

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

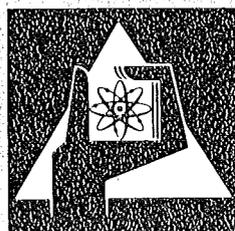
März 1976

KFK 2263

Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Photometrische Bestimmung von Nitrit in PUREX-
Prozeß-Lösungen**

G. Knittel, D. Ertel, P. Dressler



**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 2263

PWA 6/76

Institut für Heiße Chemie

Photometrische Bestimmung von Nitrit in PUREX-Prozeß-
Lösungen

G. Knittel, D. Ertel, P. Dressler

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

Zusammenfassung

Die Nitritbestimmung mit α -Naphthylamin und Sulfanilsäure wurde auf ihre Anwendbarkeit für wässrige und organische PUREX-Prozeßlösungen überprüft. Es wurden Grenzwerte für die zulässigen Konzentrationsverhältnisse Nitrit : Uran bzw. Plutonium festgelegt:

NO_2^- : Uran(VI) 1 : 150 $\hat{=}$ 20 μg NO_2^- neben 15 mg U(VI)

NO_2^- : Pu(IV) 1 : 80 $\hat{=}$ 20 μg NO_2^- neben 8 mg Pu(IV)

Die Eichkurve verläuft geradlinig bis 30 μg NO_2^- /25 ml; die untere Bestimmungsgrenze liegt bei $1 \cdot 10^{-6}$ Mol NO_2^- /Liter. Der zulässige Säuregehalt wurde auf 1,5 mMol HNO_3 in 25 ml Meßlösung festgelegt. Bei Bestimmungen in organischen Lösungen genügt eine einmalige Rückextraktion für eine ca. 99 %-ige Ausbeute. Die Methode ist mit ausreichender Genauigkeit als Routineverfahren geeignet.

Photometric Determination of Nitrite in PUREX-Process-Solutions

Abstract

The applicability of the photometric nitrite determination with α -naphthylamine and sulfamic acid for the analysis of PUREX process aqueous and organic solutions was tested. The upper limit of the concentration ratio of uranium and plutonium to nitrite was found to be 150 and 80 respectively, i.e. 20 μg NO_2^- can be determined in the presence of 15 mg U(VI) or 8 mg Pu(IV). The calibration curve is linear up to 30 μg NO_2^- /25 ml and the sensitivity is 1×10^{-6} M NO_2^- . The content of nitric acid during the absorbance measurement must not exceed 1.5 mmol HNO_3 /25 ml. If NO_2^- is to be determined in an organic solution, a yield of ~99 % NO_2^- is attained in a single reextraction. The method is sufficiently accurate and suitable for a routine nitrite determination.

1. Einleitung

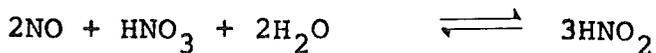
Bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe nach dem PUREX-Verfahren kann in den Prozeßlösungen Nitrit auftreten, und zwar sowohl durch Reaktionen im Prozeßablauf als auch durch Zugabe von außen. Der Prozeßverlauf kann dadurch beeinflußt werden, und an verschiedenen Stellen ist deshalb die analytische Überwachung der Nitritkonzentration erforderlich.

Im Feed (HAF) kann Nitrit oder N_2O_3 Anwendung finden, um Neptunium als nichtextrahierbares $Np(V)$ mit der wäßrigen Phase in den Waste (HAW) zu leiten und so Abtrennungen in den späteren Zyklen nach der U-Pu-Trennung weitgehend überflüssig zu machen. NO_2^- -Bestimmungen in diesem hochaktiven Milieu sind von uns noch nicht durchgeführt worden.

Bei der extraktiven Trennung von Uran und Plutonium wird häufig Uran(IV) zugesetzt, um die Reduktion des Plutoniums in die nichtextrahierbare Stufe Pu(III) zu bewirken:



Durch Rückoxidation von U(IV) entstehen aber gleichzeitig noch erhebliche Mengen an Nitrit bzw. salpetriger Säure:



So werden u.U. Verluste an U(IV) verursacht, und gleichzeitig kann ein Wiederaufoxidieren von Pu(III) zu Pu(IV) stattfinden. Durch Zusatz von Hydrazin wird das auf diese Weise gebildete Nitrit beseitigt; außer gelegentlichen Stichproben ist in diesem Stadium des Prozesses keine laufende analytische Überwachung erforderlich.

Im nächsten Prozeßschritt wird zum Oxidieren von Pu(III) Nitrit zugesetzt:



Danach liegt das Plutonium wieder in einer extrahierbaren Wertigkeit vor und kann den weiteren Extraktions- und Reinigungszyklen zugeführt werden. Hier sind zur ständigen Prozeßkontrolle Nitritbestimmungen in wäßriger und organischer Lösung erforderlich, vorwiegend in Gegenwart von Plutonium.

Im weiteren Prozeßverlauf muß in den Reinigungszyklen für die bereits getrennten Elemente Uran und Plutonium das bis hierher gelangte Neptunium abgetrennt werden. Das geschieht durch Einstellung der Wertigkeit Np(V) durch Zusatz von Nitrit. Dieses Einbringen von Nitrit kann sowohl über die wäßrige Phase als auch über die organische Phase erfolgen, die Konzentrationen liegen bei max. 1 M NO_2^- . Hier sind Bestimmungen von Nitrit in wäßriger Lösung neben Uran oder Plutonium notwendig zur laufenden Prozeßüberwachung, ebenso wie Bestimmungen in organischer Lösung.

Eine Methode zur Bestimmung von Nitrit in PUREX-Prozeßlösungen wurde bereits früher beschrieben von P. Markl und Mitarbeiter (1), die auf einer direkten photometrischen Messung des Komplexes $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_2$ nach Extraktion in TBP-Shellsol T beruht. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; die Beständigkeit des Komplexes ist stark von Säurekonzentration, Standzeit und Begleitelementen abhängig.

Die von uns angewandte Methode zur Bestimmung von Nitrit mit α -Naphthylamin und Sulfanilsäure ist bekannt und sehr empfind-

lich (2,3). Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei $1 \cdot 10^{-6}$ Mol $\text{NO}_2^-/1$. Das Verfahren sollte speziell auf seine Anwendbarkeit für PUREX-Prozeßlösungen überprüft werden. Ferner sollte die Wirksamkeit der Reextraktion aus organischen Lösungen getestet werden, da sich die Anfärbung nur in wäßriger Lösung ausführen läßt. Der Einfluß einiger weiterer Faktoren wie Säurekonzentration, Standzeit und pH-Einstellung wurde geprüft.

2. Experimentelle Angaben

Apparative Ausrüstung und Reagenzien:

ZEISS - Spektralphotometer PMQ 2 mit Doppelmonochromator MM II

KNO₂-Stammlösung:

1,850 g KNO₂ (Merck p.a.) werden in Wasser gelöst, mit NaOH gegen Phenolphthalein schwach alkalisch gemacht, mit 1 ml Chloroform versetzt und auf 1000 ml aufgefüllt. 1 ml der Lösung enthält 1,000 mg NO₂⁻; bei dunkler, kühler Aufbewahrung ist die Lösung einige Monate stabil.

KNO₂-Arbeitslösung:

Eine Verdünnung der Stammlösung 1:10 ist bei Bedarf frisch anzusetzen; 1 ml enthält 100 µg NO₂⁻.

Farbreagenz:

1 g Sulfanilsäure und 50 g Natriumacetat werden in ca. 100 ml Wasser gelöst und unter Zugabe einer Lösung von 0,1 g α-Naphthylamin in 5 ml Essigsäure konz. mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt. Die Lösung soll kühl und dunkel aufbewahrt werden, andernfalls kann sie durch rasche Verfärbung bereits nach 1 - 2 Tagen unbrauchbar sein. Zur Aufbewahrung eignen sich Polyäthylenflaschen nicht, da sie sich rasch verfärben und so den Zustand der Lösung nicht erkennen lassen.

Essigsäure konz. (Merck p.a.).

Striplösung:

5 g Na_2CO_3 p.a. in 100 ml H_2O (ca. 0,5 M).

Arbeitsvorschrift:

Ein Aliquot der wäßrigen Probelösung, welches max. $30 \mu\text{g NO}_2^-$ und $1,5 \text{ mMol H}^+$ enthalten darf, wird in einen 25 ml-Meßkolben pipettiert und mit etwas Wasser verdünnt. 1 ml der Farbreagenz-lösung und 1 ml Essigsäure werden zugegeben und mit Wasser aufgefüllt. Nach 20 min wird die Lösung bei 522 nm gegen eine Blindlösung in 1 cm-Küvetten gemessen, bei Konzentrationen $<5 \mu\text{g/ml}$ in 2 cm-Küvetten; Mindestextinktion 0,05. Zur Bestimmung in organischen Lösungen werden 1 ml Probelösung und 1 ml Striplösung in ein kleines Schraubdeckelglas pipettiert und etwa 3 min lang geschüttelt. Wenn die organische Lösung eine deutliche Färbung durch Uran- oder Plutoniumgehalt zeigt, ist sie vor dem Strippen mit TBP/Alkan zu verdünnen, da sich andernfalls in der wäßrigen Phase Ausfällungen bilden. Nach erfolgter Phasentrennung wird ein Aliquot der wäßrigen Phase weiter behandelt wie oben beschrieben.

3. Ergebnisse und Diskussion

Obwohl die Methode gut bekannt ist, waren uns keine Erfahrungen über ihre Anwendbarkeit für PUREX-Prozeßlösungen bekannt.

Wir überprüften zunächst die Lage des Absorptionsmaximums in Gegenwart von Uran. Wie Abb. 1 (S. 5) zeigt, wird es durch die Anwesenheit von 10 mg Uran neben $20 \mu\text{g NO}_2^-/25 \text{ ml}$ Meßlösung nicht beeinflusst.

Absorptionsmaximum des Azofarbstoffes
(Nitrit - Sulfanilsäure - α -Naphthylamin)

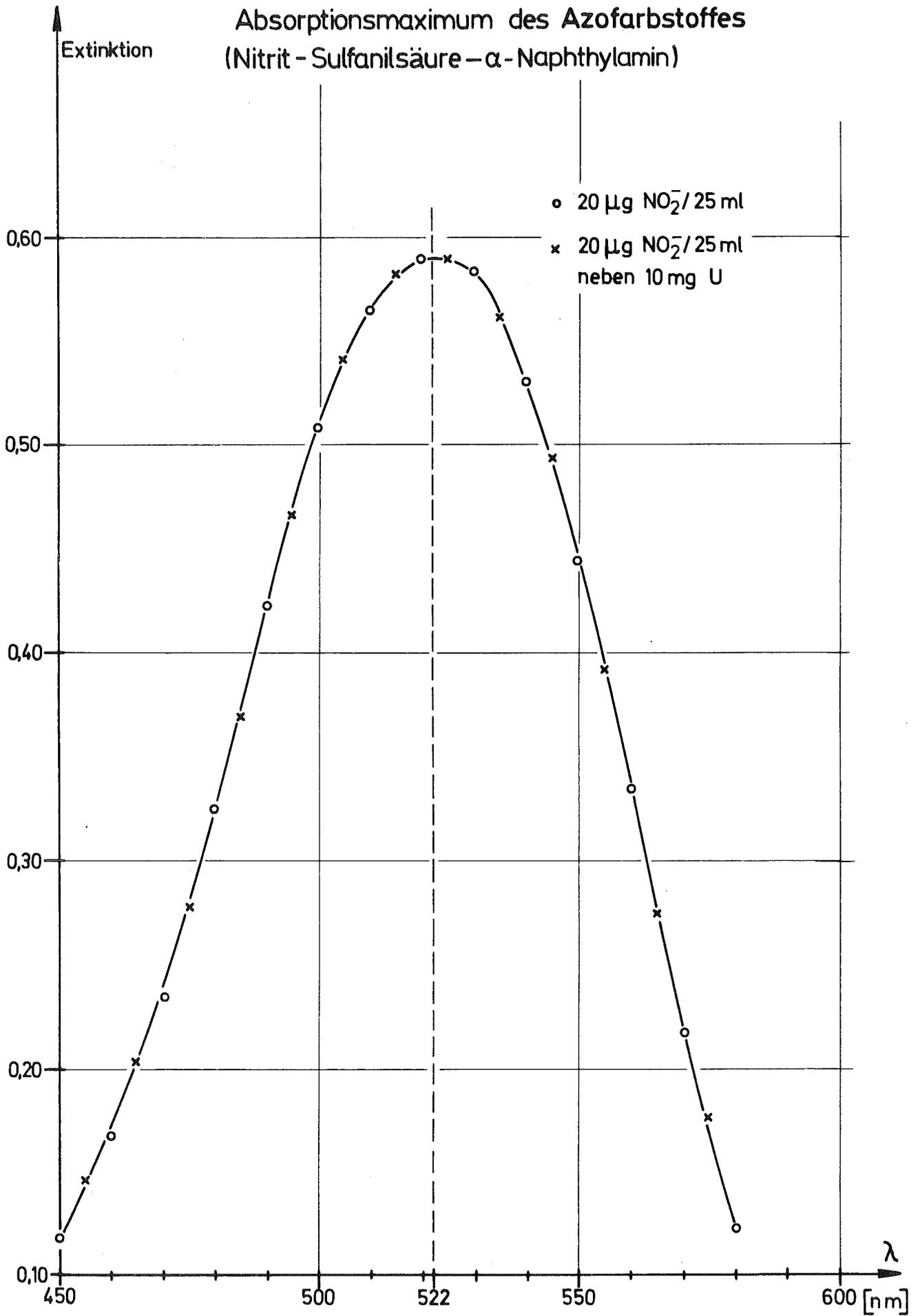


Abb. 1

Bestimmung von NO_2^- mit α -Naphthylamin

Messung bei 522 nm

$$\frac{\text{Extinktion}}{\text{Schichtdicke [cm]}} \cdot 32,8 = \mu\text{g NO}_2^- / 25 \text{ ml}$$

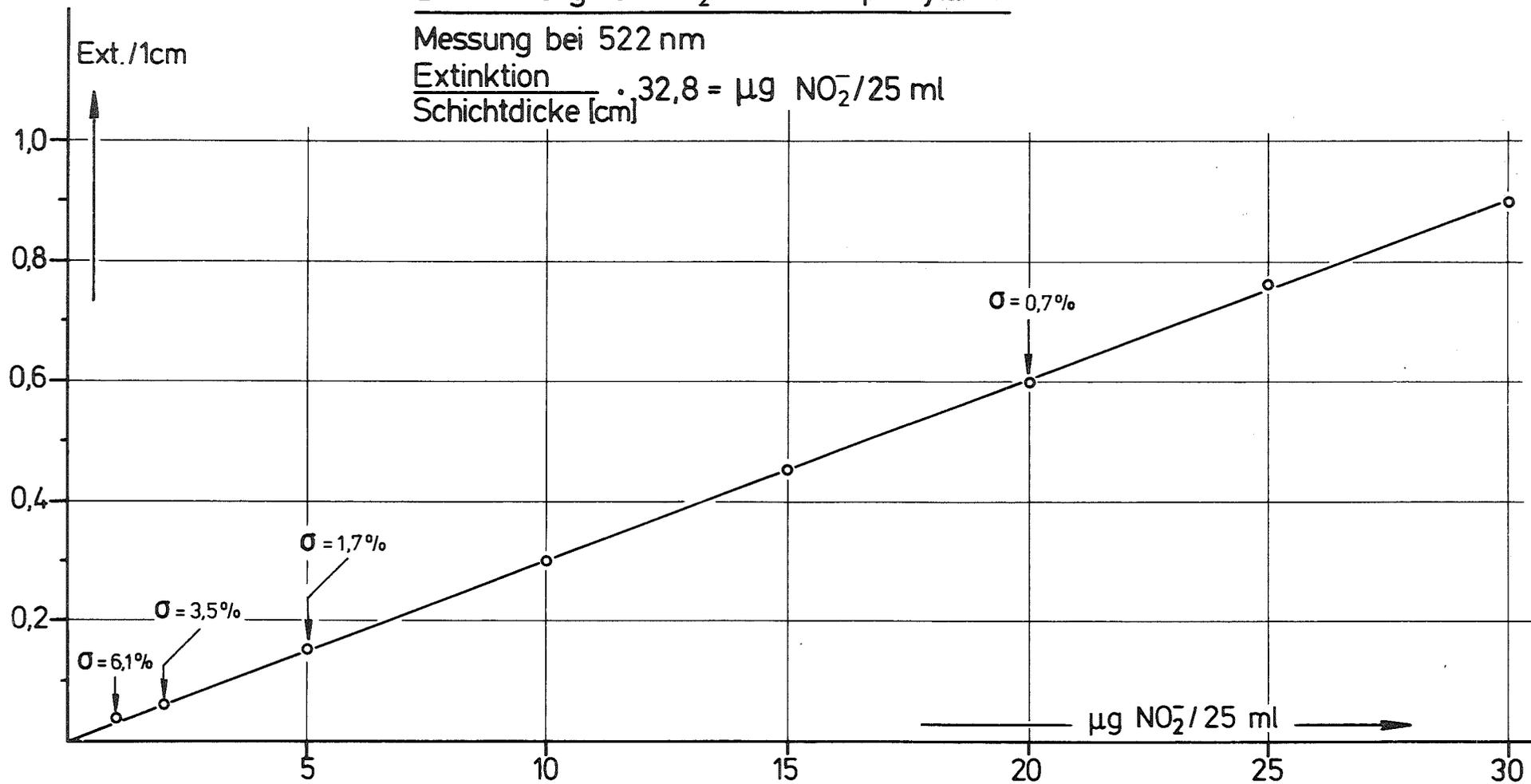


Abb. 2

Die in der Literatur unterschiedlich angegebenen Standzeiten bis zur Entwicklung des Färbungsmaximums prüften wir für 5 μg und 20 μg NO_2^- /25 ml und fanden, daß nach ca. 15 min etwa 98 - 99 % der vollen Extinktion erreicht werden; nach 20 min ist das Maximum erreicht und bleibt bis zu 60 min stabil. Längere Wartezeiten haben wir nicht überprüft.

Die Eichkurve verläuft geradlinig bis 30 μg NO_2^- /25 ml (Abb. 2, S. 7). Bei höheren Konzentrationen treten zuerst Trübungen, dann Ausflockungen auf. Bereits bei 40 μg NO_2^- ist ein deutlicher Knick in der Eichgeraden zu beobachten. Die Messungen wurden in 1 cm-Küvetten vorgenommen, bei < 5 μg NO_2^- /25 ml in 2 cm-Küvetten.

Die untere Bestimmungsgrenze errechnet sich aus der von uns festgesetzten Mindestextinktion von 0,05 bei Verwendung einer 2 cm-Küvette und Einsatz von 20 ml Probelösung zu $1 \cdot 10^{-6}$ Mol NO_2^- /Liter.

Die Standardabweichungen und Genauigkeit für verschiedene NO_2^- -Mengen in 25 ml sind in Tab. 1 angegeben.

| μg NO_2^- /25 ml | | Anz.d.Mess. | Standard- abweich. \pm % | Abweich. v. Soll % |
|--------------------------------------|-----------|-------------|----------------------------------|--------------------------|
| vorgel. | gefunden. | | | |
| 20,0 | 19,64 | 10 | 0,7 | - 1,8 |
| 5,0 | 5,22 | 10 | 1,7 | + 4,3 |
| 2,0 | 2,03 | 5 | 3,5 | + 1,4 |
| 1,0 | 1,08 | 5 | 6,5 | + 7,5 |

Tab. 1: Standardabweichungen und Richtigkeit

Von erheblichem Einfluß ist die in der Probelösung vorhandene freie Säure, da bereits vor der Analyse durch Nitritersetzung Verluste auftreten können.

Die Bildung des Azofarbstoffes aus Sulfanilsäure und α -Naphthylamin bei Gegenwart von Nitrit erfolgt nur in schwach saurer Lösung. Wir fanden, daß unter den gewählten Arbeitsbedingungen bei pH-Werten < 3 in der Meßlösung bereits zu niedrige Extinktionen gemessen werden. Um deshalb bei der vorgegebenen Pufferkapazität stets im optimalen pH-Bereich zu bleiben, wurde die maximal zulässige Säurekonzentration in der Meßlösung auf 1,5 mMol/25 ml festgesetzt. Die Anwendungsbreite der Analysenmethode wird dadurch nur unwesentlich eingeschränkt, gleichzeitig aber ergibt sich daraus der bei Gegenwart von Uran und/oder Plutonium sehr bedeutsame inhärente Vorteil, daß auf eine vorgeschaltete Neutralisation der Probelösung überhaupt verzichtet werden kann.

Die Anwesenheit von Uran(VI) kann bei extremen Konzentrationsverhältnissen die Nitritbestimmung ebenfalls beeinflussen. Molverhältnisse $\text{NO}_2 : \text{U} = 1 : 150$ ($20 \mu\text{g NO}_2^-$ neben 15 mg U(VI)) beeinträchtigen das Meßergebnis nicht. Bei größerem Uranüberschuß werden die gefundenen Werte zu niedrig (Tab. 2).

Bei jeder Messung $20 \mu\text{g NO}_2^-$ eingesetzt.

| mg U(VI) | Molverh. $\text{NO}_2 : \text{U}$ | Anz.d.Mess. | Standardabw. $\pm \%$ | Abw.v. Soll $\%$ |
|----------|--------------------------------------|-------------|--------------------------|---------------------|
| 5 | 1 : 50 | 10 | 1,4 | + 1,3 |
| 10 | 1 : 100 | 10 | 1,4 | + 0,5 |
| 15 | 1 : 150 | 10 | 1,9 | - 1,1 |
| 20 | 1 : 200 | 10 | 3,6 | - 5,5 |

Tab. 2: NO_2^- in Gegenwart von Uran(VI)

Bei der Untersuchung des Einflusses von Plutonium(IV) stießen wir auf Schwierigkeiten, da alle unsere Pu-Lösungen entweder durch Radiolyse gebildetes NO_2^- enthielten oder mit Hydrazin stabilisiert waren. Schließlich verwendeten wir eine Plutonium-Lösung, die über einen Ionenaustauscher frisch gereinigt worden war. Sie enthielt am ersten Tag $10 \mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$, bereits am zweiten Tag hatte sich der Nitritgehalt auf $17 \mu\text{g/ml}$ erhöht; ihr Plutoniumgehalt betrug $3,65 \text{ mg/ml}$.

Für jede eingesetzte Pu-Menge wurde zunächst der Blindwert bestimmt und einer zweiten Probe eine definierte Menge NO_2^- zugesetzt (Tab. 3). Aufgrund dieser Ergebnisse haben wir ein Molverhältnis $\text{NO}_2^- : \text{Pu} = 1:80$ ($20 \mu\text{g NO}_2^-$ neben 8 mg Pu(IV)) als Bestimmungsgrenze abgeschätzt.

| mg Pu | Blindwert | | Blindwert + $20 \mu\text{g NO}_2^-$ | | |
|---------------|-----------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| | Ext. | $\mu\text{g NO}_2^-$ | Ext. | $\Delta\text{Ext.}$ | $\Delta\mu\text{g NO}_2^-$ |
| <u>1. Tag</u> | | | | | |
| 0,36 | 0,035 | 1,1 | 0,625 | 0,590 | 19,4 |
| 0,72 | 0,074 | 2,4 | 0,685 | 0,611 | 20,0 |
| 1,83 | 0,193 | 6,3 | 0,810 | 0,617 | 20,2 |
| 3,65 | 0,305 | 10,0 | 0,895 | 0,590 | 19,4 |
| 7,30 | 0,693 | 22,7 | 1,140 | 0,447 | 14,7 (Trübung) |
| <u>2. Tag</u> | | | | | |
| | | | | Blindwert + $10 \mu\text{g NO}_2^-$ | |
| 1,83 | 0,261 | 8,6 | 0,554 | 0,293 | 9,3 |
| 3,65 | 0,520 | 17,1 | 0,803 | 0,283 | 9,3 |
| 7,30 | 1,05 | 34,4 | 1,30 | 0,25 | 8,2 (Trübung) |

Tab. 3: NO_2^- in Gegenwart von Plutonium(IV)

Bei der Bestimmung von Nitrit in organischen Lösungen, i.allg. 20 oder 30% TBP/Alkan, muß das Nitrition vor der Analyse in eine wäßrige Phase reextrahiert werden. Gourisse und Gautier (4) fällen durch Strippen mit 2 M NaOH Uran quantitativ aus und

bestimmen NO_2^- in der nunmehr uranfreien Lösung. Wir wollten Ausfällungen und Filtrationen vermeiden und verwendeten deshalb zum Strippen 0,5 M Na_2CO_3 .

Wir stellten zunächst eine organische Nitritlösung her durch Extraktion einer definierten Menge NO_2^- in 30 % TBP/Alkan (mit 1 M HNO_3 äquilibriert). Der NO_2^- -Gehalt der organischen Phase wurde über den in der wäßrigen Phase verbliebenen Rest bestimmt. Die organische Phase wurde zweimal mit 0,5 M Na_2CO_3 -Lösung im Verhältnis 1:1 gestrippt und in den wäßrigen Phasen der NO_2^- -Gehalt bestimmt. Aus den Werten in Tab. 4 ist ersichtlich, daß bereits der erste Strip ~ 99 % Ausbeute ergibt, bezogen auf die in der organischen Phase enthaltene Menge.

| Eingesetzt 2000 μg NO_2^- | | |
|---|--------------------|--------------------|
| | Versuch 1 | Versuch 2 |
| Rest in der wäßrigen Phase | 66 μg | 70 μg |
| 1. Strip aus der org. Phase | 1930 " | 1958 " |
| 2. Strip aus der org. Phase | 16 " | 21 " |
| Gesamt: | 2012 μg | 2049 μg |

Tab. 4: Rückextraktion von NO_2^- aus TBP/Alkan 30 %-ig

Diese Bilanz ist jedoch nur bei sofort verarbeiteten organischen Nitritlösungen quantitativ, in Abhängigkeit von Säuregehalt und Standzeit treten Verluste von 20 - 30 % auf.

Wir danken Herrn R. Weiller für die exakte Ausführung der experimentellen Untersuchungen.

4. Literaturverzeichnis

1. P. Markl et al., "The Determination of Nitrous Acid in Purex Process Solutions", ETR 220, Nov. 1967
2. B.F. Rider, M.G. Mellon, "Colorimetric Determination of Nitrite", Anal.Chem. 18 (1946) 96-99
3. E. Sawicki et al., "Comparison of fifty-two Spectrophotometric Methods for the Determination of Nitrite", Talanta 10 (1963) 641
4. D. Gourisse, A. Gautier, "Comportement de l'acide nitreux dans les extractions par le phosphate de tributyl", J.inorg.nucl.Chem. 31 (1969) 839.