

# **KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

Juli 1975

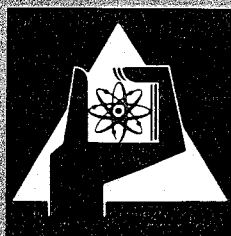
KFK 2177

Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

## **Bestimmung von Mikromengen Uran in Abfall-Lösungen**

S. Netzer, E. Kuhn, P. Groll  
(Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe)

K.J. Birringer  
(Fa. Nukem GmbH, Hanau)



**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 2177

PWA 16/75

Institut für Heiße Chemie

Bestimmung von Mikromengen Uran in Abfall-Lösungen

S. Netzer, E. Kuhn, K.J. Birringer<sup>x</sup>, P. Groll

<sup>x</sup>Fa. Nukem GmbH, 645 Hanau

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe



## Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Mikromengen Uran in Gegenwart hoher Konzentrationen von Spalt- bzw. Korrosionsprodukten beschrieben. Die Methode besteht aus der Abtrennung des Urans mittels "reversed-phase"-Chromatographie auf einer mit Voltalef micro gepackten und mit TOPO imprägnierten Säule, der Elution des Urans mit einem Farbreagenz (TAM gelöst in Äthanol/Pyridin) und dessen direkt photometrischer Bestimmung im Eluat. Die Effektivität der Abtrennung mittels einer geeigneten Waschlösung wurde anhand von simulierten inaktiven Spalt- bzw. Korrosionsproduktlösungen (90-facher Überschuß relativ zum Uran) untersucht. Die Reproduzierbarkeit der Methode für eine Uranmenge von 24 µg beträgt  $\pm 2,5 \%$ .

## Determination of Microamounts of Uranium in Wastesolutions

### Summary

A method for the determination of microamounts of uranium in presence of high amounts of fission and corrosion products is described. Uranium is separated by reversed-phase chromatography on a small column, packed with Voltalef micro and impregnated with TOPO. For the direct photometric determination uranium is eluted by TAM dissolved in ethanol/pyridine. The efficiency of the separation, using a suitable scrub-solution, was tested with solutions of simulated inactive fission and corrosion products. The reproducibility of the method, with 24 µg of uranium, is  $\pm 2,5 \%$ .

## Inhalt

- I. Einleitung
  
- II. Experimentelles
  - 1. Reagenzien
  - 2. Uran-Standardlösung
  - 3. Simulierte Spaltprodukt-Lösungen
  - 4. Chromatographie-Säulen
  - 5. Versuchsaufbau
  - 6. Geräte
  
- III. Methode
  
- IV. Ergebnisse
  - a) Reine U-Lösungen
  - b) Einfluß der  $F^-$ -Konzentration in der Waschlösung
  - c) Untersuchungen in Gegenwart von Spalt- bzw. Korrosionsprodukten, Plutonium-IV und Oxidationsmitteln
  - d) Mehrfache Verwendung der Säulen
  - e) Eichkurven
  - f) Reproduzierbarkeit
  
- V. Diskussion

## I. Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen wird im industriellen Maßstab die flüssig-flüssig-Extraktion angewandt. Ziel des Aufarbeitungsverfahrens ist es, unverbrauchtes bzw. neu gebildetes spaltbares Material von den Spaltprodukten möglichst quantitativ abzutrennen und somit zurückzugewinnen. Dabei ist die Überwachung der Uran-Konzentration in sämtlichen Abfallströmen (Waste-Ströme) eine der wichtigen Kenngrößen für eine optimale Prozeßführung, d.h. eine Minimalisierung der Uran- bzw. Plutonium-Verluste.

Die analytische Bestimmung von Uran im Mikrogrammbereich in Waste-Strömen wird durch den gegenüber Uran relativ hohen Überschuß an Spalt- bzw. Korrosionsprodukten erschwert. Die Anwendung gebräuchlicher Mikrobestimmungen wie Colorimetrie, Fluorimetrie etc. erfordert grundsätzlich eine vorherige Abtrennung der störenden Begleitelemente. Weiter sind alle Arbeiten, bedingt durch die hohe  $\gamma$ -Aktivität der Lösungen, in Heißen Zellen oder Handschuhkästen durchzuführen.

Die am meisten angewandte Methode zur Bestimmung von Mikromengen Uran in hochaktiven Lösungen ist die Colorimetrie, wobei Farbreagenzien wie Dibenzoylmethan (DBM) oder 6-(2-Thiazolylazo)-3-dimethylaminophenol (TAM) verwendet werden. Die Abtrennung der Störelemente wird mittels flüssig-flüssig-Extraktion mit Tetrapropylammoniumnitrat (TPAN) in Hexon durchgeführt; dabei wird das Uran-VI selektiv in die organische Phase extrahiert. Nach der Phasentrennung wird durch die Reaktion eines Aliquots der organischen Phase mit DBM oder TAM ein gefärbter Uran-komplex gebildet und photometriert.

Die fernbediente Ausführung der Arbeitsschritte Extraktion und Zentrifugieren (Phasentrennung) in heißen Zellen ist sehr aufwendig und erfordert qualifiziertes Fachpersonal.

Eschrich und Hansen<sup>(1)</sup> beschreiben eine für fernbediente Arbeiten weniger aufwendige Analysenmethode, bei der die Verunreinigungen extraktions-chromatographisch unter Verwendung von Kapillarkolonnen abgetrennt werden (reversed-phase chromatography).

Hamlin et al.<sup>(2)</sup> schlagen für die Abtrennung des Urans die Extraktions-Chromatographie auf einer mit Kel-F gepackten Säule, imprägniert mit Tri-n-butylphosphat (TBP) vor.

Cerrai et al.<sup>(3)</sup> verwenden anstatt des TBP als stationäre Phase Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO); beschrieben werden Trennungen von verschiedenen Elementen, z.B. Fe-Co-Ni-U. In beiden Arbeiten werden jedoch relativ große Uran-Konzentrationen (mg-Bereich) eingesetzt.

Cristallini<sup>(4)</sup> untersuchte das Verhalten von Säulen, bei denen Kel-F mit in Hexon gelöstem TOPO imprägniert wurde, um Mikromengen Uran aus Lösungen abzutrennen. In dieser Arbeit wird der Einfluß von  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  auf die Genauigkeit der photometrischen Uran-Bestimmung untersucht.

Ziel unserer Arbeiten war die Weiterentwicklung der von Cristallini<sup>(4)</sup> angewendeten Methode. Wir untersuchten die Möglichkeiten der Abtrennung des Urans aus Lösungen, die mehr Störionen (z.B. Ru, Ce, Mo, Pu etc.) in großem Überschuß enthielten.



Als Chromatographiesäulen werden Glasröhrchen, die mit Voltau-  
lef gepackt sind, verwendet. Nach Imprägnierung der gepack-  
ten Säule mit in Hexon gelöstem TOPO erfolgte die Probenauf-  
gabe. Die Verunreinigungen wurden mit einer geeigneten  
Waschlösung von der Säule gewaschen, anschließend das Uran  
direkt mit dem Farbreagenz (TAM gelöst in Äthanol/Pyridin)  
eluiert und die Extinktion der so erhaltenen Lösung bei  
575 nm gemessen.

## II. Experimentelles

### 1. Reagenzien

Extraktionslösung: 0,1 M Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) in Hexon

Waschlösung : 0,5 M Salzsäure + 0,01 M Kaliumfluorid

Farbreagenz : 124 mg 6-(2-Thiazolylazo)-3-dimethylaminophenol (TAM) werden in 300 ml Pyridin und 41,5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und mit dest. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Diese Stammlösung wird im Verhältnis 1:4 mit Äthanol p.a. verdünnt. Das Farbreagenz wird in einer dunklen Glasflasche gelagert.

### 2. Uran-Standardlösung

Die Uranylнитratlösung wurde direkt durch Auflösen von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. in Salpetersäure hergestellt. Die Uran-Konzentration von 0,48 g/l wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse<sup>(6)</sup> bestimmt. Ausgehend von dieser Lösung wurden für die Versuchsreihen Verdünnungen von 1:10 (48 µg/ml Uran) hergestellt.

### 3. Simulierte Spaltprodukt-Lösungen

Zur Untersuchung des Einflusses von Störionen wurden verschiedene simulierte Spalt- bzw. Korrosionsprodukt-Lösungen angesetzt:

- Zirkon-Lösung : 4,0 mg/ml Zr<sup>4+</sup>
- Ruthen-Lösung : 13,8 mg/ml Ru<sup>4+</sup>
- Vanadium-Lösung : 0,5 mg/ml V<sup>5+</sup>
- Molybdän-Lösung : 0,5 mg/ml Mo<sup>6+</sup>
- Chrom-Lösung : 0,5 mg/ml Cr<sup>6+</sup>
- Spaltprodukt-Korrosionsprodukt-Lösung:

	Sr	Ba	Y	Ce	Zr	Mo	Mn	Fe	Cr	Ni	Te
mg/ml	1.1	1.4	0.6	9.5	6.2	4.1	0.7	3.1	0.9	0.5	0.5

Pb	Co	Na
0.8	0.5	6.2

Gesamtmetall: 36.1 mg/ml  
4 M HNO<sub>3</sub>

- Plutonium-Lösung : 20,6 mg/ml Pu<sup>4+</sup>

Für die Versuchsreihen wurden Gemische, ausgehend von der Uran-Standardlösung und den o.a. Spalt- bzw. Korrosionsprodukt-Lösungen, hergestellt.

#### 4. Chromatographie-Säulen

Als Chromatographie-Säulen wurden Glasröhrchen von zwei verschiedenen Längen verwendet (Innendurchmesser 5 mm). Im Falle relativ geringer Mengen an Verunreinigungen (15-facher Überschuss relativ zum Uran) waren die Säulen 8 cm lang und die Füllhöhe an Voltalef (Voltalef 300-LD-Pl micro; Lehmann & Voss & Co., 2 Hamburg 36) betrug 4 cm; dies entspricht einem Schüttvolumen von etwa 0,8 ml (siehe Abb. 1a). Im Falle eines größeren Überschusses (90-fach) waren die Säulen 10 cm lang;

die Füllhöhe an Voltalef betrug 7 cm, das Schüttvolumen etwa 1,6 ml (siehe Abb. 1b). Die Säulen waren unten mit einem Stopfen aus Teflonwolle versehen.

## 5. Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 1 dargestellt. Zur Imprägnierung der Säule mit TOPO, Probenaufgabe und Waschen wird diese auf eine Vakuumflasche (Abb. 1c) aufgesteckt; das Vakuum wird so gehalten, daß die gewünschte Flußgeschwindigkeit möglichst gut reproduziert wird. Zur Elution des Urans mit dem Farbreagens wird die Säule auf ein Mischgefäß (Abb. 1d) aufgesteckt. Ein Teil des Farbreagens wird vorgelegt. Durch die bei Ende der Elution eingesaugte Luft wird der Farbkomplex ausreichend durchmischt. Um eine teilweise Verdampfung des Lösungsmittels zu vermeiden, darf das angelegte Vakuum nicht zu stark sein. Der Farbkomplex wird in eine Küvette abgefüllt, oder kann direkt in ein Durchflußphotometer zur Messung überführt werden.

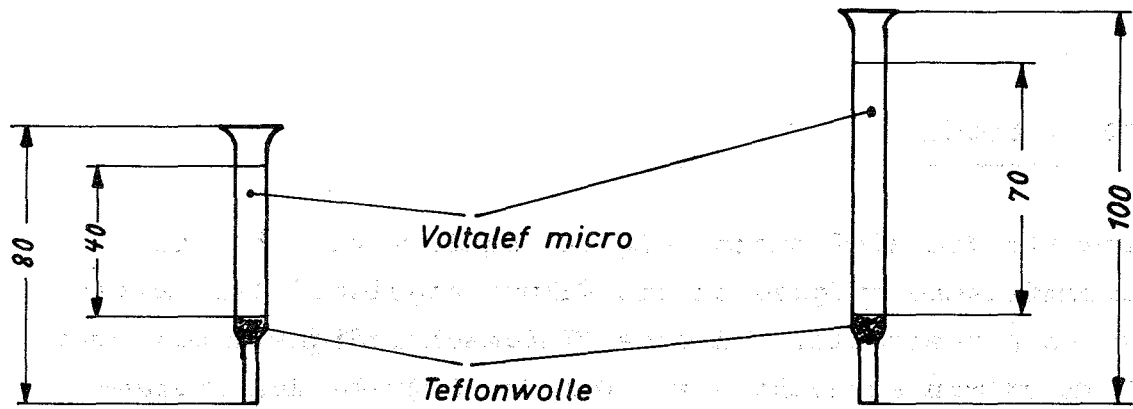
## 6. Geräte

Photometer ZEISS PM Q II

Dosimat E 415, Metrohm

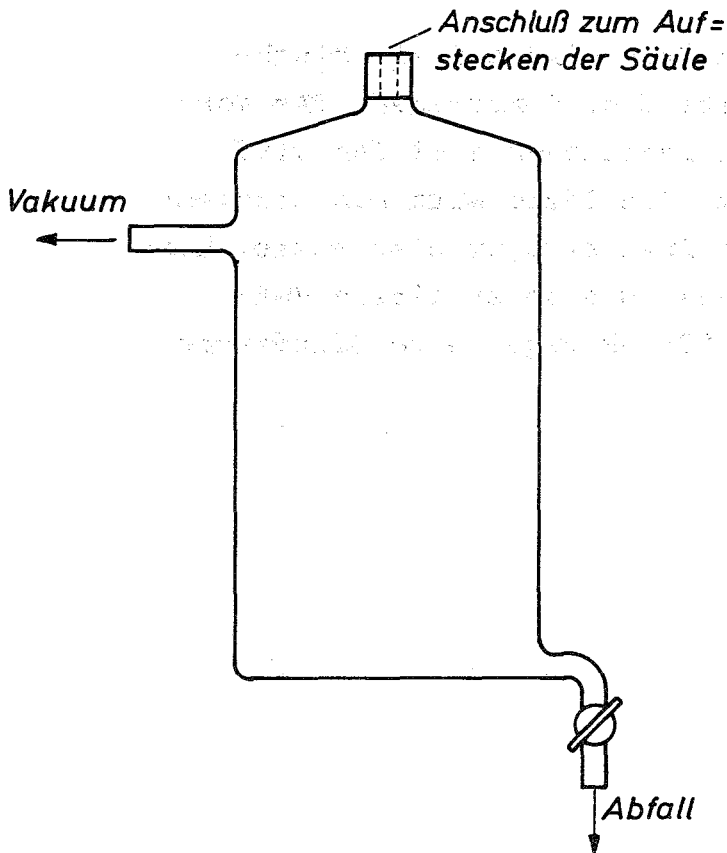
Vakuumpumpe

Mikropipetten MARBURG, Eppendorf

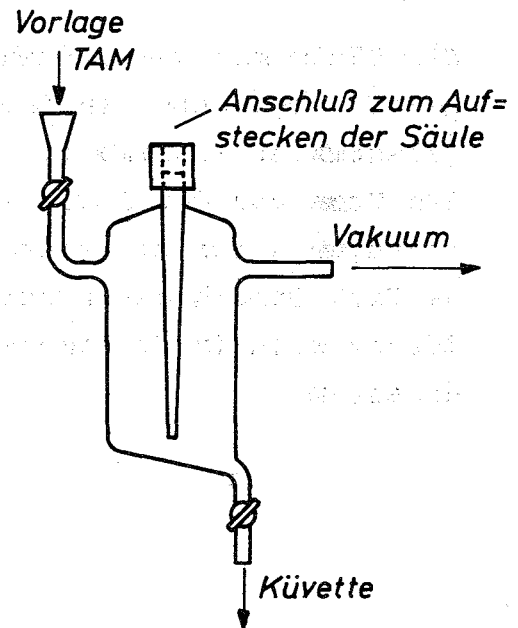


1a) Chromatographie=  
säule (kurz)  
Schüttvol. etwa 0,8 ml  
Ø innen = 5 mm

1b) Chromatographie=  
säule (lang)  
Schüttvol. etwa 1,5 ml  
Ø innen = 5 mm



1c) Vakuumflasche (Abtrennung  
der Verunreinigungen)



1d) Mischgefäß (Elution des  
Urans mit dem Farbreagenz)

Abb.1: Versuchsaufbau

### III. Methode

Eine mit Voltalef micro gefüllte Säule wird auf eine Vakuumflasche aufgesetzt und Vakuum angelegt. Das Vakuum ist so eingestellt, daß eine Flußgeschwindigkeit von etwa  $10 \text{ ml/cm}^2 \text{ min}$  erreicht wird. Vor der Aufnahme des Probenaliquots wird die Säulenfüllung mittels Durchsaugen von 1 ml Extraktionslösung (0,1 M TOPO in Hexon gelöst) imprägniert. Die Abtrennung der Verunreinigungen erfolgt durch Waschen mit 5 ml Waschlösung (0,5 M HCl, 0,01 M KF); anschließend wird die Säule trockengesaugt.

Die Säule mit dem extrahierten Uran wird auf ein Mischgefäß aufgesetzt, in dem bereits 6 ml Farbreagenz TAM vorgelegt sind (Dosimat). Mit den restlichen 4 ml TAM wird das Uran von der Säule eluiert. Die Säule wird nun trockengesaugt; durch die eingesaugte Luft erfolgt eine ausreichende Vermischung des Farbkomplexes. Die so erhaltene Meßlösung wird im Photometer bei 575 nm gegen eine Blindprobe gemessen.

#### IV. Ergebnisse

In einer großen Anzahl von Vorversuchen für den Einsatz von gepackten Säulen zur säulenchromatographischen Abtrennung von Mikromengen Uran aus Abfall-Lösungen und deren photometrischer Bestimmung zeigte sich, daß die Reproduzierbarkeit der photometrischen Messung entscheidend von der Auswahl des Trägermaterials und der für den speziellen Anwendungszweck optimalen Zusammensetzung der Wasch-Lösung abhängt.

Da wir davon ausgingen, jede Säule nur für eine einzige Abtrennung ("Wegwerf-Säulen") einzusetzen, sollten sie möglichst klein gehalten werden. Von den untersuchten Materialien Lewapol (Fa. Bayer), Voltalef 300 LD-PL (Fa. Lehmann & Voss & Co.), Voltalef 300 LD-Pl micro (Fa. Lehmann & Voss & Co.), erhielten wir mit letzterem die besten Ergebnisse.

Bei der Auswahl der Waschlösung für die Abtrennung der störenden Elemente vom Uran erwarteten wir hauptsächlich Störungen vom Zirkon-IV und versuchten an diesem Beispiel die Waschlösung zu optimieren. Die Vorversuche zeigten, daß mit einer fluoridhaltigen Salzsäure (0.5 M HCl, 0.01 M KF) eine vollständige Abtrennung des Zirkons ohne Uranverluste möglich ist. Für alle weiteren Untersuchungen wurde diese Waschsäure verwendet; die Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt.

##### a) Reine U-Lösungen

Nach der beschriebenen Methode wurde eine Eichkurve mit einer reinen Uran-Lösung (48 µg/ml U; 1 M HNO<sub>3</sub>) mit Probenaliquoten von 0.1 bis 0.5 ml aufgenommen. Als Waschsäure wurden 15 ml 0.5 M HCl verwendet; das Uran wurde mit 10 ml TAM-Reagenz eluiert; die Füllhöhe der Säulen betrug etwa 3 cm. Die

Extinktion des Eluats wurde bei 575 nm gegen eine Blindprobe gemessen.

Tabelle 1:

Probenaliquot [ml]	Uran [µg]	Extinktion 575 nm
0.1	4.8	0.088
0.1	4.8	0.091
0.2	9.6	0.179
0.2	9.6	0.176
0.3	14.4	0.290
0.3	14.4	0.282
0.4	19.2	0.434
0.4	19.2	0.415
0.5	24.0	0.505
0.5	24.0	0.501

In der Abb. 2 sind die Absorptionsspektren des reinen Farb-  
reagenzes (TAM gemessen gegen Luft) und des U(VI)-TAM-Kom-  
plexes (24 µg Uran; gemessen gegen TAM) gezeigt.

b) Einfluß der F<sup>-</sup>-Konzentration in der Waschlösung

Vorversuche zeigten, daß bei zu großen Fluoridkonzentrationen  
in der Waschlösung Uranverluste auftreten. Mit einer reinen  
Uranlösung (48 µg/ml U; 1 M HNO<sub>3</sub>) wurde die maximal einsetz-  
bare Fluoridmenge ermittelt, bei der keine Uranverluste auf-  
treten. Es wurden Probenaliquote von 0,5 und 0,1 ml auf die  
Säule aufgegeben und die Fluoridkonzentration (KF) in der  
Waschlösung (~ 0,5 M HCl) variiert.



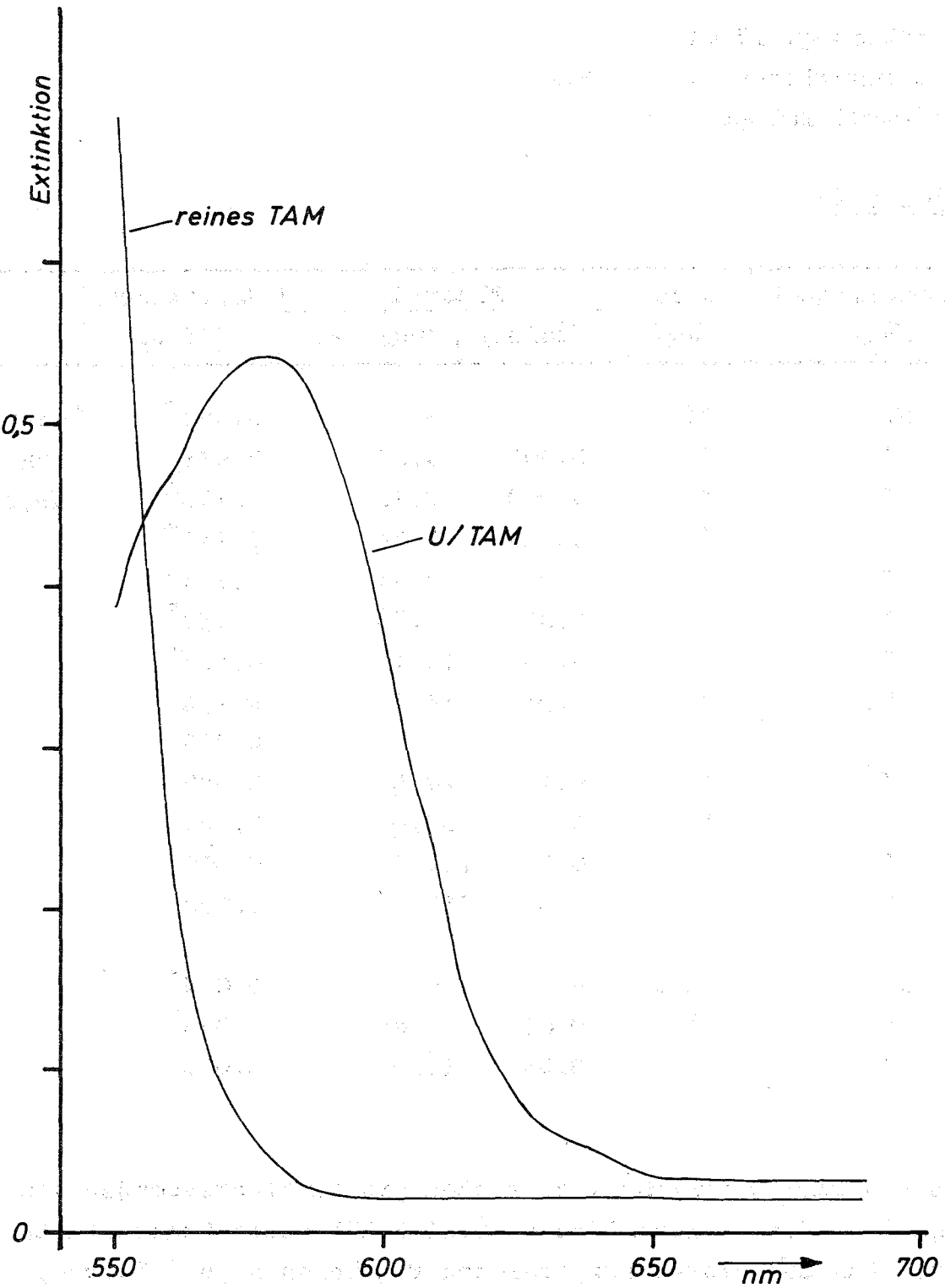


Abb.2: Absorptionsspektren von reinem TAM (gegen Luft) und des TAM-Uran-Komplexes (Probenmenge 24  $\mu$ g Uran; gemessen gegen TAM).

Waschlösung: 15 ml  
 Elutionsvolumen: 10 ml TAM  
 Säulen-Füllhöhe: 3 cm

Tabelle 2:

Probenaliquot [ml]	Uran [µg]	Fluorid		Extinktion 575 nm	
		[molar]	[mg] ges.		
0.5	24	-	-	0.491 <sup>x</sup>	<sup>x</sup> Mittelwert aus 2 Messungen
"	"	0.002	0.57	0.489 <sup>x</sup>	
"	"	0.003	0.85	0.495 <sup>x</sup>	
"	"	0.004	1.14	0.485 <sup>x</sup>	
"	"	0.01	2.85	0.485 <sup>x</sup>	
"	"	0.02	5.70	0.453 <sup>x</sup>	
"	"	0.04	11.4	0.462 <sup>x</sup>	
"	"	0.05	14.3	0.252	
"	"			0.316	
"	"	0.1	28.5	0.095	
"	"	0.2	57.0	0.007	
"	"	0.5	142.5	0.000	
"	"	1.0	285	0.000	
0.1	4.8	-	-	0.092 <sup>x</sup>	
"	"	0.01	2.85	0.092 <sup>x</sup>	
"	"	0.05	14.3	0.073	

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, treten bis zu Fluoridmengen von etwa 3 mg (15 ml Waschlösung; 0.01 M KF) keine Uranverluste auf. (Aus den später aufgezeigten Ergebnissen geht hervor, daß bereits 5 ml einer Waschlösung von 0.5 M HCl und 0.01 M KF für die Spaltprodukt-Dekontamination im untersuchten Konzentrationsbereich ausreichend sind).

c) Untersuchungen in Gegenwart von Spalt- bzw. Korrosionsprodukten, Plutonium-IV und Oxidationsmitteln

Mit der zuvor beschriebenen Methode wurde die Reproduzierbarkeit der photometrischen Messung von Proben, die verschiedene Mengen an Spalt- bzw. Korrosionsprodukten, Plutonium-IV und Oxidationsmitteln enthielten, untersucht. Dabei wurde auch das Volumen der Waschlösung variiert und Säulen unterschiedlicher Länge (7 und 10 cm; entsprechend etwa 3 cm bzw. etwa 6 cm Säulen-Füllhöhe mit Voltalef) verwendet.

Waschlösung : 0,5 M HCl; 0,01 M F<sup>-</sup>

Elution : 6 ml TAM vorgelegt; mit 4 ml TAM eluiert

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt und lassen sich wie folgt interpretieren:

- Zirkon-IV in einem 8-fachen Überschuß läßt sich mit 5 ml der ausgewählten Waschlösung vollständig abtrennen.
- Das ausgewählte Spaltprodukt-Gemisch in 8-fachem Überschuß zum Uran wird auf kurzen Säulen mit 3 cm Füllhöhe Voltalef abgetrennt, wogegen bei etwa 75-fachem Überschuß an Spaltprodukten keine Reproduzierbarkeit erreicht wird.
- Wir verwendeten deshalb Säulen mit 6 cm Füllhöhe (etwa 2 ml Schüttvolumen Voltalef) und erhielten Werte, die innerhalb des Fehlers der Methode liegen. Dabei erwiesen sich 5 ml Waschsäure (0,5 M HCl, 0,01 M F<sup>-</sup>) als ausreichend für eine vollständige Dekontamination.

Tabelle 3:

Probenaliquot [ml]	Uran [µg]	in Gegenwart von		Waschlösung [ml]	Extinktion 575 nm	U gefund. µg	Bemerkungen	
			[µg]					
0,5	24	-	-	15	0,485	23,6		
0,5	24	Zr <sup>4+</sup>	200	5	0,470	22,8	kurze Säulen lange Säulen	
0,5	24	Zr <sup>4+</sup>	200	5	0,476	23,2		
0,1	-	Spaltprodukt- Gemisch	36	15	0,000	-	kurze Säulen (3 cm Füllhöhe mit Voltalef)	
0,5	-		180	15	-0,001	-		
1,0	-		360	15	-0,001	-		
0,1	4,8		36	15	0,106	5,1		
0,2	9,6	0,36 g/l	72	15	0,193	9,4		
0,5	24		180	15	0,489	24,0		
1,0	48		360	15	0,990	48,6		
0,2	-	Spaltprodukt Gemisch	720	15	0,042	-	kurze Säulen schlechte Abtrennung schlechte Reproduzierbar- keit	
0,5	-		1800	15	0,032	-		
0,2	9,6		3,6 g Me/l	720	15	0,128		-
0,5	24		1800	15	0,377-0,585	-		
0,1	-	Spaltprodukt Gemisch	360	15	-0,007	-	lange Säulen (etwa 6 cm Füllhöhe mit Voltalef; entspricht 2 ml Schnitt- volumen)	
0,5	-		1800	15	-0,004	-		
1,0	-		3600	15	-0,004	-		
0,1	4,8		360	15	0,087	4,3		
0,2	9,6		720	15	0,186	9,0		
0,3	14,4		3,6 g Me/l	1080	15	0,286		13,8
0,4	19,2		1440	15	0,376	18,3		
0,5	24		1800	15	0,485	23,6		
0,7	33,6		2520	15	0,671	32,5		
1,0	48		3600	15	0,972	46,8		
0,5	24	Spaltprodukt Gemisch	1800	5	0,473	23,2	lange Säulen	
0,6	28,8		2160	5	0,569	27,9		
0,7	33,6		2520	5	0,696	34,0		
0,8	38,4		3,6 g Me/l	2880	5	0,784		38,4
0,9	43,2		3240	5	0,869	42,6		
1,0	48		3600	5	0,977	47,9		
1,0	-		3600	5	0,000	-		
0,2	-		Ru <sup>4+</sup>	2760	5	0,002		-
1,0	-	Ru <sup>4+</sup>	3800	5	0,007	-		
0,1	4,8	Spaltprodukt Gemisch	420	5	0,095	4,6	lange Säulen	
0,2	9,6		840	5	0,182	8,9		
0,3	14,4		3,6 g Me/l	1260	5	0,286		13,8
0,5	24		+ 0,6 g Ru/l	2100	5	0,481		23,5
0,7	33,6		2940	5	0,675	33,0		
0,8	38,4		3360	5	0,760	37,2		
1,0	48		4200	5	0,948	46,7		
0,5	24		Mo <sup>6+</sup>	250	5	0,417		20,3
0,5	24	Mo <sup>6+</sup>	250	10	0,449	22,0		
0,5	24	Cr <sup>6+</sup>	250	5	0,488	23,8	lange Säulen	
0,5	24	V <sup>5+</sup>	250	5	0,466	22,6	lange Säulen etwa -5% Fehler	
0,5	24	V <sup>5+</sup>	250	5	0,460	22,4		
0,5	24	Mn <sup>7+</sup>	250	5	0,75/0,85	-	keine Reproduzierbarkeit Mn <sup>7+</sup> bleibt sichtbar auf der Säule	
0,5	24	Mn <sup>7+</sup>	250	10	0,66/0,76	-		
0,5	-	Pu <sup>4+</sup>	20	5	0,003	-	lange Säulen	
0,5	24	Pu <sup>4+</sup>	20	5	0,498	24,3		
0,5	24	Pu <sup>4+</sup> + 3,6 g/l Spaltprodukt Gemisch	1820	5	0,476	23,2		

Die in der Tab. 3 zusammengefaßten Meßergebnisse stellen jeweils Mittelwerte aus Mehrfachbestimmungen dar.

- Ruthen-IV bleibt selbst in sehr hohen Konzentrationen (13,8 mg/ml) nicht auf der Säule. Ruthen-IV mit 0,6 mg/ml zum ausgewählten Spaltprodukt-Gemisch von 3,6 g Metall/ml zugegeben, störte die Uranbestimmung nicht (insgesamt etwa 90-facher Überschuß an Störionen).
- Bei der Untersuchung des Einflusses von Oxidationsmitteln zeigt sich, daß  $\text{Cr}^{6+}$  die Methode nicht stört, ein 5-facher Überschuß von  $\text{V}^{5+}$  und  $\text{Mo}^{6+}$  zu Fehlern von etwa -5% bzw. etwa -15% führt. Im Falle des Mn treten eindeutig positive Fehler auf; Mangan bleibt beim Waschen sichtbar auf der Säule zurück und wird mit dem TAM-Reagenz eluiert.
- Plutonium-IV im Verhältnis von etwa 1:1 zum Uran stört die Bestimmung, auch in Gegenwart von hohem Spaltprodukt-Gehalt, nicht.

#### d) Mehrfache Verwendung der Säulen

In einigen Versuchen wurde die mehrfache Verwendung einer Säule untersucht. Vor dem erneuten Einsatz wurde das restliche auf der Säule verbliebene TAM mit 5 ml Äthanol heruntergewaschen und die Säule anschließend wieder mit 1 ml TOPO/Hexon imprägniert. Auf diese Weise konnten einzelne Säulen problemlos für 5 Bestimmungen eingesetzt werden; es zeigte sich aber, daß die Säulen mit zunehmender Anzahl der Wiederverwendungen fester packen und somit die Flußgeschwindigkeit stark herabsetzen.

#### e) Eichkurven

In Abb. 3 ist die Eichkurve dargestellt, die wir nach der beschriebenen Methode erhielten. Aufgetragen sind die Werte aus reinen Uranlösungen sowie aus den Gemischen 0,36 g/l Spaltprodukte / 48 mg/l Uran und 3,6 g/l Spaltprodukte / 48 mg/l Uran.

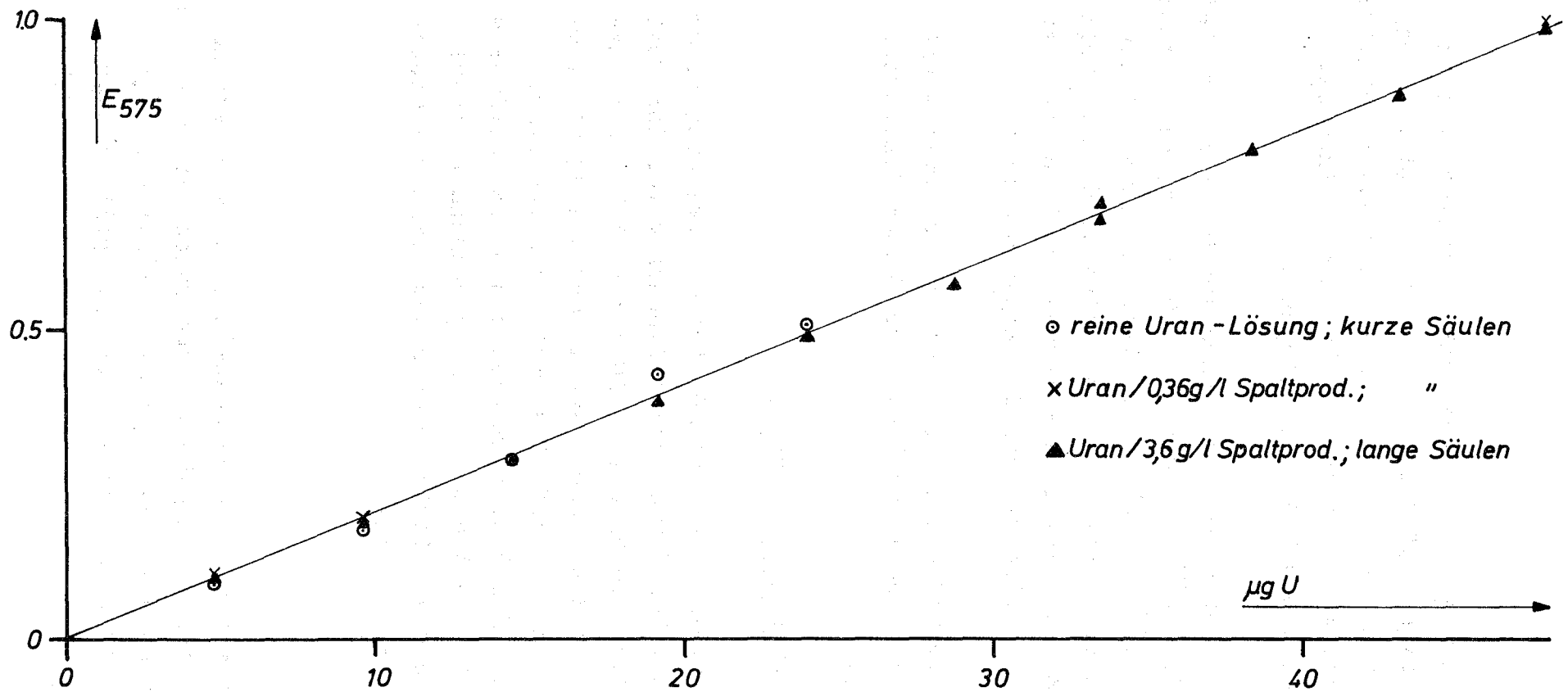


Abb. 3: Eichkurve

Gemessen wurde gegen eine Blindprobe; erfahrungsgemäß kann auch gegen reines Farbreagenz gemessen werden, da der Blindwert immer bei  $E = 0.020$  liegt.

f) Reproduzierbarkeit

Der Fehlerverlauf ist in Abb. 4 dargestellt. Zur Ermittlung der Standardabweichung wurden die Meßwerte aus allen Versuchsreihen verwendet. Die relativ schlechte Reproduzierbarkeit von etwa  $\pm 10\%$  bei  $4.8 \mu\text{g U/Probenaliquot}$  kann prinzipiell durch Einsatz eines größeren Aliquots verbessert werden. Die mittlere Reproduzierbarkeit von etwa  $\pm 2.5\%$  für Urankonzentrationen ab etwa  $20 \mu\text{g}$  ist für die Prozeßanalyse ausreichend.

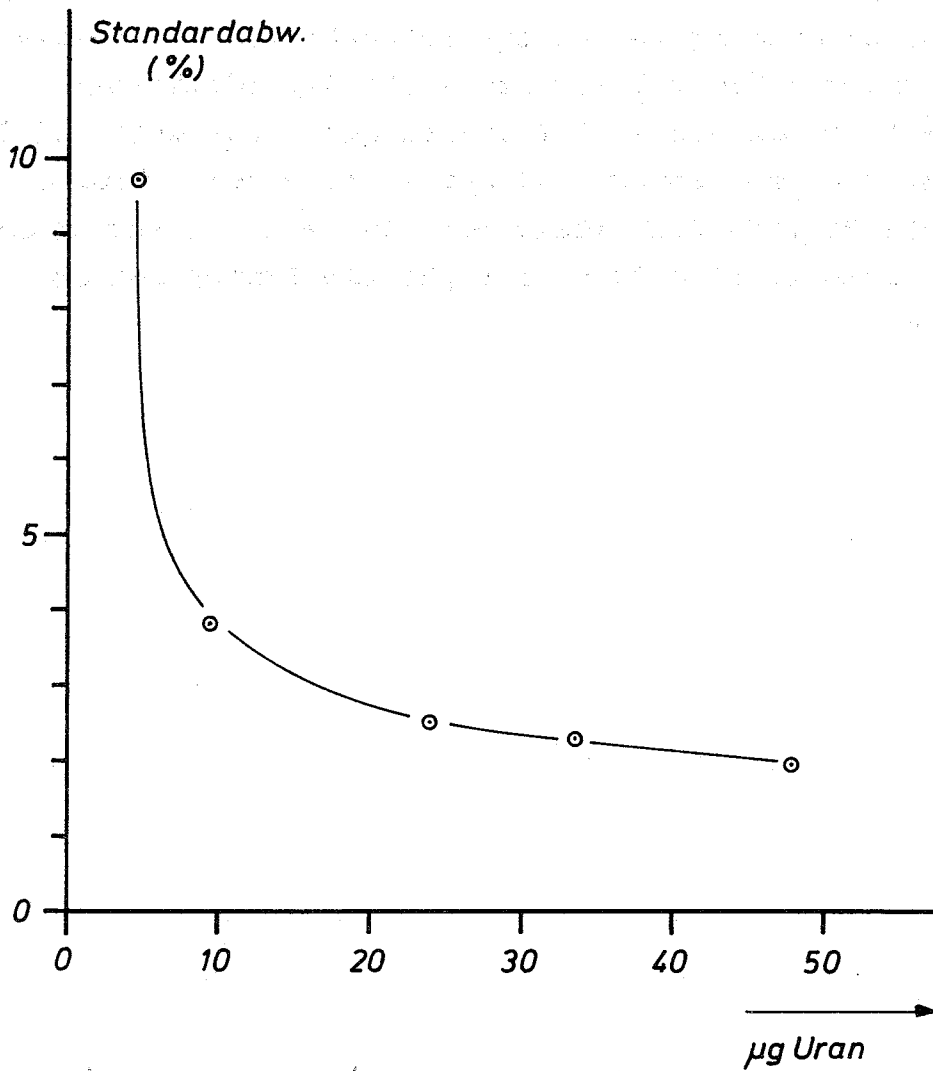


Abb.4 : Standardabweichung der Methode in Abhängigkeit von der Uran - Menge



## V. Diskussion

Die beschriebene Methode scheint uns wegen ihrer Einfachheit gut geeignet für den Einsatz in fernbedienten Heißen Zellen und bietet auch die Möglichkeit zu einer Teilautomatisierung. Die in den Laborversuchen erreichte Reproduzierbarkeit von etwa  $\pm 2,5 \%$  in Gegenwart von etwa 90-fachem Überschuß an typischen Störionen (24  $\mu\text{g/ml}$  Uran / 2100  $\mu\text{g/ml}$  Störionen in 0,5 ml Aliquot) ist für die Prozeßanalytik von Abfall-Lösungen ausreichend.

Aus den erhaltenen Ergebnissen zeigte sich, daß für Proben, die nur einen geringen Überschuß an Störionen enthalten, kurze Chromatographie-Säulen von etwa 3 cm Bettlänge (1 ml Schüttvolumen Voltalef) ausreichen, während für ungünstigere Verhältnisse längere Säulen nötig sind.

Für einen Einsatz der Methode sollte das einmalige Verwenden der Säulen beibehalten werden ("Wegwerf-Säulen"), wobei die Säulen, zur Verminderung der Menge an unbrennbarem Abfall, aus Polyäthylen sein könnten. Wir erhielten zwar bei mehrmaliger Verwendung (5 Abtrennungen) der Säulen eine gute Reproduzierbarkeit; es war jedoch eine eindeutige Abnahme der Flußgeschwindigkeit festzustellen. Neben dem größeren Zeitaufwand kann dies sich auch nachteilig auf die Genauigkeit auswirken, indem ein Teil des Lösungsmittels des Farb-reagenzes (Äthanol/Pyridin) verdampft. Generell sollte bei der Vorbereitung der Säulen deshalb darauf geachtet werden, diese nicht fest zu stopfen.

Literaturverzeichnis

- (1) H. Eschrich, P. Hansen  
Eurochemic, Mol (Belgien), ETR-239 (1969)
- (2) A.G. Hamlin, B.J. Roberts, W. Loughlin, S.G. Walker  
Anal. Chem. 33, (1961), 1547
- (3) E. Cerrai, C. Testa  
J. Chromatog. 9, (1962), 216
- (4) O. Cristallini, A. Gallego  
Com. Nac. de Energia Atomica, Buenos Aires (Argentinien),  
Dep. de Reprocesamiento, Informe Interno No. 13 (1974)
- (5) E. Sørensen  
Acta Chem. Scand. 14, (1960), 965
- (6) D. Ertel, W. Wettstein  
Bericht d. Ges. f. Kernforschung, Karlsruhe  
KFK-747 (1968)