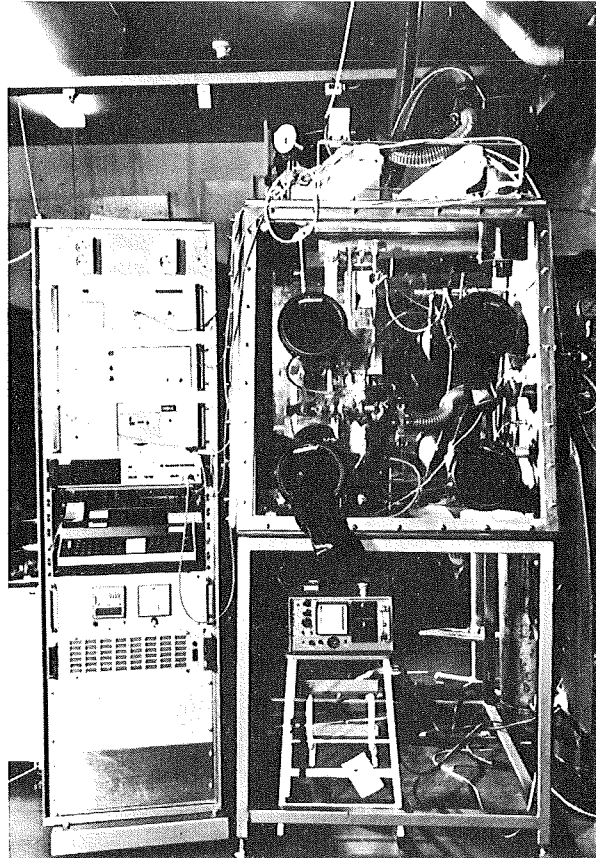


Abb. 4 Ansicht der O/Me-Meßanlage, die nach dem elektrochemischen Verfahren arbeitet

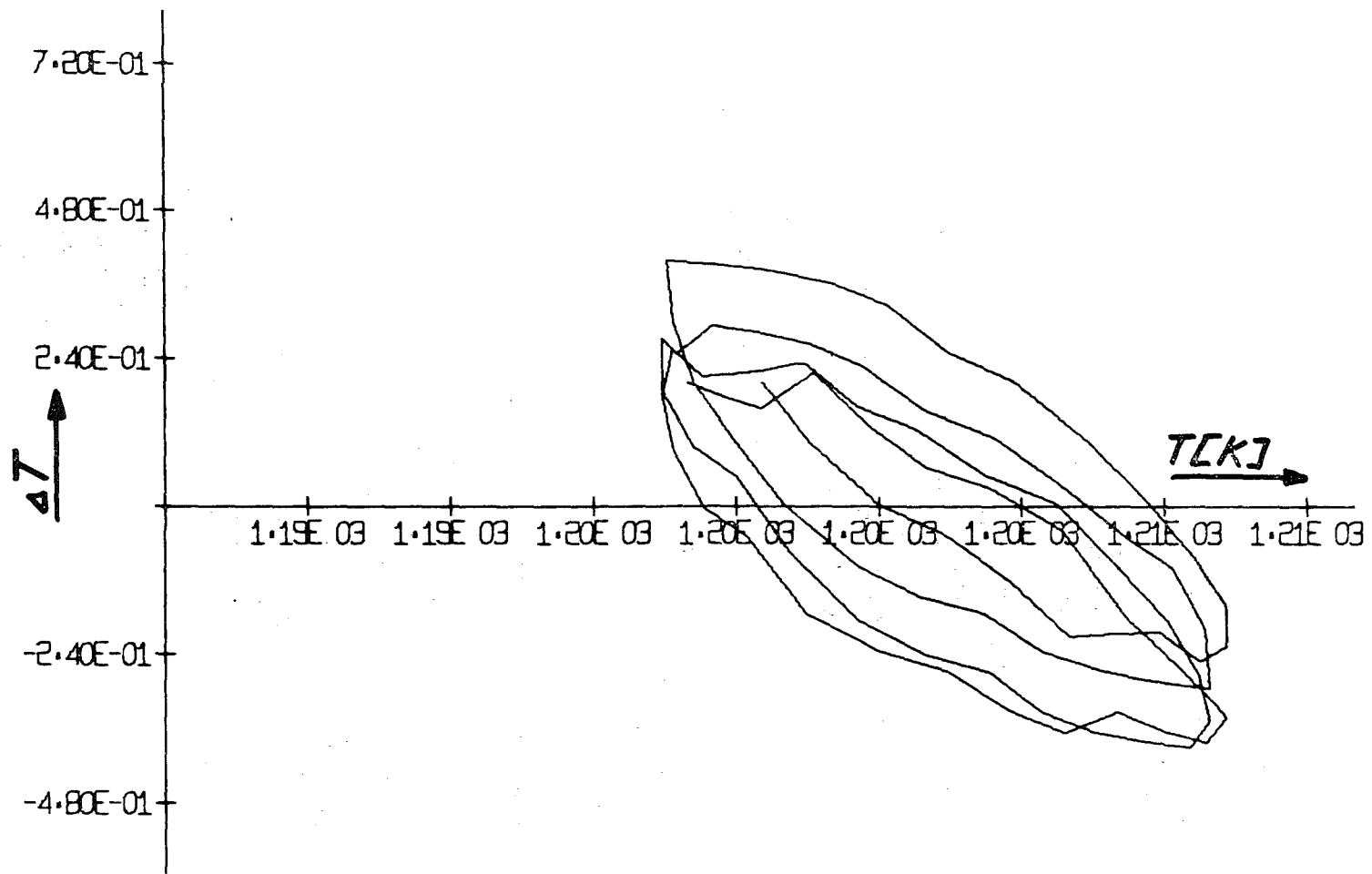


Abb. 3 Verlauf des Temperaturgradienten im Meßsystem bei Temperaturzyklen, Zykluszeit 2,5 min

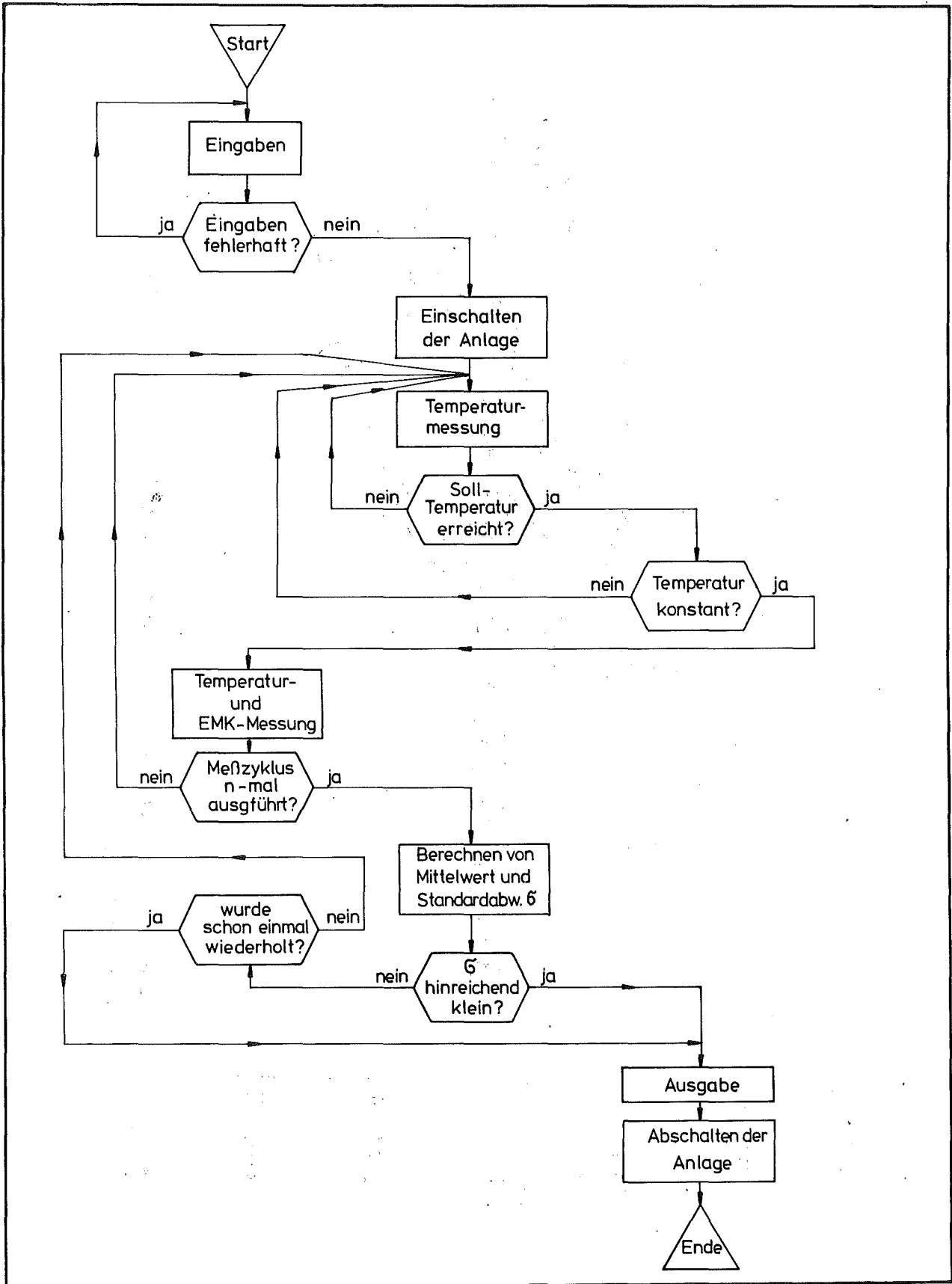


Abb. 5 Flußdiagramm für das Rechenprogramm zur Steuerung und Auswertung der O/Me-Messungen

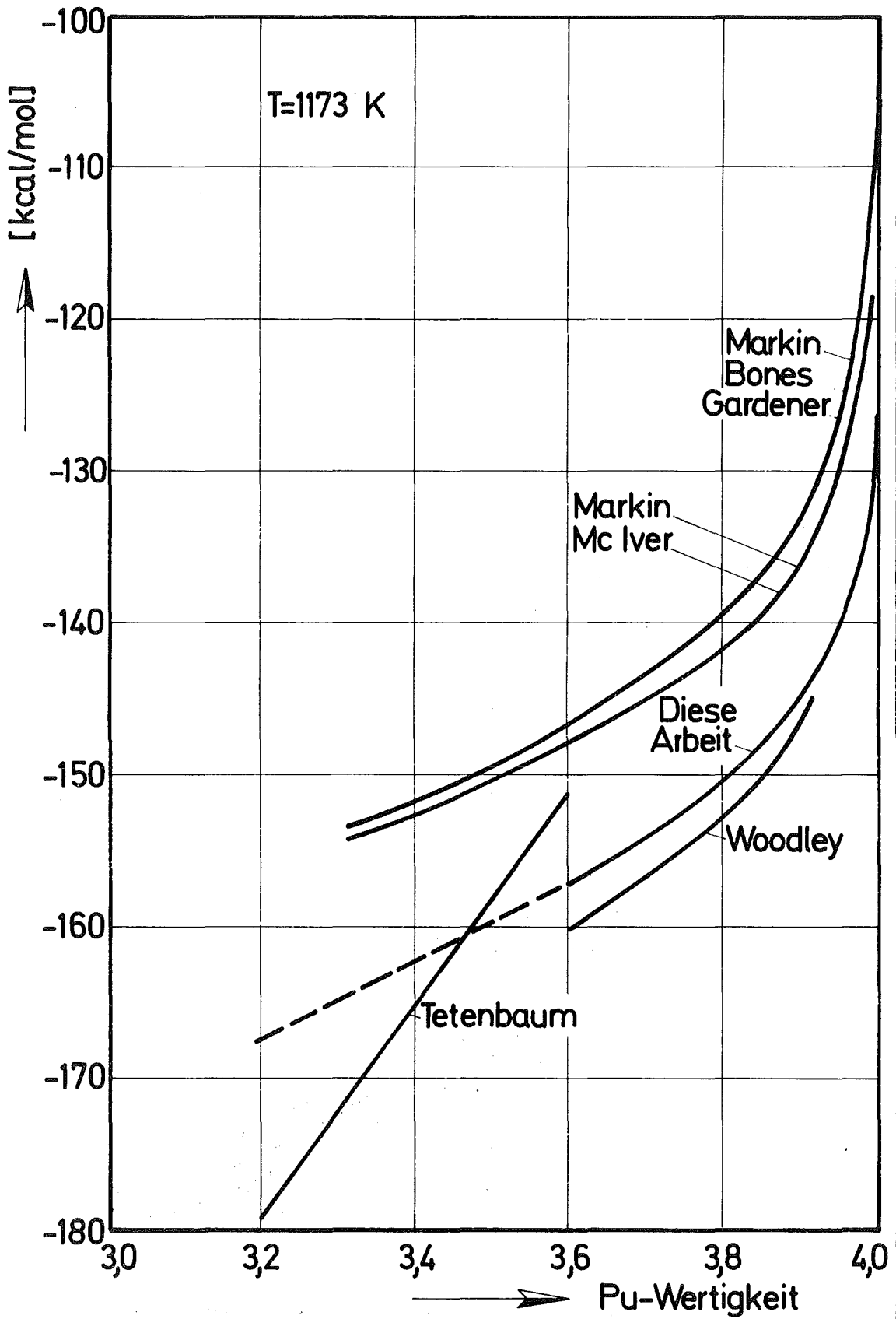


Abb. 6 Thermodynamische Daten für PuO_{2-x} bei 900 °C

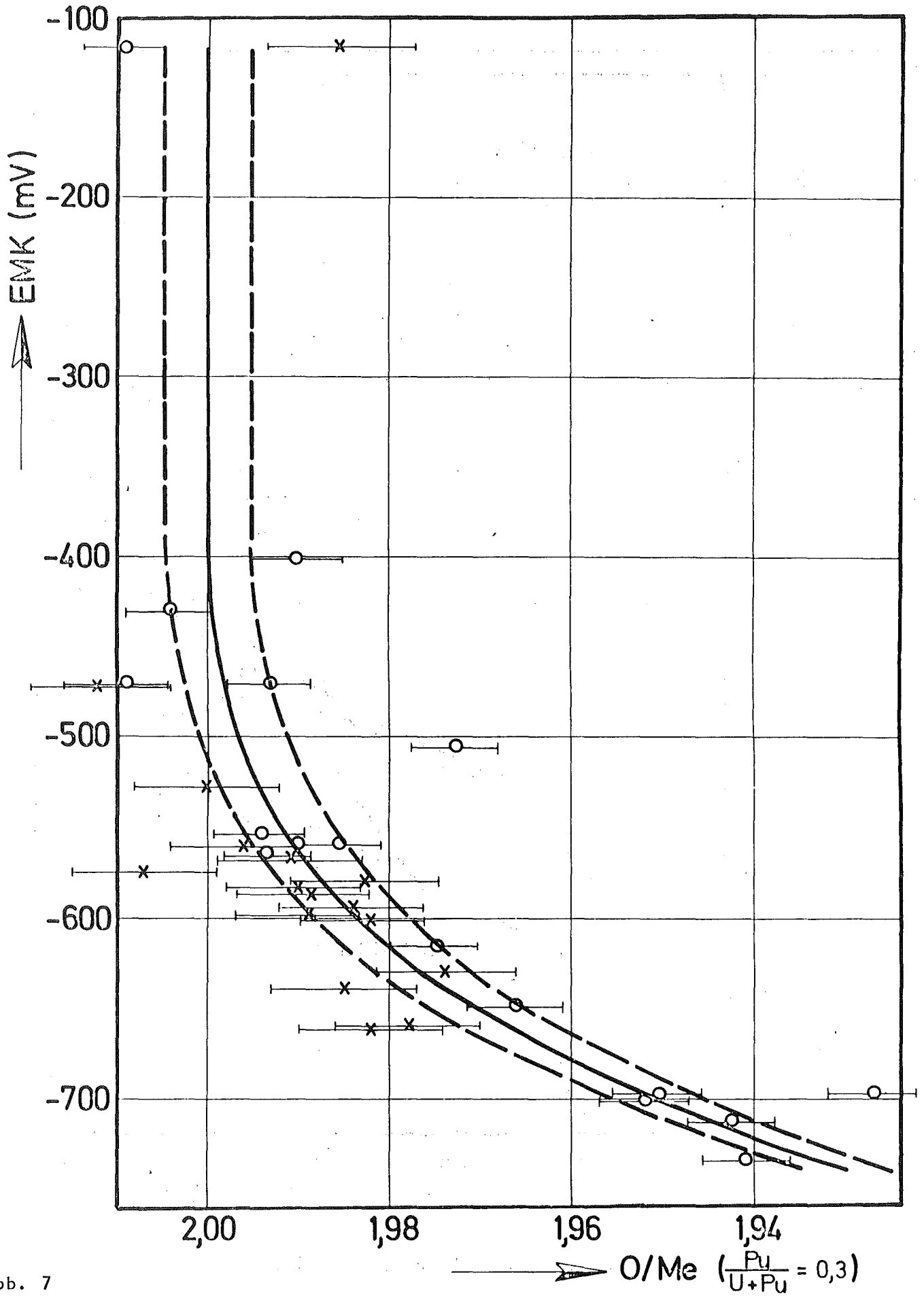


Abb. 7

Eichkurve des elektrochem. O/Me-Meßverfahrens, aufgenommen mit Fe/FeO Normalelektrode

x = Meßwerte der Firma ALKEM

o = Meßwerte IMF