

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

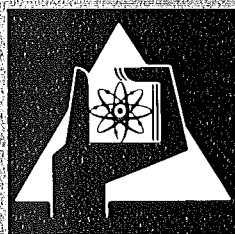
Mai 1977

KFK 2458

Institut für Radiochemie

**Bestimmung von Uran in Mineralen durch
instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
und Spektralphotometrie, zwei voneinander
unabhängige Methoden**

E. Mainka, H. Ruf, W. Coerdts, M. Friedrich, W. König



**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 2458

Institut für Radiochemie

Bestimmung von Uran in Mineralen durch instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse und Spektralphotometrie, zwei voneinander unabhängige Methoden

E. Mainka, H. Ruf, W. Coerdt, M. Friedrich, W. König

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Diverse Minerale werden mittels zweier voneinander unabhängiger analytischer Methoden auf ihre Urangehalte untersucht. Als rein instrumentelle Methode gelangt die Aktivierungsanalyse bei Bestrahlung mit epithermischen Neutronen sowie die hochauflösende Gammaskpektrometrie zur Anwendung. Als naßchemische Methode dient die konventionelle spektralphotometrische Analyse unter Verwendung von PAR und PADAP als farbentwickelnde Reagenzien. Nach eingehender Beschreibung der empfohlenen Arbeitsweisen folgt jeweils eine Betrachtung der mit den unterschiedlichen Methoden erreichbaren Reproduzierbarkeiten der Ergebnisse. Eine vergleichende Gegenüberstellung der auf verschiedene Weisen erhaltenen Resultate schließt sich an.

Determination of Uranium in Minerals by Instrumental Neutron Activation Analysis and Spectrophotometry, two independant methods.

Summary

Uranium contents in diverse minerals are determined by means of two independant analytical methods. As a purely instrumental method activation analysis using epithermal neutrons as well as high resolution gamma spectrometry is employed. As a wet chemical method conventional spectrophotometry using PAR and PADAP for colour development are taken into regard. After each detailed description of the recommended procedures a consideration of the attained reproducibilities follows. Furthermore a list of analytical results got by different manners is presented for comparison.

Bestimmung von Uran in Mineralen durch instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse und Spektralphotometrie, zwei voneinander unabhängige Methoden

Einführung

Im Rahmen der im Ressortabkommen zwischen dem BMFT und der Atomic Energy Organisation of Iran (AEOI) vereinbarten Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Kerntechnik sollten gewisse Minerale auf ihre Urangehalte untersucht werden. Die Heranziehung einer radiometrischen Methode zur Lösung der Aufgabe lag vor allem wegen ihrer vortrefflichen Selektivität, die sie aufweist, auf der Hand. Hierbei genoß die rein instrumentelle Analyse gegenüber einer naßchemischen Methode wegen des geringeren Arbeitsaufwandes selbstverständlich den Vorzug. Jedoch diente in diesem Zusammenhang auch die genauere Betrachtung eines bewährten chemischen Verfahrens als unabhängige Kontrollmethode dem Interesse des iranischen Center for Research and Application of Radioisotopes (CRAR), nicht zuletzt im Hinblick auf den von diesem Zentrum und der GfK angestrebten und nun vor seinem Abschluß stehenden Ausbildungsvertrag. Aus diesem Grunde werden im vorliegenden Report zerstörungsfreie Uranbestimmungen in Mineralen beschrieben, wie wir sie im hiesigen Laboratorium durchführen, und in Ergänzung dazu die Arbeitsgänge eines empfehlenswerten extraktionsphotometrischen, also konventionellen Verfahrens mit seinen vergleichbaren Ergebnissen danebengestellt.

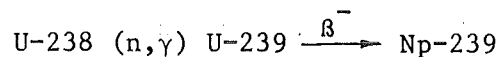
Als instrumentelle radiometrische Methode mit hinreichender Empfindlichkeit kommt zum einen die erstmals von Amiel (1) zur Bestimmung von Uran in Mineralen angewandte Messung der verzögerten Neutronen in Frage. Zum anderen die diese an Empfindlichkeit noch übertreffende (2) Aktivierung durch Resonanzneutronen, wobei sowohl die Messung des kurzlebigen U-239, als auch die des längerlebigen Tochternuklids Np-239 zur Wahl steht. So elegant die rasch durchführbare Amiel'sche Methode auch ist, sie läßt sich nur mit einem besonderen apparativen Aufwand, vor allem aber nur in unmittelbarer Nähe einer geeigneten Bestrahlungseinrichtung (thermische Säule eines Kernreaktors) verwenden. Nichtsdestoweniger ist im Rahmen der erwähnten Kooperation für einen späteren Zeitpunkt auch die Anwendung dieser Methode vorgesehen, mit welcher sich in unserem Institut bereits Aya Ramirez mit Erfolg befaßte (3). An dieser Stelle indes soll als instrumentelle Methode lediglich die der Aktivierung mit epithermischen Neu-

tronen beschrieben sein. In einem zweiten Teil wird ein extraktionsphotometrisches Verfahren detailliert beschrieben, mit dem sich bei Berücksichtigung gewisser Erfordernisse zuverlässige Uranbestimmungen an geologischen Proben und hier im besonderen die anstehenden Testanalysen auch auf herkömmliche Weise durchführen lassen. In einem Methodenvergleich werden die Ergebnisse nebeneinander gestellt.

Bestimmung des Urans durch Aktivierungsanalyse bei
Bestrahlung mit epithermischen Reaktorneutronen

H. Ruf, M. Friedrich

Uran läßt sich in den verschiedensten Stoffen neutronenaktivierungsanalytisch mit großer Empfindlichkeit erfassen, wenn man der Bestimmung die Kernreaktion



zugrundelegt. Die Bestrahlung mit thermischen Neutronen ist aber hierbei wegen des Auftretens hoher Spaltprodukt- und meist auch anderer Störaktivitäten nicht angebracht, da aufwendige chemische Trennoperationen dann nicht zu umgehen sind. Dagegen werden bei Bestrahlung mit ausschließlich epithermischen Neutronen die nur durch thermische Neutronen bedingten Aktivierungen, also die Spaltung der U-235-Kerne, sowie zahlreiche n, γ -Prozesse praktisch vollständig oder größtenteils unterdrückt. Die n, γ -Aktivierung des U-238 und somit die Empfindlichkeit der darauf beruhenden Uranbestimmungsmethode erleiden jedoch dabei kaum Einbuße, da dieses Nuklid im Energiebereich epithermischer Neutronen hohe Neutronenresonanzen aufweist. Drei besonders markante Resonanzen mit maximalen Einfangsquerschnitten von 7000, 5600 und 980 barn befinden sich bei 6,6, 21,5 bzw. 37,3 eV (4). In erster Linie tragen diese zu dem relativ hohen Resonanzintegral bei, welches für U-238 mit 267 barn angegeben wird (5). Im Vergleich dazu ist der Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen im selben Isotop mit 2,7 barn (6) klein. Für die neutronenaktivierungsanalytische Praxis bedeutet dies, daß sich durch Umhüllung der uranhaltigen Untersuchungsproben mit Kadmiumfolie, welche bekanntlich thermische Neutronen schon bei einer Dicke von 0,5 mm durch Absorption restlos ausfiltert, eine ungemeine Erhöhung der Selektivität in der Uranbestimmung erzielen läßt. In den allermeisten Fällen ermöglicht die Anwendung dieses Kniffes, vor allem in Verbindung mit der hochauflösenden Gammaskopie, Uranbestimmungen ohne jegliche chemische Bearbeitung der Proben. Gerade bei derartigen Untersuchungen an geologischem Material, in welchem häufig zahlreiche mit thermischen Neutronen aktivierbare Begleitelemente vorliegen, erweisen sich die Vorteile dieser bereits von Turkowsky und Stärk (7) vorgeschlagenen Methode als unschätzbar.

Da durch Zerfall des Aktivierungsproduktes U-239 das ebenfalls radioaktive Np-239 entsteht, können beide Aktivitäten gemessen werden. Die Messung des Np-239 ist aber wegen seiner größeren Halbwertszeit (2,355 d) und der energiereicheren Gammalinien (s. Tab. 1) vorzuziehen. Zwar wird im Falle des verhältnismäßig kurzlebigen ($T_{1/2}$: 23,5 Min), von verschiedenen Autoren (8,9) verwendeten U-239 eine genügend hohe Aktivität schon bei ungleich kürzeren Bestrahlungszeiten erreicht als im Falle des Np-239 (10). Doch steht zur Erfassung der ersteren Aktivität nur eine äußerst schwachenergetische Gammastrahlung zur Verfügung, was u.U. die Berücksichtigung von Selbstabsorptionseffekten notwendig macht. Mehr Sicherheit hinsichtlich der Selektivität bietet aber infolge der höheren Gamma-Energien das Np-239. Zudem gewährt die längere Halbwertszeit dieser Spezies ($T_{1/2}$: 2,35 d) einen größeren Spielraum in Bezug auf den Transport der bestrahlten Proben.

Außerdem hat die Erfahrung gezeigt, daß die wegen der größeren Halbwertszeit benötigte längere Bestrahlungsdauer i.a. nicht mehr als 24 h währen muß. Bei den am FR-2 herrschenden Neutronenflüssen kommt man bei den im Hinblick auf die Uranprospektion interessanten Mineralien jedenfalls sogar mit bedeutend kürzeren Expositionszeiten aus.

Daß wir zur Messung nicht das U-239 wählten, hat freilich noch einen ausschlaggebenden Grund. Da bei Auswertung dieses Nuklids eine Ausdehnung der Bestrahlungszeit über 30 Minuten hinaus keine nennenswerte Erhöhung der Empfindlichkeit mehr mit sich brächte, kämen nur relativ kurze Bestrahlungszeiten in Betracht. Bei solchen läßt sich das Ein- und Ausbringen der Bestrahlungsproben im FR-2 nur mittels der vorhandenen, fest installierten Rohrpostanlage, welche lediglich zur Core-Mitte mit dem höchsten Neutronenfluß führt, mit der gebotenen Einfachheit und Schnelligkeit abwickeln. Jedoch dürfen mit dieser zur Vermeidung einer Überhitzung, sowie eines Reaktorschnellschlusses nur begrenzte Kadmiummengen transportiert werden. Das hat zur Folge, daß das Nutzvolumen der zum Abfangen thermischer Neutronen in der Rohrpost gebräuchlichen kleinen Kadmiumkapseln zur unentbehrlichen gemeinsamen Bestrahlung mehrerer Proben (Standardvergleichsproben!) nicht ausreicht. Dieser Umstand läßt die Durchführung einer größeren Anzahl von Uranbestimmungen über das U-239 ohne Störung des Routinebetriebes nicht zu.

Für nicht zu kurzzeitige Bestrahlungen unter Kadmiumabschirmung eignen sich am FR-2 die Kanäle mit thermischen Neutronenflüssen von 3 bis 6×10^{13} n/cm²·s am besten. Die mit Kadmium (0,7 mm) ausgelegten, hier verwendeten

Bestrahlungskapseln sind mit ihren inneren Abmessungen von 60 mm Länge und 14 mm Durchmesser im Vergleich zu den Rohrpostkapseln bedeutend geräumiger.

Die Zweckmäßigkeit einer Bestrahlung in Kadmiummantelung ist gekennzeichnet durch das sogenannte Kadmiuverhältnis R_{Cd} , unter dem man das Verhältnis der ohne Kadmiumentfilter induzierten Aktivität (A) zu der mit Kadmiumentfilter induzierten (A_{Cd}) versteht:

$$R_{Cd} = \frac{A}{A_{Cd}} .$$

Im Einklang mit dem oben Dargelegten zeigt der kleine Wert von 1,24, den wir für das Kadmiuverhältnis des Urans in den zur Aktivierung benutzten Bestrahlungspositionen ermittelten, daß die n, γ -Aktivierung dieses Elementes vorwiegend durch nichtthermische Neutronen bewirkt wird. Aus dem Resonanzintegral $\sigma_{epith.}$ und der bei Bestrahlungsende vorliegenden Aktivität A (Zerfälle/s) errechnete sich mit Hilfe der Beziehung

$$\phi_{epith.} = \frac{A \cdot M}{\sigma_{epith.} \cdot \alpha \cdot m \cdot N_L \cdot (1 - e^{-\lambda t})} ,$$

in welcher

- M die Masse eines Grammatoms Uran (g),
- α die Isotopenhäufigkeit von U-238,
- m die bestrahlte Uranmenge (g),
- N_L die Loschmidt'sche Zahl,
- λ die Zerfallskonstante des Np-239 und
- t die Bestrahlungszeit (s)

bedeuten, der in den betreffenden Core-Positionen herrschende epithermische Neutronenfluß zu $1,48 \cdot 10^{12}$ n/cm²·s.

Experimentelles

Das zur Aktivierung vorgesehene pulverisierte geologische Material wird in Quarzampullen mit einem äußeren Durchmesser von 5 mm durch Zuschmelzen eingeschlossen. Bis zu 10 solcher ca. 30 mm langen Ampullen lassen sich

in einer mit Kadmium ausgekleideten Harwell-Kapsel für die Bestrahlung unterbringen. Die vorbereiteten Proben werden etwa 10 h lang in einer dem genannten Fluß entsprechenden Position bestrahlt und danach ca. 24 h lang zur Abkühlung stehen gelassen. Anschließend mißt man die Gamma-Aktivität der bestrahlten Proben an einem Ge(Li)-Detektor mit nachgeschaltetem Vielkanalanalysator. Zur Auswertung eignet sich die Intensität der Gamma-Linie bei 278 keV.

Als uranhaltiges Vergleichsmaterial verwendeten wir die standardisierten Minerale S2 und S3 der IAEA, welche im Falle der Untersuchung wesentlich weniger Uran enthaltender Minerale durch gründliches Vermischen mit SiO₂-Pulver (specpure) in einer Achat-Kugelmühle "verdünnt" wurden.

Zur Gewährleistung identischer geometrischer Meßanordnungen empfiehlt es sich, u.a. auf jeweils gleiche Füllhöhen in den Ampullen zu achten.

Da nicht wenige der untersuchten Gesteine Urangehalte von immerhin bis zu 1,5 % aufwiesen, waren oft Einwaagen von nur 20-30 mg Material ausreichend. Bei den darin vorkommenden Uranmengen spielen nach unseren Erfahrungen Neutronenselbstabschirmungseffekte noch keine erhebliche Rolle. Im Falle der weniger Uran führenden Gesteinsproben (U-Konzentrationen im Bereich von einigen Zehn ppm und darüber) gelangten Substanzmengen von ca. 100 mg zum Einsatz. Solche in jedem Fall verhältnismäßig kleine Vorlagen setzen allerdings einwandfreie Homogenisierungen voraus, wenn die Analysenergebnisse für das Ausgangsmaterial repräsentativ sein sollen.

Zum Zweck der Meßdatenauswertung bildeten wir nach bekannter Weise aus den beiderseits des betrachteten Gamma-Peaks erkennbaren Minima den Mittelwert, multiplizierten diesen mit der Zahl der Kanäle, über die sich der Peak erstreckte, und substrahierten den so erhaltenen spektralen Untergrund von dem vom Meßgerät selbsttätig berechneten Peakflächenintegral.

Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Analysenergebnisse

Der Feststellung, welche Reproduzierbarkeit den mittels der beschriebenen Methode erzielten Resultaten zukommt, widmeten wir eine Reihe von Bestimmungen bzw. Bestrahlungstests an verschiedenen mineralischen Uran-

proben. Außerdem stellten wir die an zwei Standard-Uranmineralien erhaltenen Analysenwerte denen andernorts durchgeführter Untersuchungen zum Vergleich gegenüber. Letzterem diene auch die Analyse zweier natriumreicher (14 % Na₂O) Standardreferenz-Glasproben des National Bureau of Standards (NBS), Washington (SRM 613 und SRM 615), welche im ppm-Bereich u.a. bekannte Uranbeimengungen enthalten. Weitere Vergleiche mit auf andere Weise gewonnenen Uranwerten ermöglicht die im letzten Abschnitt dieses Berichtes präsentierte Gegenüberstellung aktivierungsanalytisch und spektralphotometrisch gefundener Gehalte.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt, welche die prozentualen Abweichungen der gefundenen Einzelergebnisse von den zugehörigen Gruppenmittelwerten vorweist. Die aus der Gesamtheit aller beobachteten Abweichungen unter Berücksichtigung der Gruppen berechnete mittlere Standardabweichung beträgt $\sigma = \pm 7,12$ %. Wie die in Tabelle 2 gebotene Übersicht erkennen läßt, sind die Ungenauigkeiten der in den unteren (d.h. ppm-)Konzentrationsbereichen gefundenen Urangehalte durchschnittlich nicht sonderlich größer als bei den Proben mit wesentlich höheren Gehalten. In Ergänzung dieser Versuche wurden ferner einige Serien ("Gruppen") von jeweils mehreren Einwaagen identischen Probenmaterials bestrahlt und die daran gemessenen spezifischen Aktivitäten zur nochmaligen Prüfung der Reproduzierbarkeit miteinander verglichen. Hierbei gewonnene Daten zeigt Tabelle 3. Die aus diesen sich ergebende mittlere Standardabweichung von $\sigma = \pm 3,17$ % entspricht einer geringeren Streuung, weil in diesem Falle ausschließlich uranreicheres (infolge des günstigeren spektralen Peak-zu-Untergrundverhältnisses analytisch weniger problematisches) Material zur Betrachtung stand.

Mit nur 1,9 bzw. 1,2 % Abweichung von den offiziell angegebenen Urangehalten erbrachten die Analysen der IAEA-Standardminerale S2 und S4 relativ gute Annäherung an die Soll-Werte. Die an den SRM-Glasproben aufgetretene Np-239-Aktivität konnte infolge des (trotz Bestrahlung in Kadmium) stark vorherrschenden Na-24 erst nach einer Abklingzeit von 7 Tagen gemessen werden. Nichtsdestoweniger differieren die erhaltenen Durchschnittswerte von den Angaben des NBS um nicht mehr als 5,4 bzw. 3,4 %, woraus die Nützlichkeit der verhältnismäßig einfach handzuhabenden Bestimmungsmethode wiederum hervorgeht.

Wenn an die Genauigkeit der Uranbestimmung wesentlich höhere Ansprüche gestellt werden sollen, worauf jedoch im allgemeinen nur bei Analysen ausgesprochener Uranerze (also Uranmaterialien mit signifikant höheren Gehalten) Wert gelegt wird, wären klassische Arbeitsmethoden, die in jedem Fall erheblich aufwendiger sind, vorzuziehen. Aber zur raschen Erkennung der Urangelhalte mit meist hinreichenden Genauigkeiten, ohne die Erfordernis umständlicher Vorkehrungen eignet sich die Aktivierungsanalyse bei Bestrahlung mit epithermischen Reaktorneutronen bestens.

Tabelle 1: Die wichtigsten γ -Linien von U-239 und Np-239 mit den zugehörigen Häufigkeiten (nach Erdtmann und Soyka (11))

U-239		Np-239	
E_{γ} (keV)	Häufigkeit (%)	E_{γ} (keV)	Häufigkeit (%)
74,67	59,3	106,13	21,06
43,53	5,63	103,70	18,00
		277,60	12,10
		99,50	11,00
		228,19	9,50
		117,70	6,30

Tabelle 2: Zusammenstellung der Ergebnisse wiederholt durchgeführter aktivierungsanalytischer Uranbestimmungen an verschiedenen Mineral- und Glasproben

Nr.	Gefundene Uran-Gehalte in ppm						a	b	c
	1	2	3	4	5				
x) 1	3172	3081	3127	3414	3297	3218	3180	+1,19	
	e) -1,43	-4,26	-2,83	+6,09	+2,45				
xx) 2	253,3	261,8	244,0	251,9		252,7	257,5	-1,86	
	e) -1,63	+1,65	-5,23	-2,17					
3	1060	1013	976			1016			
	e) +4,31	-0,31	-4,00						
4	64,54	62,30	58,43			61,76			
	e) +4,51	+0,88	-5,39						
5	3,83	3,43	2,90			3,39			
	e) +13,0	+1,2	-14,3						
6	38,15	36,57	35,40			36,71			
	e) +3,9	-0,4	-3,5						
7	12,91	10,82				11,87			
	e) ±8,8								
y) 8	0,792	0,944				0,868	0,823	+5,47	
	e) ±8,7								
yy) 9	35,26	36,82				36,04	37,39	-3,61	
	e) ±2,16								
10	461	467				464			
	e) ±0,65								
11	1498	1503				1420			
	e) ±5,6								
12	259	209				234			
	e) ±10,5								
13	1309	1248				1279			
	e) ±2,4								
14	1752	1723				1737			
	e) ±0,8								
15	3975	3718				3847			
	e) ±3,3								

a : Mittelwert

b : andernorts festgestellter U-Gehalt in ppm

c : Abweichung des Mittelwertes (a) vom Fremdwert (b) in Prozent

e : Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert in Prozent

x : IAEA-Mineral S4

xx : IAEA-Mineral S2 mit SiO₂ etwa 10-fach verdünnt

y : SRM 615 (NBS)

yy : SRM 613 (NBS)

Tabelle 3: An 3 verschiedenen Mineralien mit jeweils mehreren Proben gemessene spezifische Np-239-Aktivitäten und Abweichungen von den zugehörigen Mittelwerten

Mineral	Nr.	Spezif. Aktivität Imp/1000 s·20 mg		Abweichung der Einzel- werte vom Mittelwert in %
		gemessen	Mittelwert	
A	1	29105	29060	+ 0,15
	2	29594		+ 1,84
	3	27931		- 3,88
	4	27903		- 3,98
	5	30767		+ 5,87
B	1	6857	6988	- 1,87
	2	7093		+ 1,50
	3	7027		+ 0,56
	4	7063		+ 1,07
	5	6899		- 1,27
C	1	10908	11014	- 0,96
	2	11521		+ 4,6
	3	10968		- 0,42
	4	10659		- 3,22

Spektralphotometrische Urankonzentrationsbestimmung in Erzen

E. Mainka, W. Coerdts und W. König

1. Einführung

Die Spektralphotometrische Uran-VI-Bestimmung im Bereich von 30 bis 5000 ppm wird bei der Erzanalyse am häufigsten mit Erfolg eingesetzt. Als Farbkomplexe werden Dibenzoylmethan (1), Thiocyanat (2) und Azo-Derivate (3) benutzt. Dibenzoylmethan und Thiocyanat haben eine relativ geringe molare Absorption. Deshalb hat man in den letzten Jahren nach empfindlichem und selektiven Azo-Farbstoffen für die Bestimmung von Uran gesucht. Vor allem Florence und seine Mitarbeiter (4) haben einen wesentlichen Beitrag auf diesem Gebiet geleistet.

Das von uns eingesetzte Verfahren soll anschließend detailliert beschrieben werden.

2. Prinzipielle Überlegungen zum Analysenverfahren

2.1. Bemerkungen zur Wahl des Aufschlusses

Uranminerale werden vorwiegend durch Abrauchen einer Salpetersäure-Flußsäure-Mischung im Teflonbecher aufgeschlossen (5). Verbleibende Rückstände zersetzt man mit Natriumcarbonat- oder Borsäure-Schmelzen (6).

In letzter Zeit ist auch ein schneller Aufschluß in einem geschlossenen Teflongefäß bei erhöhter Temperatur mit Flußsäure-Königswassermischung erfolgreich eingesetzt worden (7-9). Eventuell noch vorhandene Niederschläge schwerlöslicher Fluoride werden durch Zugabe von Borsäure in lösliche Fluorborate überführt.

Das Verfahren hat gegenüber den klassischen Methoden den Vorzug, daß in etwa 50 min bei 150°C die Zersetzung des Minerals vollständig ist, so daß ein beträchtlicher Zeitgewinn erzielt wird. Außerdem ist die Fremdionenzugabe auf ein Minimum beschränkt, was mit Schmelzen nicht zu erreichen ist.

2.2. Die Wahl des Extraktionsmittels

Verschiedene selektive organische Extraktionsmittel sind im Zusammenhang mit der Uranbestimmung erprobt worden. Eine gute Übersicht geben die von dem japanischen "Atomic-Energy Research Institut" herausgegebenen Reports: IAERI 1047 und IAERI 1062. Die in der Praxis am häufigsten eingesetzten Extraktionsmittel sind: Methylisobutylketon = MIBK; Tributylphosphat = TBP und Tri-n-octylphosphinoxid = TOPO (10-14).

Zur Wahl des Extraktionsmittels führten folgende Überlegungen:

- a) Die Bestimmung von Uran soll direkt in der organischen Phase möglich sein.
- b) Die Extraktion soll in einem relativ weiten pH-Bereich auszuführen sein.
- c) Das Extraktionsmittel soll weitgehend selektiv sein. Aussalzmittel sollten nicht benötigt werden.

Eine 0,1 m Tri-n-octylphosphinoxid-Lösung in Cyclohexan erfüllt diese Forderungen. Uran VI wird bei Säuregehalten zwischen 0,5 und 7 m quantitativ extrahiert. Das gilt sowohl für HCl als auch für HNO_3 (vgl. (13)).

2.3. Die Wahl der Farbreagentien

Die spektralphotometrische Uran-Analyse gehört zu den am weitesten verbreiteten Bestimmungsmethoden. In (14-5) sind die gebräuchlichsten Farbreagenzien zusammengestellt. Tabelle 4 ist diesem Beitrag entnommen.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß mit den Pyridylazo-Reagenzien steigende molare Extinktionen zu beobachten sind. Auch die Zahl der Elemente, die zu Interferenz-Effekten führen, nimmt ab, so daß der Einsatz dieser Farbstoffe auch die Nachweisempfindlichkeit steigert.

Bei unseren Arbeiten haben wir PAR und PADAP eingesetzt.

Tabelle 4: Farbreagenz für die spektrophotometrische Uran-VI-Bestimmung

Farbreagenz	pH	Wellenlänge λ_{\max} (μm)	Gemessen. Mol. Absorption	Interferenzen
Hydrogen peroxide	12,5	390	1,500	Cr,V,Co,Fe,Mo
Ammonium thiocyanate	3	375	3,850	V,Mo,Co,Cu,Ti
Dibenzoylmethan	7	415	20,000 (acetone)	Th,Ce,Cr,V,Mo,Zr
Arsenazo	7,5	595	22,900	Th,Al,V,S.E., PO_4^{3-}
Arsenazo III	4 to 6 M HCl, HClO_4 or HNO_3	646	45,000	Th,Zr,S.E.,Ti
Pyridylazo- naphthol (PAN)	9	560	23,000 (chlorobenzene)	Th,V, PO_4^{3-}
Pyridylazo- resorcinol (PAR)	8,0	530	38,700	V,Zr,Fe,Cr
Pyridylazo- diethylamino- phenol (PADAP)	8,2	564	66,000 (40% ethanol)	Cr,V, PO_4^{3-}
Bromopyridylazo- diethylamino- phenol* (bromo- PADAP)	7,6	578	74,000 (40% ethanol)	Cr,V, PO_4^{3-}

* im Handel z.Zt. noch erhältlich. Die Herstellung ist in (14) beschrieben.

2.4. Analysenvorschrift

2.4.1. Der Aufschluß

Bemerkungen

200 mg sorgfältig homogenisiertes Uranmineral werden eingewogen. Die Korngröße soll <200 mesh sein. Das Analysenmaterial wird in den Tefloneinsatz eines Säureaufschlußgefäßes überführt. Man gibt 1 ml Königswasser dazu und sorgt dafür,

Der Aufschluß ist mit größeren Mengen bis zu 1 g möglich. Die für den Aufschluß benötigten Reagenzien müssen entsprechend erhöht werden.

daß die Analysensubstanz gut von dieser Lösung befeuchtet wird. Dann gibt man 3.6 ml 40 %ige HF zu und verschraubt mit der Hand das Gefäß. Es wird nun in einen Trockenschrank gestellt. Der Aufschluß wird bei 150°C in 60 min durchgeführt. Danach wird das Aufschlußgefäß in einem Preßluftstrom auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Zersetzungsprodukt wird mit ~50 ml Wasser in einen Polyäthylenbecher überspült, in dem 1,3 g Borsäure eingewogen ist. Das Gefäß wird nun erhitzt, um die schwerlöslichen Fluoride in Borfluoride überzuführen. Nachdem so eine klare Lösung entstanden ist, wird abgekühlt. In einem Meßkolben wird auf 100 ml aufgefüllt. Die exakt aufgefüllte Lösung wird nun in einem Polyäthylengefäß für die Analyse aufbewahrt.

Da die HF durch Borsäure komplexiert ist, kann mit Glaskolben gearbeitet werden. Zum Aufbewahren nimmt man lieber Polyäthylengefäße.

2.4.2. Die Extraktion

Ein aliquoter Teil der Analysenlösung, der zwischen 1 und 300 µg Uran enthalten soll, (das Volumen soll nicht größer als 50 ml sein) wird in einen Schütteltrichter überführt. 7 ml 15 M HNO₃ werden dazu pipettiert. Durch Zugabe von H₂O wird auf ~60 ml aufgefüllt. Dazu gibt man 10 ml 2 %ige NaF-Lösung und 4 ml 5 %ige Ascorbinsäure und durchmischt kräftig. Zur Extraktion werden 5 ml 0,1 M TOPO zugefügt. Es muß nun intensiv geschüttelt werden, um einen quantitativen Aus-

Die Herstellung der einzelnen Lösungen wird im Anhang beschrieben.

tausch zu erreichen. Wir haben 10 min mit einem automatischen Laborschüttler gearbeitet. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase verworfen. Die organische Phase wird zur Analyse verwandt.

2.4.3. Die Farbkomplexbildung

2.4.3.1. PAR als Farbreagenz

Zu 2 ml organischer Phase werden 1 ml Komplexlösung in einem 25 ml Meßkolben zugesetzt. 4 ml PAR-Lösung und 1 ml pH-8-Puffer werden nacheinander zugegeben. Nach jeder Addition muß gut gemischt werden. Zur Farbentwicklung läßt man jetzt 10 min stehen.

Anschließend gibt man 16 ml Äthanol zu und füllt bis zur Marke mit H₂O auf.

Gemessen wird bei 530 nm gegen eine Blindlösung. Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist im Bereich von 0-8 µg/ml erfüllt.

2.4.3.2. PADAP^x als Farbreagenz

2 ml der organischen Phase die weniger als 150 µg Uran enthält, werden in ein 25 ml Meßkolben pipettiert. Dazu gibt man 1 ml Komplexlösung, 2 ml der PADAP-Lösung und 1 ml Triäthanolaminpuffer pH 8,75. Nach jeder einzelnen

Bei einem Mischungsverhältnis wäßriger zu organischer Phase von 10:1 bzw. 15:1 muß länger extrahiert werden als bei einem Verhältnis etwa 1:1.

Im Gegensatz zur Originalliteratur wird hier Uran extrahiert. Die Bestimmung erfolgt in der organischen Phase.

x PADAP ist bei EASTMANN zu erhalten. Eine eventuell notwendige Reinigung kann durch zweifache Rekrystallisation aus einer Benzol-Alkoholmischung 8:1 erfolgen.

2 ml der TOPO-Cyclohexanlösung sollen immer vorhanden sein, da darauf das gesamte Verfahren abgestimmt ist.

Im pH-Bereich 8,6-8,9 erhält man konstante Absorption. Bei Extraktionen

Zugabe muß sorgfältig gemischt werden. Außerdem ist die Reihenfolge von ausschlaggebender Bedeutung. Zur Farbentwicklung muß nun 10 min gewartet werden, bevor man 18 ml Äthanol unter Umschwenken zufügt. Zum Schluß wird mit Wasser aufgefüllt. Die Absorption wird bei 560 nm gegen eine Blindlösung gemessen.

ist die unterschiedliche Acidität der Proben unproblematisch, da 0,1 M TOPO eine konstante Säuremenge extrahiert.

Um Phasentrennung zu verhindern, müssen mindestens 18 ml Äthanol zugeführt werden, bei einem Endvolumen von 25 ml. Gibt man mehr Äthanol zu, sinkt die Molar-Absorption.

2.4.4. Genauigkeit der angewendeten Verfahren

2.4.4.1. Standardabweichung der Spektralphotometrie

Um die Standardabweichung der spektralphotometrischen Methode zu bestimmen, entnahmen wir nacheinander 10 Aliquote einer Uranlösung, die 143 ppm Uran enthielt und führten sowohl Extraktionen als auch spektralphotometrische Messungen aus. Als Farbreagenz ist PADAP benutzt worden. In Tabelle 5 sind die Daten zusammengestellt.

Tabelle 5:

Probe	U-Konzentration (ppm)	ppm U =
1	140	142.7 \pm 1,7 %
2	140	
3	142	
4	146	
5	142	
6	145	
7	144	
8	140	
9	146	
10	142	

2.4.4.2. Standardabweichung der zwei spektralphotometrischen Verfahren
a) PAR als Farbreagenz, b) PADAP als Farbreagenz. Als Analysenproben sind 10 Uranerzproben des AE01 benutzt worden. Die Daten sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6:

Probe	ppm U RAR-Methode	ppm U PADAP-Methode	Mittelwert (ppm)	Varianz (%)
NR 4	56	60	58	<u>+</u> 4,9
AA 15	<50	32	--	---
AA 16	120	110	115	<u>+</u> 6,1
AA 17	140	140	140	---
AB 19	54	50	52	<u>+</u> 5,4
A 2	76	66	71	<u>+</u> 10
180	<50	<20	--	---
AK 6	985	940	962,5	<u>+</u> 3,3
AH 34	<50	<20	--	---
AJ 46	100	95	97,5	<u>+</u> 3,6

Dieser Fehler entspricht etwa den Daten, die bei einem Interlaboratoriumsvergleich erzielt worden sind. Bei Proben mit einem U_3O_8 Gehalt von 300-400 ppm wurde eine relative Standardabweichung von ca. 4 % erhalten. Ein Methodenvergleich zwischen den Mittelwerten den spektralphotometrischen Methoden und der Aktivierungsanalyse wie sie im 1. Teil des Berichtes beschrieben wurde, zeigt die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Arbeitstechniken.

2.5. Herstellung der benötigten Reagenzlösungen

- 1) Tri-n-octylphosphinoxid-Lösung (TOPO)
19,3 g TOPO werden in 500 ml Cyclohexan gelöst. Das entspricht einer 0,1 M TOPO-Lösung
- 2) Komplex-Lösung
25 g 1,2-cyclohexalen-(1,2)dinitrilotetraessigsäure (Titriplex IV Merck) und 2,5 g Natriumfluorid und 65 g Sulfosalicylsäure werden in 500 ml gelöst. Mit NaOH stellt man den pH 8 ein und verdünnt anschließend auf einen Liter
- 3) Pufferlösung pH 8
149 g Triäthanolamin werden in 800 ml H₂O gelöst. Mit HCl wird pH 8 eingestellt und anschließend mit H₂O auf einen Liter aufgefüllt
- 4) PAR-Lösung
100 mg 4(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) werden in 100 ml Alkohol gelöst
- 5) PADAP-Lösung
50 mg 2, (2-Pyridylazo)-5-diethyl-aminophenol-Zink-Chlorid (PADAP) werden in 100 ml Alkohol gelöst
- 6) Die Komplexlösung für das PADAP-Verfahren wird wie unter 2) beschrieben hergestellt, nur wird mit NaOH auf pH 8,75 eingestellt. Das gleiche gilt für die Pufferlösung

Vergleich der mit beiden Methoden gefundenen Urangelhalte

Den getrennten Ausführungen über die zwei zur Diskussion gestellten analytischen Methoden folgte bereits jeweils eine Betrachtung der erzielbaren Reproduzierbarkeiten. Abschließend seien noch die auf grundverschiedene Weisen gewonnenen Analysenergebnisse einander gegenübergestellt. Tabelle 7 enthält von 13 uranhaltigen Mineralproben die Resultate, welche Aktivierungsanalyse mit Resonanzneutronen und Spektralphotometrie lieferten.

Tabelle 7: An verschiedenen Mineralen durch Aktivierungsanalyse und Spektralphotometrie festgestellte Urangelhalte

Nr.	Urangelhalte in ppm			Streuung in %
	gefunden durch NAA	gefunden durch Spektralphotometrie	Mittelwert	
A	3,4	<20	-	
B	11,9	<20	-	
C	36,7	32	34,4	$\pm 6,84$
D	51,2	71	61,1	$\pm 16,2$
E	57,8	58	57,9	$\pm 0,17$
F	61,8	52	56,9	$\pm 8,61$
G	85,3	97	91,2	$\pm 6,42$
H	104,0	115	109,5	$\pm 5,02$
I	106,0	110	108	$\pm 1,85$
K	142,9	140	141,5	$\pm 1,03$
L	160,6	168	164,3	$\pm 2,25$
M	464	460	462	$\pm 0,43$
N	1016	962	989	$\pm 2,73$

Die ebenfalls darin aufgeführten prozentualen Unterschiede zwischen den Resultaten der Parallelbestimmungen entsprechen einer mittleren Standardabweichung von den Mittelwerten von $\sigma = \pm 6,8 \%$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung, die auch Florence (28) bei der Beurteilung von Ergebnissen eines IAEA-Interlaboratoriumstests gefunden hat. Wie man sieht, nimmt die durchschnittliche Streuung erwartungsgemäß mit kleiner werdenden Urankonzentrationen zu. Aufgrund der der Aktivierungsanalyse eigenen größeren Empfindlichkeit läßt sich mit ihr zwar die mit der Spektralphotometrie

erreichbare Nachweisgrenze - vor allem bei Verlängerung der Bestrahlungszeit - noch wesentlich unterschreiten. Doch genügt die Leistungsfähigkeit des photometrischen Verfahrens für die Analyse von Mineralen mit relevanten Urangehalten vollauf.

Literatur

- 1) S. Amiel; Anal. Chem., 34, 1683 (1962)
- 2) C.S. Erasmus, J.I.W. Watterson; NIM -1749 (Nov. 1975)
- 3) O. Aya Ramirez (Privatmitteilung)
- 4) D.J. Hughes, R.B. Schwartz; BNL-325 (1958)
- 5) E. Steinnes; Anal. Chim. Acta 48, 13 (1969)
- 6) W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel; Nuklidkarte, 4. Aufl. (1974)
- 7) C. Turkowsky, H. Stärk; Z. Anal. Chem. 221, 205 (1966)
- 8) E. Steinnes, D. Brune; Talanta 16, (9) 1326 (1969)
- 9) L.T. Atalla, F.W. Lima; J. Radioanal. Chem. 20, 607 (1974)
- 10) H.G. Meyer; J. Radioanal. Chem. 7, 67 (1971)
- 11) G. Erdtmann, W. Soyka; Jül-1003-Ac (1973)
- 12) J.A.S. Adams und W.J. Maeck; Analyt. Chem. 26, 1635 (1954)
- 13) J. Clinch und J. Guy; Analyst 82, 800 (1957)
- 14) J.S. Fritz und M. Hohnson-Richard; Anal. Chim. Acta 20, 164 (1959)
- 15) T.M. Florence; AAEC/TM 552 5.1 (1970)
- 16) Florence et al.; AAEC/E 237 (1972)
- 17) E.B.T. Cook und A. Gercgthy; Nat. Inst. Metall South Africa Rep. N:M-1145 (1971)
- 18) B. Barnas; Anal. Chem. 39, 1210 (1967)
- 19) P. Pakalns; Anal. Chim. Acta 69, 211 (1974)
- 20) Mainka et al.; KFK 2295, 3-17 (1976)
- 21) W.J. Maeck et al.; Anal. Chem. 30, 1902 (1958)

- 22) Le Strange et al.; NBL-NYO-2042 (1954)
- 23) B.E. Paige et al.; Anal. Chem. 29, 1029 (1957)
- 24) Ch. Horton und White; Anal. Chem. 30, 1779 (1958)
- 25) Florence et al.; AAEC/TM 552 (1970)
- 26) T.M. Florence und Y. Farrer; Anal. Chem. 35, 1613 (1963)
- 27) K.L. Cheng; Anal. Chem. 30, 1027 (1958)
- 28) T.M. Florence und Y. Farrer; Anal. Chem. 42, 271 (1970)