

KfK 3843
November 1984

Erprobung des Lichtleiter-Laser- Photometers an Proben der Plutonium-Anlage PUTE

P. Groll, M. Persohn, J. Römer, B. Schuler
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3843
PWA 81/84

Erprobung des Lichtleiter-Laser-Photometers an Proben der

Plutonium-Anlage PUTE

P.Groll, M.Persohn, J.Römer, B.Schuler



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung:

Es wird die Erprobung eines Photometers beschrieben, dessen Lichtquelle ein Farbstofflaser ist. Die Ankopplung des Lasers und der Photodioden an die Meßküvette erfolgt mit Lichtleitern. Analysiert wurden Pu-Proben der Testanlage PUTE auf die Konzentration von U^{4+} , U^{6+} , Pu^{3+} , Pu^{4+} und Salpetersäure. Die Salpetersäurekonzentration wird durch Messung der Leitfähigkeit der Probe bestimmt. Parallel dazu wurden die Proben mit einem herkömmlichen Gitterspektralphotometer analysiert. Die Gesamtkonzentration von Uran und Plutonium wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der drei Bestimmungsmethoden zeigen für Plutonium und Säure gute Übereinstimmung; der Fehler ist im allgemeinen kleiner als 5g/l. Die Analyse des Uran zeigt größere Abweichungen. Die Ergebnisse sind ausführlich diskutiert.

Test of an optical fibre-laser-photometer with samples of the facility PUTE

Abstract:

The test of a photometer with a dye-laser as light-source is described. The light circuit between laser, optical cell and photodiodes uses optical fibre. The concentration of nitric acid has been analyzed by conductivity measurements. Pu-samples of the testing facility PUTE have been analyzed for their concentration of U^{4+} , U^{6+} , Pu^{3+} , Pu^{4+} and free nitric acid. In parallel the same samples have been analyzed by a grating-photometer. The concentration of total uranium and plutonium has been determined by x-ray-fluorescence. The concentration of free acid was analyzed acidimetric. The results of the three methods show excellent agreement for the concentration of plutonium and acid. The deviation is less than 5g/l. The results of the analysis of uranium deviates more. The results are discussed in detail.

I N H A L T

1. Einleitung	1
2. Beschreibung der Meßeinrichtung	3
3. Diskussion der Meßergebnisse	6
3.1. Kolonnenprofile	6
3.1.1. Profil vom 19.6.1984	6
3.1.2. Profil vom 20.6.1984	7
3.1.3. Profil vom 22.6.1984	7
3.1.4. Profil vom 26.6.1984	8
3.1.5. Profil vom 27.6.1984	9
3.2. Konzentrationsverläufe	9
3.3. Gesamtkonzentrationsverläufe	11
3.4. Zusammenfassender Vergleich der Meßergebnisse	12
4. Literatur	15
5. Abbildungen	16

1. EINLEITUNG:

=====

In den salpetersauren Prozeßlösungen, wie sie bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen benutzt werden, kann das Plutonium in den Oxidationsstufen III, IV und VI und das Uran in den Stufen IV und VI auftreten. Die Effektivität der Trennung von Uran und Plutonium ist sehr stark von der Einstellung ihrer Oxidationsstufen abhängig. Deshalb ist eine genaue Kenntnis der U- und Pu-Konzentrationen dieser verschiedenen Oxidationsstufen notwendig.

Mit Hilfe der Absorptionsspektren des Urans und Plutoniums im sichtbaren und nahen IR-Bereich ist die Möglichkeit einer Simultanbestimmung der interessierenden Oxidationsstufen gegeben (1). Für jede Oxidationsstufe kann eine Bande angegeben werden, bei welcher der Beitrag der anderen Oxidationsstufen gering ist. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind allerdings vom Säuregehalt der Lösung abhängig (2,3). Einzelheiten der Bestimmungsmethode haben Schmieder et al. untersucht (4).

Dieses Verfahren ist als Basis einer In-Line Methode geeignet. Allerdings bereitet der Anschluß eines konventionellen Photometers an die Rohrleitungen mit radioaktiver Prozeßlösung Schwierigkeiten. Daher wurde im IHCh ein Photometer entwickelt, bei dem die optischen Verbindungen zwischen Lichtquelle, Meßküvette und Photometer aus Lichtleitern bestehen. Um trotz der dämpfenden Eigenschaften der Lichtleiter auch über totale Lichtleiterlängen von mehr als 50 m messen zu können, wurde ein Farbstofflaser als Lichtquelle verwendet. Die genaue Beschreibung des Gerätes und der Versuchsergebnisse mit reinen Uran- und Plutoniumlösungen wird in einem separaten KfK-Bericht wiedergegeben, der in Vorbereitung ist.

Während der PUTE-Kampagne vom 14.6. - 27.6.1984 wurden von den Strömen BP, BPR-1 und BPR-2 sowie aus den Profilnahmestellen der B-Kolonne Proben genommen und diese mit dem Lichtleiter-Laser-Photometer und einer Leitfähigkeitsmeßzelle auf Säure, Pu-III, Pu-IV, U-IV und

U-VI analysiert. Parallel gezogene Proben wurden:

- durch den Bereich "Extraktion" des IHCh nach der bisher eingesetzten Methode mit Hilfe des Cary-Photometers auf die Konzentrationen von Pu-III, Pu-IV, U-IV und U-VI analysiert. Die zur Auswertung notwendigen Messungen der Säurekonzentrationen erfolgten im Bereich "Analytik" des IHCh durch Titration mit Natronlauge.
- durch den Bereich "Analytik" des IHCh mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse auf die Gesamtkonzentrationen von Pu und U analysiert.

Während des PUTE-Betriebes kam es vom 18.6. - 22.6.1984 zu einem Ausfall des Cary-Photometers. Ursprünglich war vorgesehen, daß die Messungen des Lichtleiter-Laser-Photometers parallel zur bisher verwendeten Analytik während der PUTE-Kampagne durchgeführt werden sollten. Ziel der Untersuchung war ein Vergleich der Analyseergebnisse dieses Instruments mit den "etablierten" Methoden an "echten" Prozeßlösungen durchzuführen. Da die Analyseergebnisse von Pu-III und Pu-IV des Lichtleiter-Laser-Photometers in der Zeit vom 14.6. bis 18.6. gut mit den Ergebnissen des Cary-Photometers übereinstimmten, übernahm das Lichtleiter-Laser-Photometer während der Ausfallzeit des Cary-Photometers dessen Funktion als Instrument der Betriebsanalytik.

2. BESCHREIBUNG DER MESSEINRICHTUNGEN:

Das Lasersystem besteht aus einem Farbstoff- und einem Stickstofflaser (Abb.53). Als Anregungsquelle des Farbstofflasers dient ein Stickstofflaser der Firma Lambda Physik. Seine technischen Daten sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt:

Stickstofflaser:		Farbstofflaser:	
Impulsleistung	1 MW	Bandbreite	0,02 nm
Impulsbreite	4 ns	Pulsleistung	100 kW
Impulsfolge	100 Hz	Pulslänge	4 ns
Wellenlänge	337 nm	Strahldurchmesser	0,6 mm
		Strahldivergenz	1,5 mrad

Tabelle 1: Technische Daten des Lasers

Im IHCh wurde ein Farbstofflaser entwickelt, bei dem Farbstoffküvetten mit beliebigen Keilfehlern eingesetzt werden können. Vor den verstellbaren rückwärtigen Spiegeln wurde je ein ebenfalls verstellbarer passender Interferenzfilter angebaut und so der Resonator gebildet.

Das Lichtleiterende ist justierbar in der Achse der Laserstrahlung vor der Austrittsöffnung des Farbstofflasers angebracht. Die Stirnfläche des Lichtleiters ist etwas außerhalb des Fokus der davor liegenden achromatischen Linse von 40 mm Brennweite befestigt.

Der angeschlossene Lichtleiter hat eine Länge von 30 m. Der Kern ist eine LWL-Quarzglasfaser von 200 μm Durchmesser. Angeschlossen ist ein sogenannter Viertorverzweiger. Dieses Element stammt aus der

Nachrichtentechnik und verzweigt das einkommende Licht im Verhältnis 1:1 auf zwei Ausgänge. Es wurde der Typ V 42253-L 204-810 von Fa. Siemens, Mannheim verwendet. Ein Viertorverzweiger besteht aus eingekitteten Lichtleitern, bei denen die Stirnflächen der zwei Ausgangsleiter der eines Eingangsleiters gegenüberstehen. Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß das Teilungsverhältnis modenunabhängig ist. Das heißt, geradlinig durch den Leiter laufendes Licht wird im selben Verhältnis geteilt wie Licht auf "Zick-Zack-Bahnen". Aus diesem Grund ist dieser Teiler wellenlängenunabhängig und auch Bewegungen der Lichtleiter sollten wenig Einfluß auf die Lichtaufspaltung haben. Da sich jedoch zeigte, daß das Teilungsverhältnis dieses Verzweigers temperaturabhängig ist, wurde dieses Bauteil auf 313K thermostatisiert. Bei dieser Temperatur ist auch bei erhöhter Raumtemperatur (wie z.B. im Sommer) eine Temperaturstabilisierung durch einfaches Aufheizen möglich.

Nach dem Strahlteiler geht ein kürzerer Lichtleiter von 5 m Länge durch die Boxenwand zur Durchflußküvette. Nach dieser wird das Licht wieder in einen 30 m langen Leiter eingekoppelt, verläßt die Box und läuft zurück zu einer Pin-Diode, die als Empfänger dient. Der andere Zweig des Teilers geht direkt über einen 30 m langen Leiter zu einer zweiten Diode, die den Referenzkanal darstellt.

Die eigentliche Meßzelle wird von einer optischen Durchflußküvette mit der Schichtdicke 1 cm und einer angeschlossenen Leitfähigkeitszelle gebildet. Für diese Experimente wurde eine Durchflußküvette der Fa. Hellma, Müllheim, Typ 130-QS aus Suprasilglas mit 1 cm Schichtdicke verwendet. Mit eingeklebten Edelstahlröhrchen mit einem Innendurchmesser von 1,5 mm wurde die Verbindung zur Leitfähigkeitsmeßzelle hergestellt. Das Volumen der Küvette war 3,3 ml. Die Leitfähigkeit wird mit einem Vierelektrodensystem Typ S 250066 mit einer Zellkonstante von 20 cm^{-1} der Firma Elektrofact, Dormagen gemessen. Die Elektroden bestehen aus reinen Platinringen, die hintereinander in einem Glasrohr eingeschmolzen sind. Das Meßvolumen beträgt ca. 3,0 ml. Aufgrund des Kompensationsstroms über die äußeren Elektroden wird selbst bei TBP-haltigen Säuren der Leitwert richtig bestimmt. Zur Messung der Leitfähigkeit wurde ein

Eltra-Field-Leitfähigkeits-Meßumformer Typ TB/49/01110 mit einem Meßbereich von 0 bis 800 mS/cm der Fa. Elektrofact, Dormagen verwendet. Durch Ansaugen wurde die photometrische Küvette und die Leitfähigkeitsmeßzelle mit Probe gefüllt. Nach Beendigung jeder Messung wurde gespült.

Im Automatikbetrieb wird das gesamte System von einem Mikroprozessor (Intel 8080) gesteuert. Der Rechner übernimmt dabei zu Beginn eines Meßzyklus den Meßwert der Leitfähigkeit und fährt dann den Farbstofflaser sequentiell vom niedrigsten bis zum höchsten Wellenlängenbereich. Er bestimmt jedesmal die Extinktionswerte und berechnet nach dem in (4) beschriebenen iterativen Verfahren die Säure- und Wertigkeitskonzentrationen. Die Meßwerte werden tabelliert ausgegeben und stehen gleichzeitig über einen Digitalanalogkonverter zum Anschluß an einen Linienschreiber bereit.

Die Proben wurden so verdünnt, daß die Transmission etwa 5-10% betrug. Bei der verwendeten Küvettschichtdicke heißt das, daß die maximale Konzentration von Pu-III 8-10 g/l und die von Pu-IV 4-5 g/l betrug.

Für die Vergleichsmessungen wurde ein Cary-Photometer, Typ 14 verwendet, bestückt mit einer 1 cm Küvette. Die Konzentration der Probe wurde auch hier durch Verdünnen auf die obengenannten Konzentrationen eingestellt.

Die Vergleichsmessungen der Säurekonzentrationen wurden potentiometrisch nach Zugabe eines $\text{NaF}/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Puffers bestimmt.

Für die Röntgenfluoreszenzmessungen wurde ein Mehrkanalröntgenspektrometer, Typ MRS 100, der Fa. Siemens eingesetzt. Die Konzentration von Uran und Plutonium wurde simultan bestimmt, wobei als interner Standard Thorium verwendet wurde.

3. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE:

In diesem Kapitel werden folgende Abkürzungen verwendet:

LLP	Lichtleiter-Laser-Photometer
CP	Cary-Photometer
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

3.1. Kolonnenprofile:

Während der Kampagne wurden 5 Profilmessungen der B-Kolonne K03 durchgeführt, deren Ergebnisse in den Abbildungen 1 bis 22 zusammengefaßt sind. Insgesamt wurden pro Profilmessung über die Kolonnenlänge verteilt 9 wäßrige Proben gezogen. In den Graphiken ist als 10. Meßstelle die Konzentration des BP-Stromes eingetragen.

3.1.1. Profil vom 19.6.1984:

Die Bestimmung der Säure mittels Leitfähigkeit (Abb.1) stimmt sehr gut mit der titrimetrischen Bestimmung überein. Die maximale Abweichung liegt bei 0,06 M/l.

Die Bestimmung der Konzentrationen der Uran- und Plutoniumwertigkeiten erfolgte wegen Ausfall des CP nur mit Hilfe des LLP. Daher ist auch kein Vergleich beider Methoden möglich (Abb.2 und 3). Die Gesamtkonzentrationen von Uran, die durch Addition der einzelnen Wertigkeitskonzentrationen erfolgte, ist in Abb.4 mit den Ergebnissen der RFA verglichen. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse des LLP generell zu hoch liegen, wobei der Beitrag des Analysenfehlers des U-VI dominiert. Die Abweichungen betragen bis zu 5,5 g/l.

Die mit Hilfe des LLP bestimmten Gesamtkonzentrationen von Plutonium stimmen, wie Abb.5 zeigt, sehr gut mit den Ergebnissen der Bestimmung mit der RFA überein. (Abweichung kleiner als 4 g/l).

3.1.2. Profil vom 20.6.1984:

Auch hier stimmen die Ergebnisse der Bestimmung der Säure mittels Leitfähigkeit (Abb.6) sehr gut mit der titrimetrischen Bestimmung überein. Die maximale Abweichung liegt bei 0,18 M/l.

Die Bestimmung der Konzentrationen der Uran- und Plutoniumwertigkeiten erfolgte wegen Ausfall des CP auch hier nur mit Hilfe des LLP. Daher ist auch in diesem Fall kein Vergleich dieser Messungen (Abb.7 und Abb.8) möglich. Die Gesamtkonzentrationen von Uran, die durch Addition der einzelnen Wertigkeitskonzentrationen erfolgte, sind in Abb.9 mit den Ergebnissen der RFA verglichen. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse des LLP geringfügig höher liegen, wobei die Abweichungen maximal 3 g/l betragen.

Die mit Hilfe des LLP und der RFA bestimmten Gesamtkonzentrationen von Plutonium stimmen, wie Abb.10 zeigt, sehr gut überein. Die Abweichung liegt maximal bei 3,5 g/l.

3.1.3. Profil vom 22.6.1984:

Bei den nun folgenden Profilen ist keine Konzentration der Säure mehr dargestellt.

In Abb.11 sind die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen mit Hilfe des LLP (U4-L bzw. U6-L) mit den Ergebnissen des CP (U4-C bzw. U6-C) verglichen. Es zeigt sich, daß die Konzentrationen von U-VI, die mit Hilfe des CP bestimmt wurden, wesentlich höher sind als die mit dem LLP bestimmten Werte (maximal 8 g/l). Die Konzentrationen von U-IV wurden mit dem CP nicht analysiert.

In Abb.13 sind die Analyseergebnisse des LLP, CP und der RFA von Gesamturan einander gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich, daß die Werte des CP generell zu hoch liegen. Die Abweichungen von LLP und RFA liegen maximal bei 2,6 g/l, wobei die Werte des LLP im allgemeinen zu

hoch sind.

Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen von Pu-IV und Pu-VI stimmen für LLP (Pu3L bzw. Pu4L) und CP (Pu3C bzw. Pu4C) gut überein (Abb.12). Die maximale Abweichung beträgt 3,5 bis 4 g/l. Der Verlauf der Gesamtkonzentrationen von Pu sind für LLP, CP und RFA in Abb.14 einander gegenübergestellt. Insgesamt sind die Konzentrationsverläufe übereinstimmend. Die maximale Abweichung beträgt 5 g/l bzw. 1 g/l.

3.1.4. Profil vom 26.6.1984:

In Abb.15 sind die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen von U-IV und U-VI mit Hilfe des LLP (U4-L bzw. U6-L) und die Ergebnisse des CP (U4-C bzw. U6-C) dargestellt. Auch bei diesem Profil zeigt sich, daß die Konzentrationen von U-VI, welche mit Hilfe des CP bestimmt wurden, höher sind als die mit dem LLP bestimmten Werte (maximal 5,3 g/l). Die Analysenergebnisse von U-IV des CP sind ebenfalls höher als die des LLP (maximale Abweichung 2,4 g/l).

sind die Gesamtkonzentrationen von LLP, CP und RFA einander gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich, daß die Werte des CP generell zu hoch liegen, während die Werte des LLP den Konzentrationsverlauf recht gut wiedergeben. Die maximale Abweichung des CP von den Werten der RFA liegt bei 7 g/l, der Unterschied von LLP und RFA beträgt maximal 3,5 g/l, wobei die Ergebnisse des LLP meist zu hoch sind.

Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung von Pu-IV und Pu-VI stimmen für LLP (Pu3L bzw. Pu4L) und CP (Pu3C bzw. Pu4C) auch für dieses Profil gut überein (Abb.16). Die maximale Abweichung beträgt 2,5 g/l. Der Verlauf der Gesamtkonzentrationen von Pu ist für LLP, CP und RFA in Abb.18 einander gegenübergestellt. Insgesamt sind die Konzentrationsverläufe übereinstimmend. Die maximale Abweichung beträgt 4 g/l bzw. 1,3 g/l.

3.1.5. Profil vom 27.6.1984:

In Abb.19 sind die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen des LLP (U4-L bzw. U6-L) mit den Ergebnissen des CP (U4-C bzw. U6-C) verglichen. Auch bei diesem Profil liegt die größte Abweichung der beiden Messungen bei U-VI. Sie beträgt maximal 9 g/l. Die U-IV-Werte stimmen gut überein (maximale Abweichung 1,5 g/l). Dabei sind die Werte des CP fast ausschließlich höher als die des LLP.

In Abb.21 sind die Gesamtkonzentrationen von LLP, CP und RFA einander gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich, daß die Werte des CP fast ausschließlich zu hoch liegen, während die Werte des LLP den Konzentrationsverlauf recht gut wiedergeben. Die maximale Abweichung des CP von den Werten der RFA liegt bei 7 g/l, der Unterschied von LLP und RFA beträgt maximal 2 g/l, wobei die Werte des LLP zu hoch sind.

Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen von Pu-IV und Pu-VI stimmen für LLP (Pu3L bzw. Pu4L) und CP (Pu3C bzw. Pu4C) auch für dieses Profil ausgezeichnet überein (Abb.20). Die maximale Abweichung beträgt 2 g/l. Der Verlauf der Gesamtkonzentrationen von Pu ist für LLP, CP und RFA in Abb.22 einander gegenübergestellt. Insgesamt ist der Verlauf der Konzentration übereinstimmend. Die maximale Abweichung beträgt 4 g/l bzw. 1,3 g/l.

3.2. Konzentrationsverläufe:

In den Abbildungen 23 bis 34 sind die Konzentrationsverläufe von Säure, U-VI, Pu-III und Pu-IV in den Strömen BP, BPR-1 und BPR-2 dargestellt. Dabei sind die Werte des LLP denen der RFA bzw. denen des CP gegenübergestellt. In den darauf folgenden Abbildungen 35 bis 40 sind die Werte von U-gesamt und Pu-gesamt von LLP, CP und RFA miteinander verglichen. Wenn einer dieser drei Werte stark von den beiden anderen Meßwerten abwich, wurde angenommen, daß dies ein Ausreißer ist und in den Abbildungen mit "Ausr" markiert. Da die Gesamtkonzentrationen, die mit LLP oder CP bestimmt wurden, aus den Konzentrationen der

Wertigkeit von U bzw. Pu berechnet wurde, müssen Ausreißer der LLP- oder CP-Werte auf Ausreißern einer der Wertigkeitskonzentrationen beruhen. Daher wurden die entsprechenden Werte der einzelnen Valenzkonzentrationen der Abb.23 bis 34 daraufhin geprüft, welcher der Werte Anlaß zu der starken Abweichung der Gesamtkonzentration gab. Dieser Meßwert wurde ebenfalls mit "Ausr" markiert.

Säure im BP: Die titrimetrisch bestimmten Säurekonzentrationen stimmen gut mit den mittels Leitfähigkeitsmessungen analysierten Konzentrationen überein. Die Ursache der Abweichung zwischen 18. und 20.6.1984 konnte nicht geklärt werden (Abb.23).

U-VI im BP: Wie schon bei den Profilen gefunden, sind die mit Hilfe des CP analysierten Konzentrationen im Mittel um etwa 5 g/l größer als die mit dem LLP gefundenen Konzentrationen (Abb.24).

Pu-III im BP: Die mit Hilfe des CP gemessenen Konzentrationen von Pu-III stimmen gut mit den mit dem LLP gemessenen Werten überein (Abb.25).

Pu-IV im BP: Die mit Hilfe des CP gemessenen Pu-IV-Konzentrationen stimmen gut mit den mit dem LLP gemessenen Werten überein. Die maximale Abweichung ist kleiner als 3 g/l. Beim CP wurde ein Ausreißer am 21.6. gefunden (Abb.26).

Säure im BPR-1: Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Werten sind die titrimetrischen Konzentrationen um etwa 0,2 M/l höher als die mittels Leitfähigkeitsmessung bestimmten Werte. Der Kurvenverlauf wird aber gut wiedergegeben (Abb.27).

U-VI im BPR-1: Wegen des Ausfalls des CP können nur 11 Werte verglichen werden, wovon einer als Ausreißer identifiziert wurde. Auch bei dieser Kurve ist

deutlich, daß die Werte des CP höher liegen als die des LLP (Abb.28).

Pu-III im BPR-1: Wegen des Ausfall des CP können nur 11 Werte verglichen werden; sie sind fast deckungsgleich (Abb.29).

Pu-IV im BPR-1: Mit Ausnahme der relativ großen Abweichung, die nicht geklärt werden konnte, stimmen die Meßergebnisse von LLP und CP gut überein (Abb.30).

Säure im BPR-2: Auch hier liegen die titrimetrischen Meßergebnisse 0,2 M/l höher als die mittels Leitfähigkeitsmessung bestimmten Werte. Die Ursache der relativ großen Abweichung am 25.6. konnte nicht gefunden werden (Abb.31).

U-VI im BPR-2: Die Werte des CP liegen auch hier höher als die des LLP. Die Ursache der Ausreißer um den 23.6. konnte nicht geklärt werden (Abb.32).

Pu-III im BPR-2: Hier ist die Übereinstimmung zwischen LLP und CP ausgezeichnet (Abb.33).

Pu-IV im BPR-2: Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen LLP und CP sehr gut. Wie schon beim U-VI konnte auch hier die Ursache für die Ausreißer um den 25.6 nicht geklärt werden (Abb.34).

3.3. Gesamtkonzentrationsverläufe:

In den Abbildungen 35 bis 40 sind die mit LLP, CP und RFA gemessenen Gesamtkonzentrationen von Uran und Plutonium in den einzelnen Prozeßströmen als zeitliche Verläufe dargestellt. Ausreißer sind wie schon unter 3.2. beschrieben markiert.

- U im BP: Die Meßwerte des LLP liegen durchschnittlich 2 g/l höher als die der RFA. Sie weisen aber eine wesentlich geringere Schwankung auf als die Ergebnisse des CP, die durchschnittlich um mehr als 6 g/l höher sind als die der RFA (Abb.35).
- U im BPR-1: Die Meßwerte des LLP liegen auch hier meist um mehr als 1 g/l höher als die Meßwerte der RFA. Die Meßergebnisse des CP sind wesentlich schlechter (Abb.36).
- U im BPR-2: Die Meßwerte von LLP und CP stimmen sehr gut überein, liegen allerdings auch höher als die der RFA. Die Ausreißer des LLP rühren von Ausreißern der U-VI-Messung her (Abb.37).
- Pu im BP: Der Verlauf der Gesamtkonzentration von Plutonium ist für die drei Methoden praktisch identisch (Abb.38).
- Pu im BPR-1: Auch hier stimmen die drei Kurven gut überein (Abb.39).
- Pu im BPR-2: Der Verlauf der Gesamtkonzentration von Plutonium ist für die drei Methoden praktisch identisch. Die Ausreißer des LLP stammen von Ausreißern der Messung von Pu-IV um den 25.6. (Abb.40).

3.4. Zusammenfassender Vergleich der Messergebnisse:

In den Abbildungen 41 bis 49 sind die Meßergebnisse von LLP und CP für die einzelnen Oxidationsstufen in den einzelnen Strömen miteinander verglichen. Auch hier sind Ausreißer markiert.

- U-VI im BP: In diesem Fall kann keine Relation zwischen den Meßwerten von CP und LLP gefunden werden. Es ist aber eindeutig zu sehen, daß die Messungen des CP generell höher liegen als die des LLP (Abb.41).

- U-VI im BPR-1: Auch hier sind die Meßwerte des CP generell höher als die des LLP (Abb.44)
- U-VI im BPR-2: Aus der Abb. 47 ist zu ersehen, daß über den Zusammenhang zwischen den Meßwerten von CP und LLP keine Aussage gemacht werden kann.
- Pu-III im BP: Aus der Abb.42 kann man sehen, daß der Zusammenhang zwischen den Meßwerten von CP und LLP sehr gut ist. Die Abweichung beider Meßergebnisse ist mit einer Sicherheit von 95% kleiner als 3g/l.
- Pu-III im BPR-1: Auch in diesem Strom stimmen die Meßergebnisse von LLP und CP gut miteinander überein. Die Abweichung der Messungen von LLP und CP ist kleiner als 4%. Der Meßfehler ist mit einer Sicherheit von mehr als 80% kleiner als 1g/l.
- Pu-III im BPR-2: Da die Meßwerte in diesem Strom meist nur unter 2 g/l betragen, kann hier keine Aussage über die Genauigkeit gemacht werden (Abb.48).
- Pu-IV im BP: Die Abweichung der Meßergebnisse zwischen CP und LLP ist mit einer Sicherheit von 90% kleiner als 2g/l. Generell streuen die Meßergebnisse stärker als bei Pu-III (Abb.43).
- Pu-IV im BPR-1: Die Abweichung der Messungen von LLP und CP ist kleiner als 5%. Bei diesen Messungen ist mit einer Sicherheit von 90% der Meßfehler kleiner als 3g/l (Abb. 46).
- Pu-IV im BPR-2: Die Abweichung der Meßergebnisse von LLP und CP ist mit einer Sicherheit von 90% kleiner als $\pm 1\%$. Die Abweichung der Meßergebnisse von LLP und CP ist mit einer Sicherheit von 90% kleiner als 5g/l (Abb.49).

In den Abbildungen 50 bis 52 sind alle Meßergebnisse zusammengefaßt. Die Meßergebnisse der Säurebestimmungen mit der potentiometrischen Methode stimmen gut mit den mit der Leitfähigkeitsmessung bestimmten Werte überein. Die Abweichung liegt unter 0,2 M/l (Abb.50). Die Meßergebnisse der Gesamturanbestimmung mittels LLP und CP sind generell höher als die mit der RFA, wobei die Meßwerte von LLP fast ausschließlich niedriger sind als die des CP (Abb. 51). Die Analysenwerte der Gesamtplutoniumbestimmung mittels LLP stimmen ausgezeichnet mit denen der RFA überein, Bei 85% der Messungen ist die Abweichung kleiner als 2.5g/l. Die Meßwerte des CP haben eine größere Schwankungsbreite (Abb.52).

4. LITERATUR:

1. R.E. Connick et al.
Spectrophotometric Studies of Plutonium in Aqueous Solution
The Transuranium Elements NNES IV-14B, 559
Mc. Graw-Hill Book Co, New York, 1949
2. V.B. Shevchenko, V.G. Timoshev, A.A. Volkova
Stability Constants of Nitrate Complexes of Trivalent Plutonium in
Aqueous and TBP Solutions
Sov. Journ. Atom. Energy (engl. Transl.) 6. (1960), 293
3. H.A.C. Mc Kay, J.L. Woodhead
A Spectrophotometric Study of the Nitrate Complexes of Uranium-IV
J. Chem. Soc. 142 (1964) , 717
4. H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld
Die Absorptionsspektren von Pu-III, Pu-IV, Pu-VI, U-IV und U-VI in
Salpetersäure und Tri-n-butylphosphat-n-Alkan Lösungen und ihre
Anwendung in der automatischen Prozeßkontrolle
KFK-Bericht 1306 (1970)

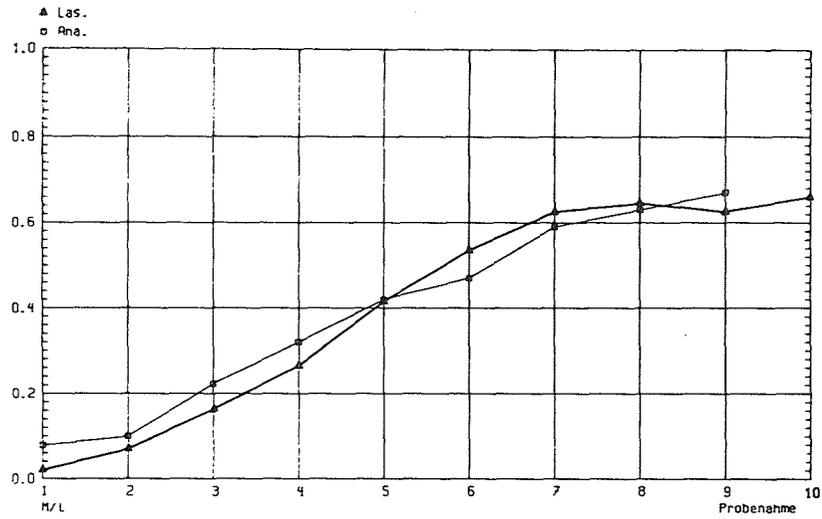


Abb.01 Kolonnenprofil Säure vom 19.6.1984

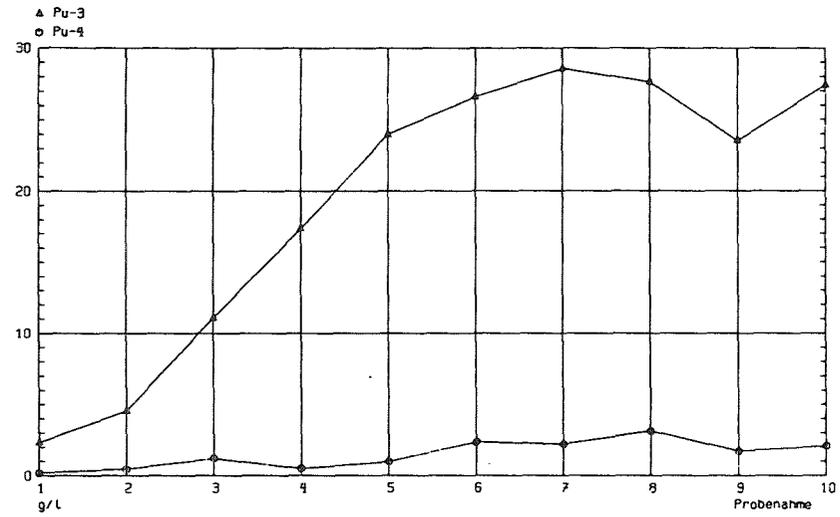


Abb.03 Kolonnenprofil Pu vom 19.6.1984

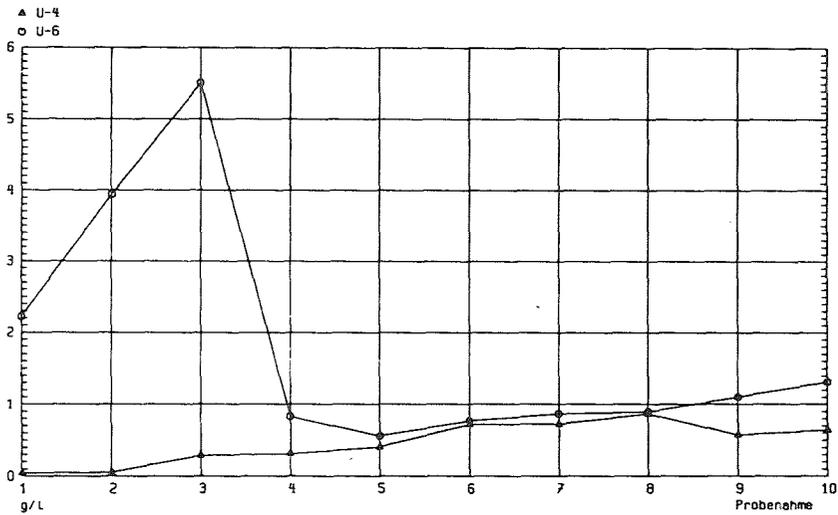


Abb.02 Kolonnenprofil U vom 19.6.1984

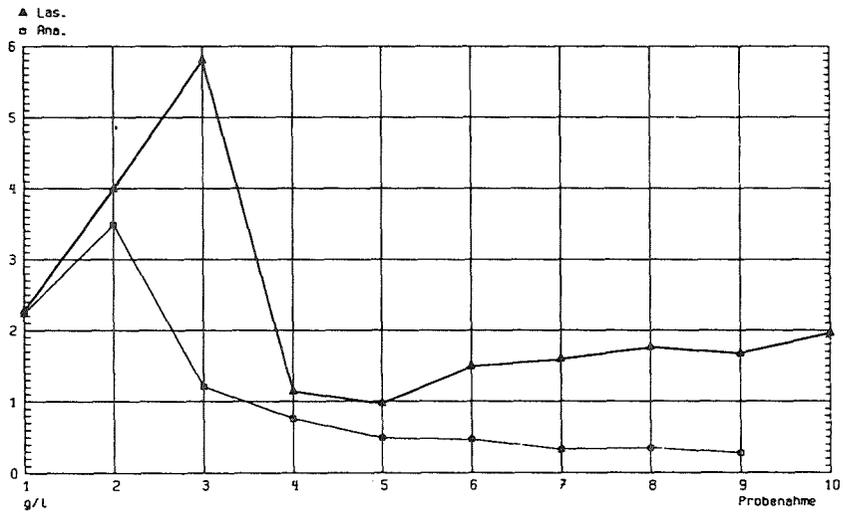


Abb.04 Kolonnenprofil U gesamt vom 19.6.1984

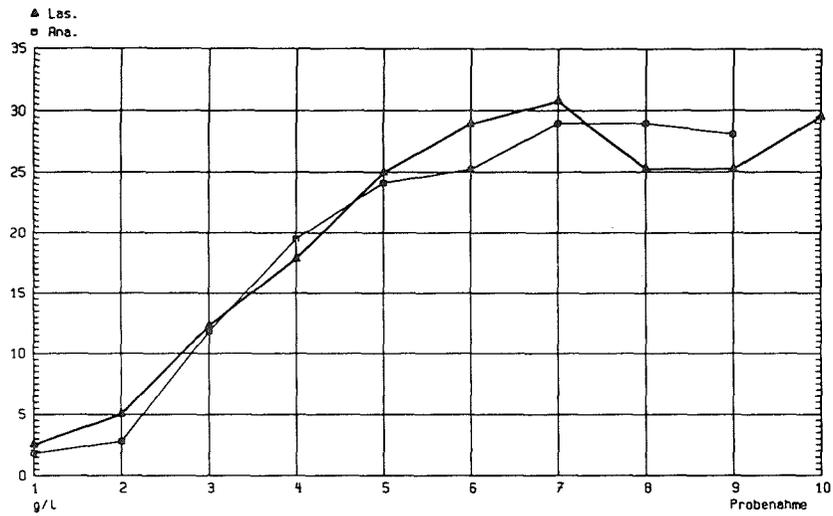


Abb.05 Kolonnenprofil Pu gesamt vom 19.6.1984

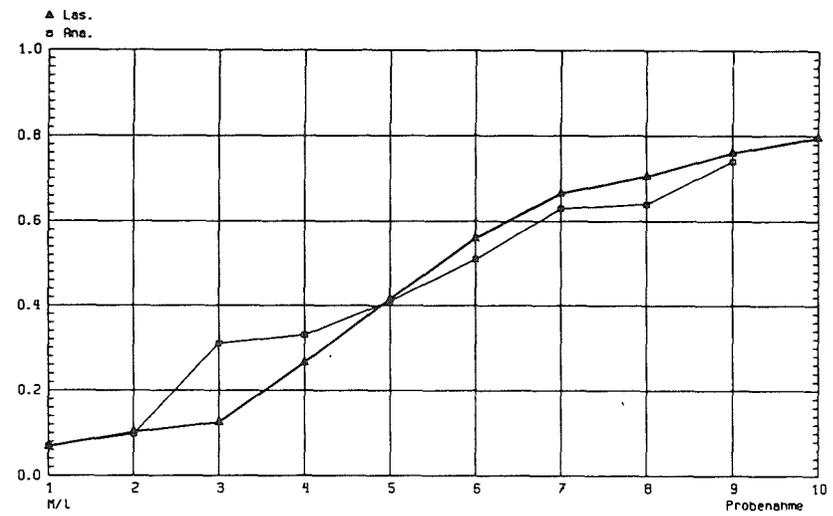


Abb.06 Kolonnenprofil Säure vom 20.6.1984

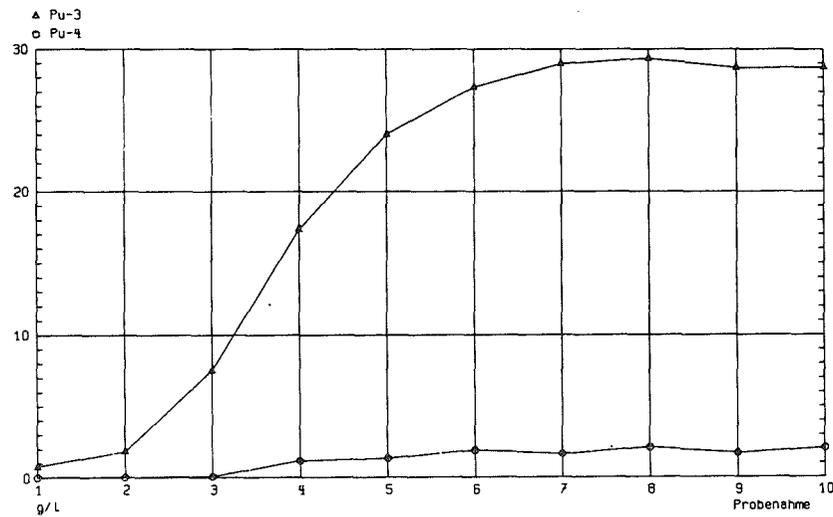


Abb.08 Kolonnenprofil Pu vom 20.6.1984

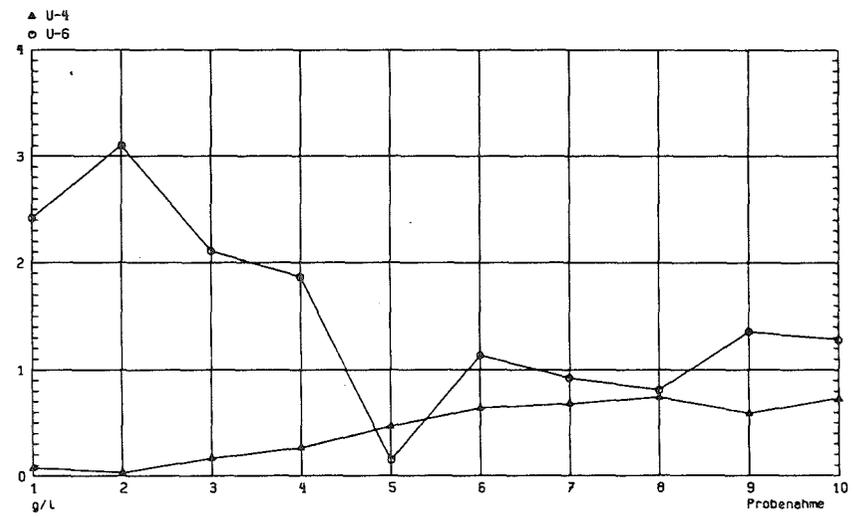


Abb.07 Kolonnenprofil U vom 20.6.1984

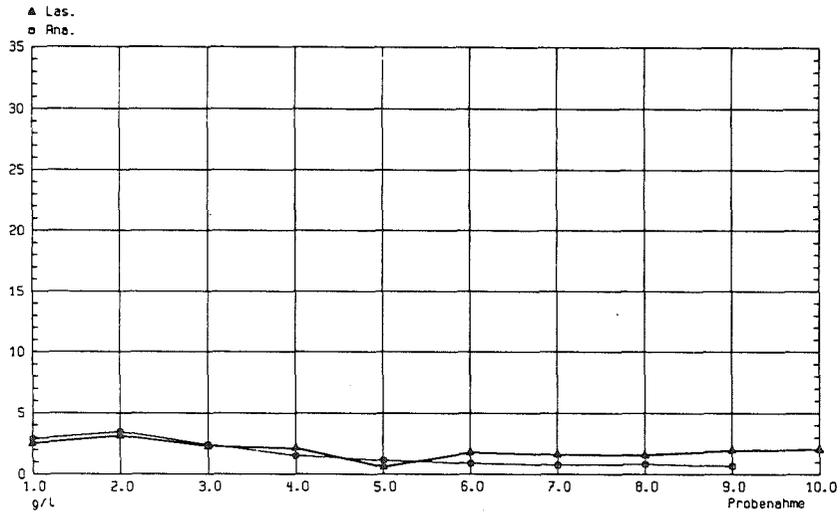


Abb.09 Kolonnenprofil U gesamt vom 20.6.1984

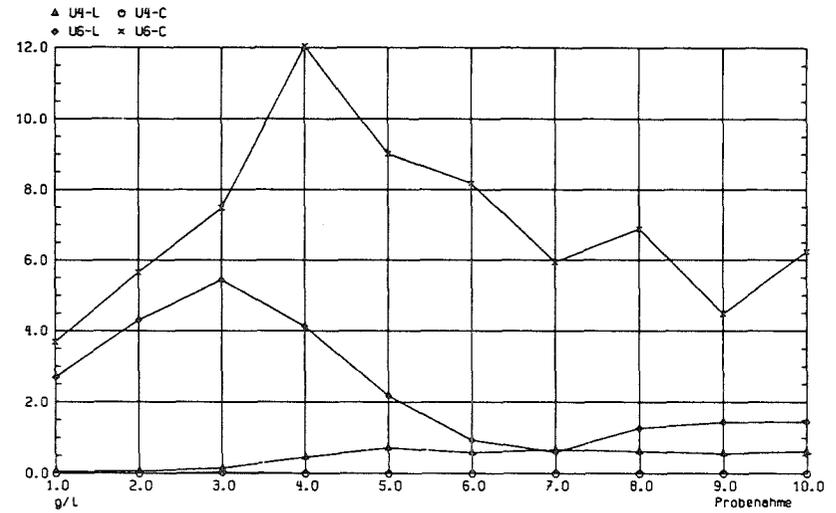


Abb.11 Kolonnenprofil U vom 22.6.1984

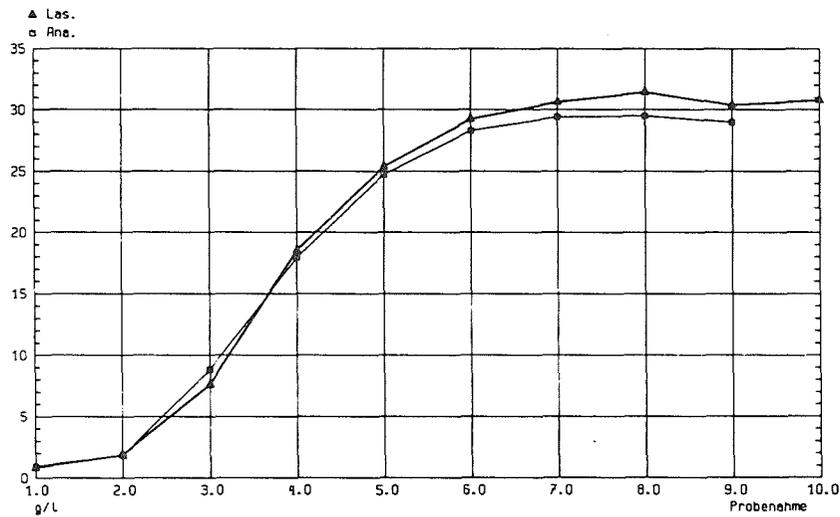


Abb.10 Kolonnenprofil Pu gesamt vom 20.6.1984

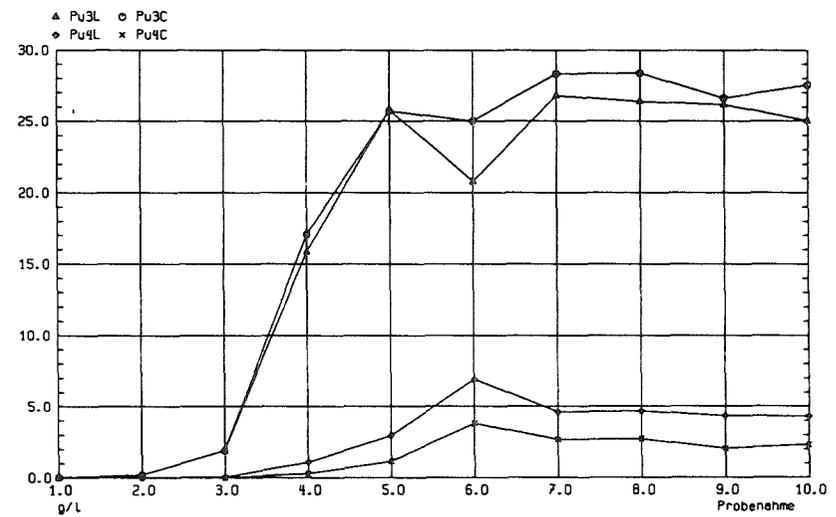


Abb.12 Kolonnenprofil Pu vom 22.6.1984

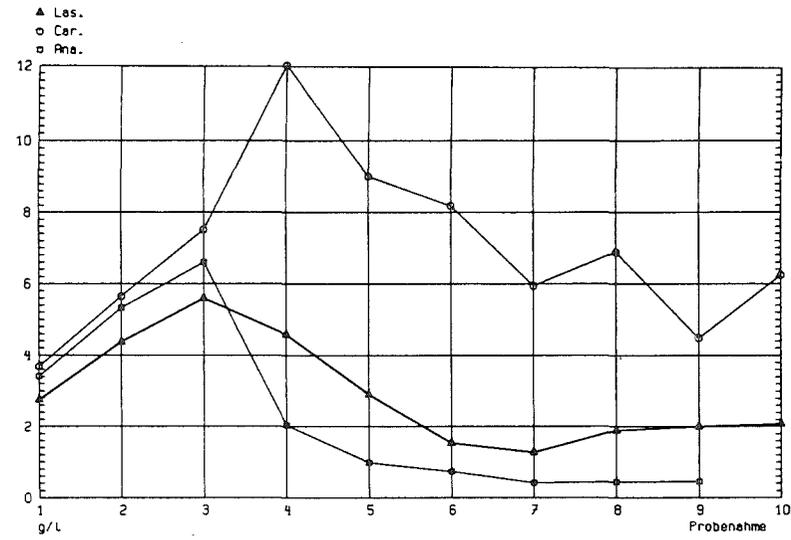


Abb.13 Kolonnenprofil U gesamt vom 22.6.1984

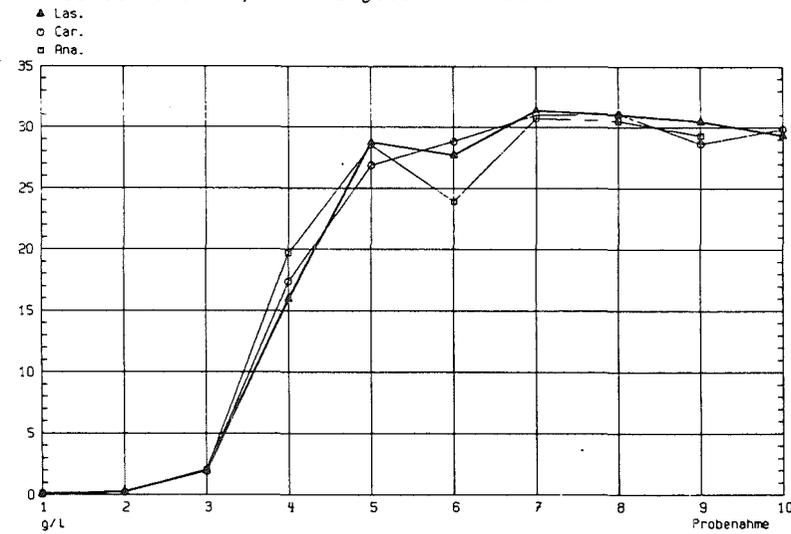


Abb.14 Kolonnenprofil Pu gesamt vom 22.6.1984

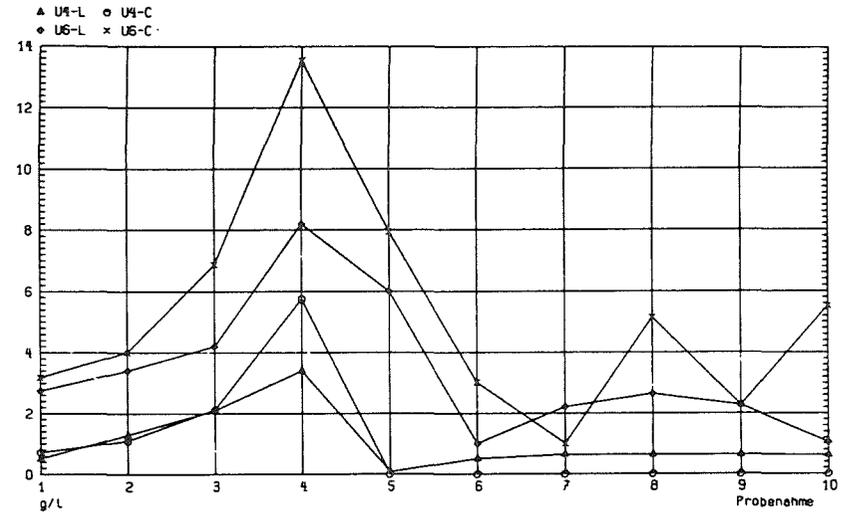


Abb.15 Kolonnenprofil U vom 26.6.1984

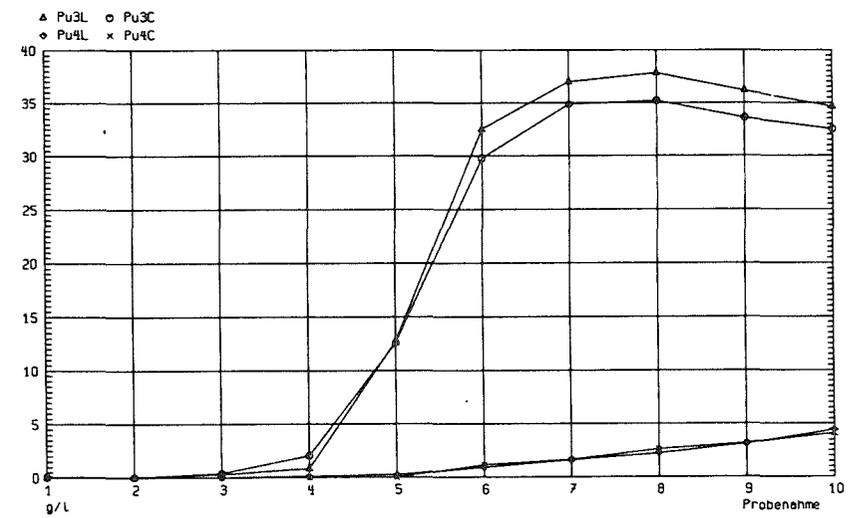


Abb.16 Kolonnenprofil Pu vom 26.6.1984

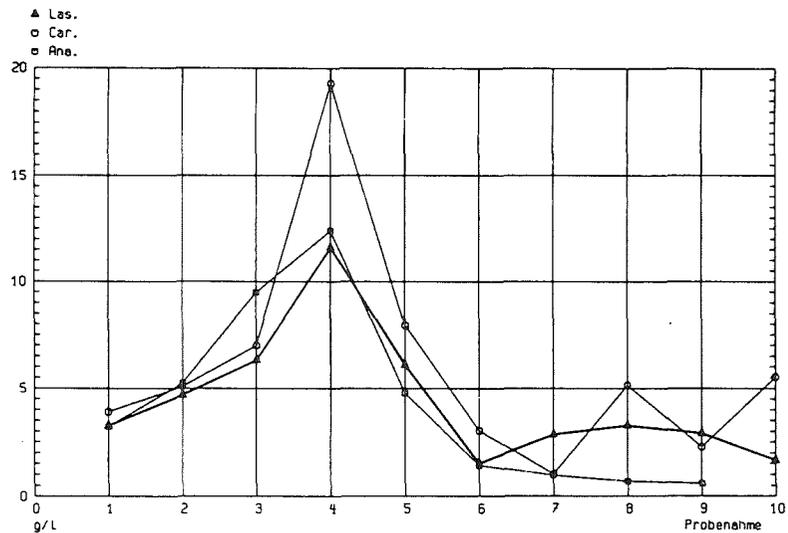


Abb. 17 Kolonnenprofil U gesamt vom 26.6.1984

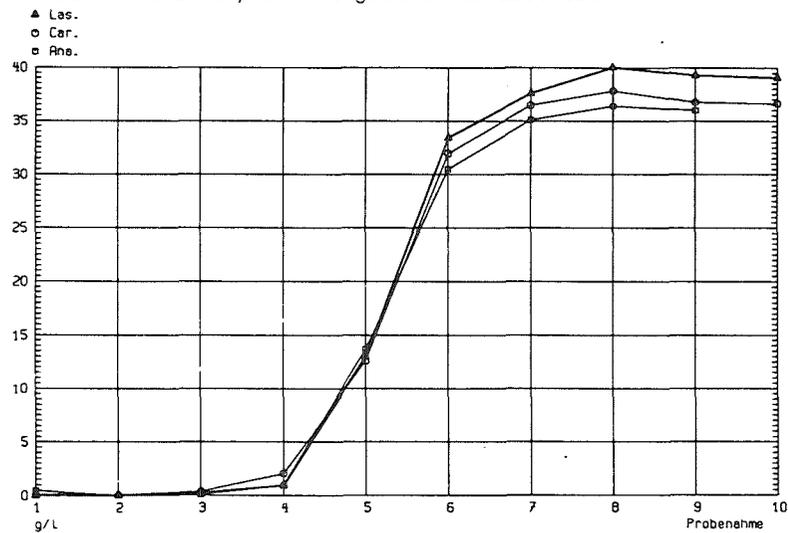


Abb. 18 Kolonnenprofil Pu gesamt vom 26.6.1984

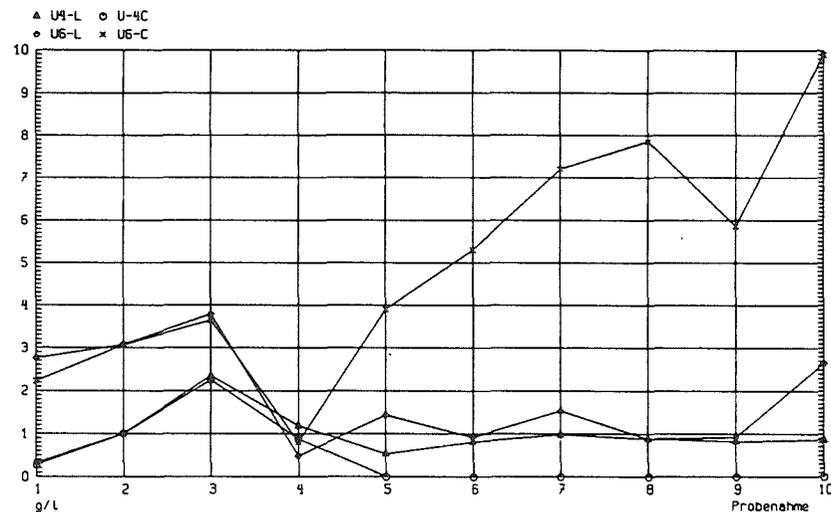


Abb. 19 Kolonnenprofil U vom 27.6.1984

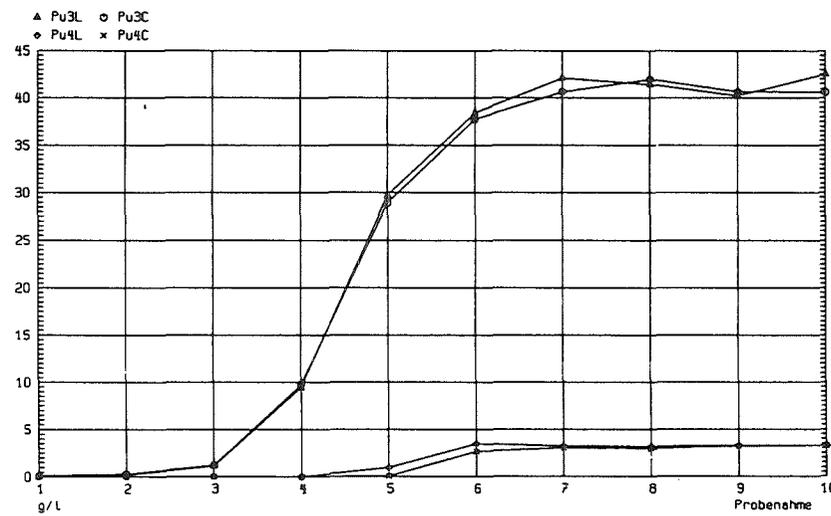


Abb. 20 Kolonnenprofil Pu vom 27.6.1984

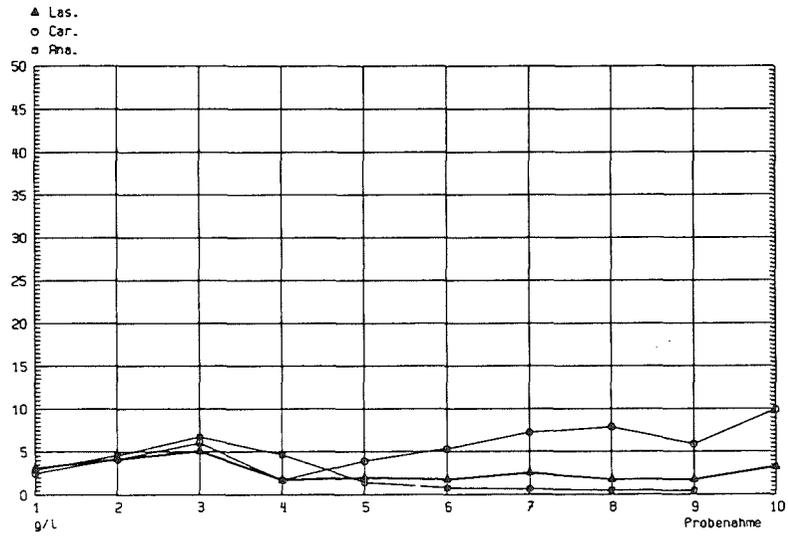


Abb.21 Kolonnenprofil U gesamt vom 27.6.1984

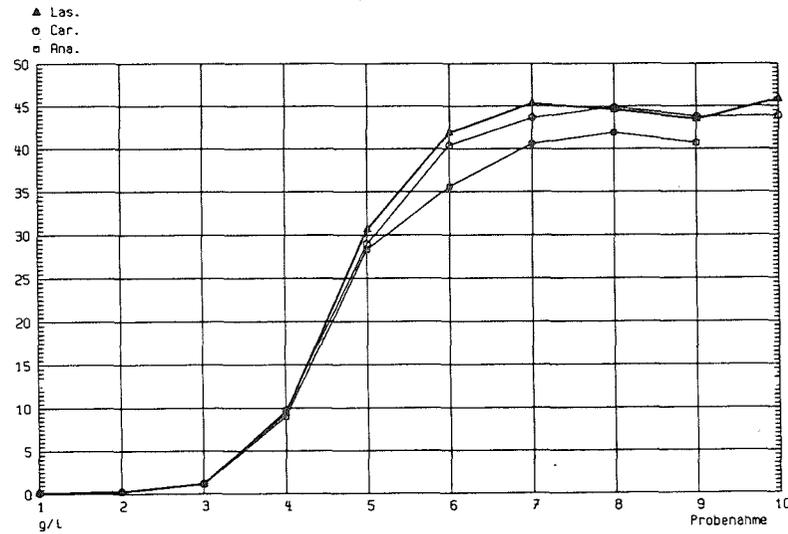


Abb.22 Kolonnenprofil Pu gesamt vom 27.6.1984

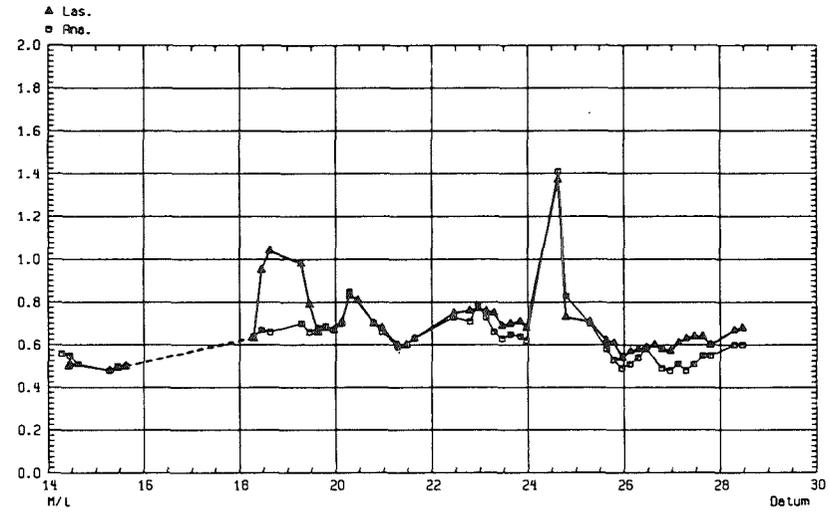


Abb.23 Zeitverlauf von Säure in BP der PUTE

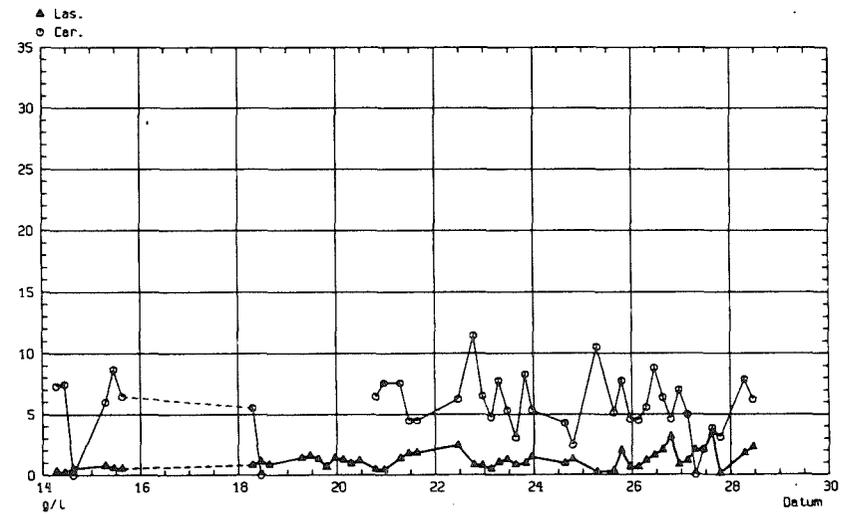


Abb.24 Zeitverlauf von U-6 in BP der PUTE

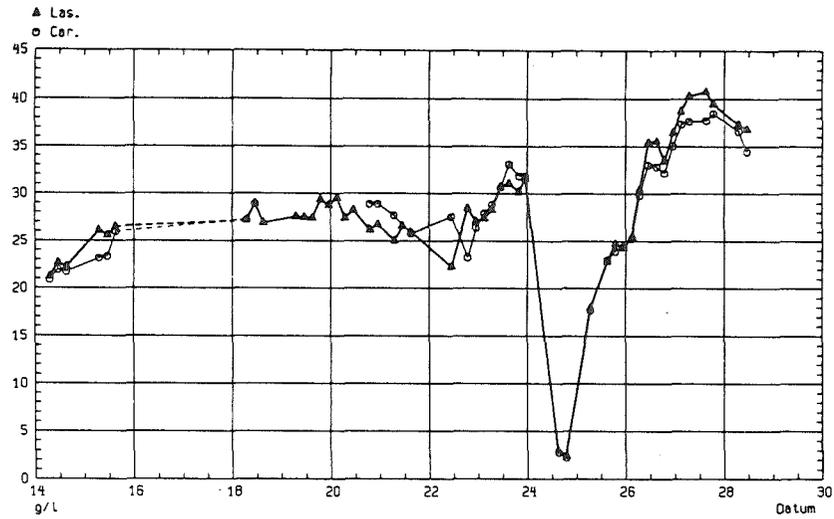


Abb.25 Zeitverlauf von Pu-3 in BP der PUTE

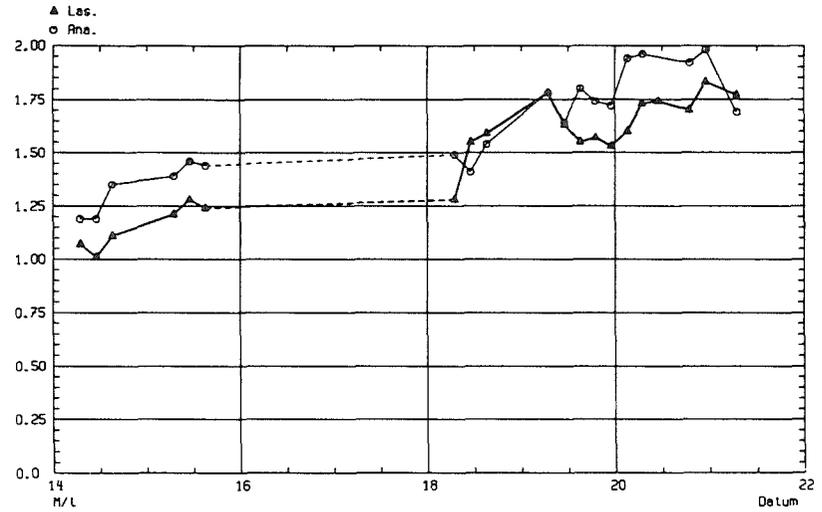


Abb.27 Zeitverlauf von Säure in BPR-1 der PUTE

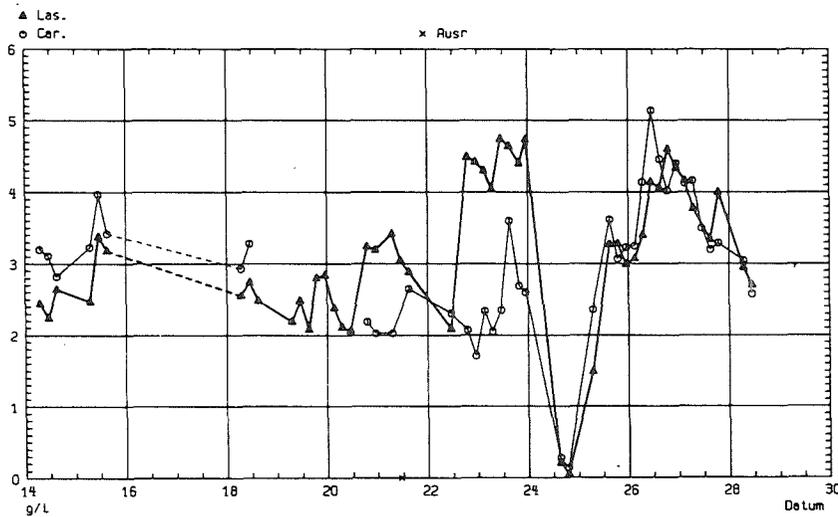


Abb.26 Zeitverlauf von Pu-4 in BP der PUTE

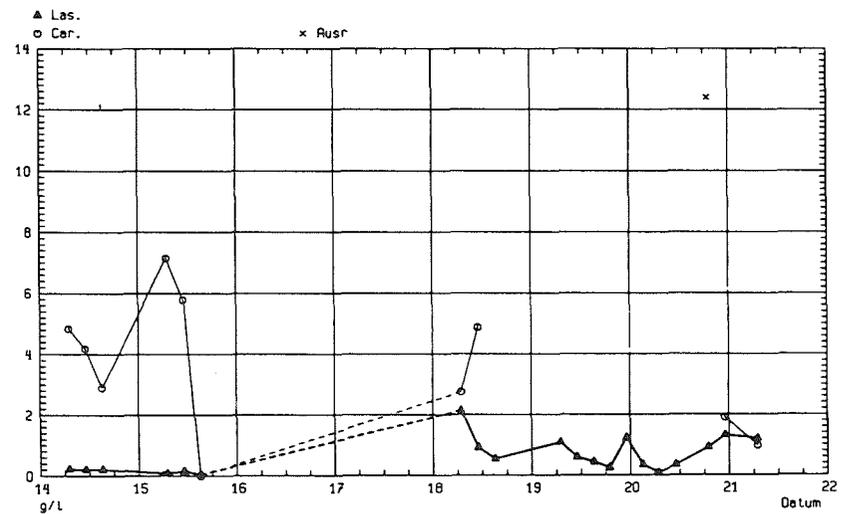


Abb.28 Zeitverlauf von U-6 in BPR-1 der PUTE

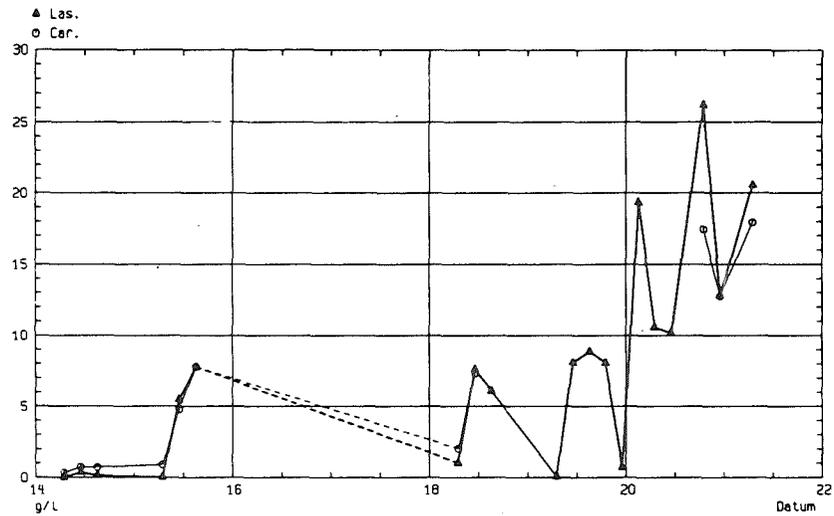


Abb.29 Zeitverlauf von Pu-3 in BPR-1 der PUTE

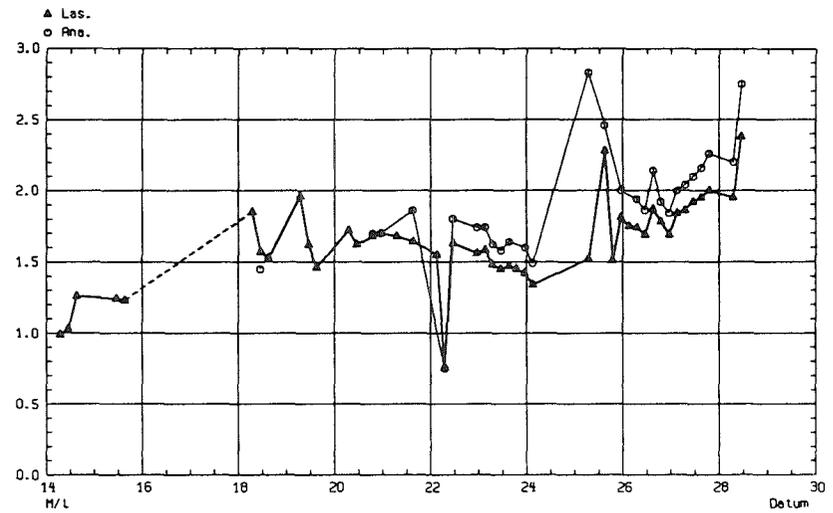


Abb.31 Zeitverlauf von Säure in BPR-2 der PUTE

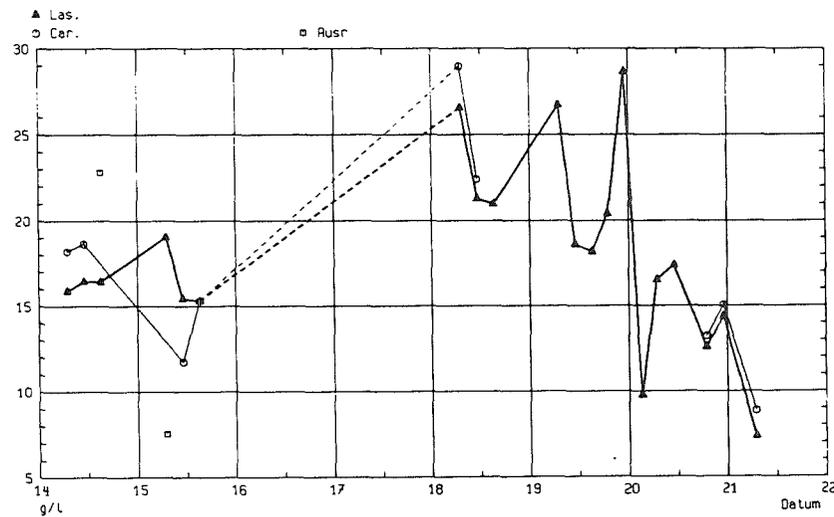


Abb.30 Zeitverlauf von Pu-4 in BPR-1 der PUTE

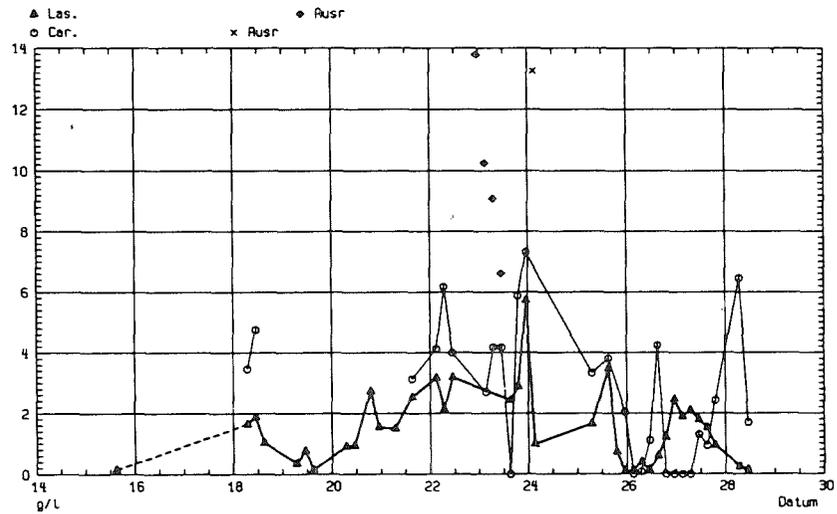


Abb.32 Zeitverlauf von U-6 in BPR-2 der PUTE

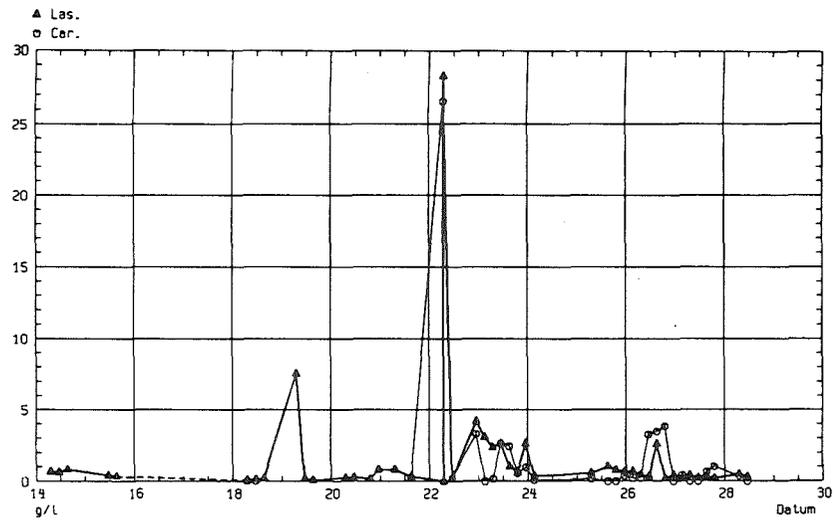


Abb.33 Zeitverlauf von Pu-3 in BPR-2 der PUTE

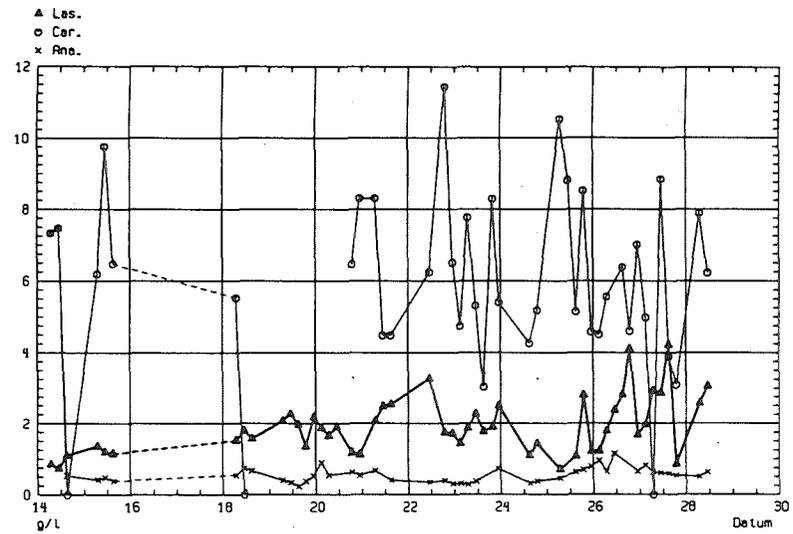


Abb.35 Zeitverlauf von U gesamt in BP der PUTE

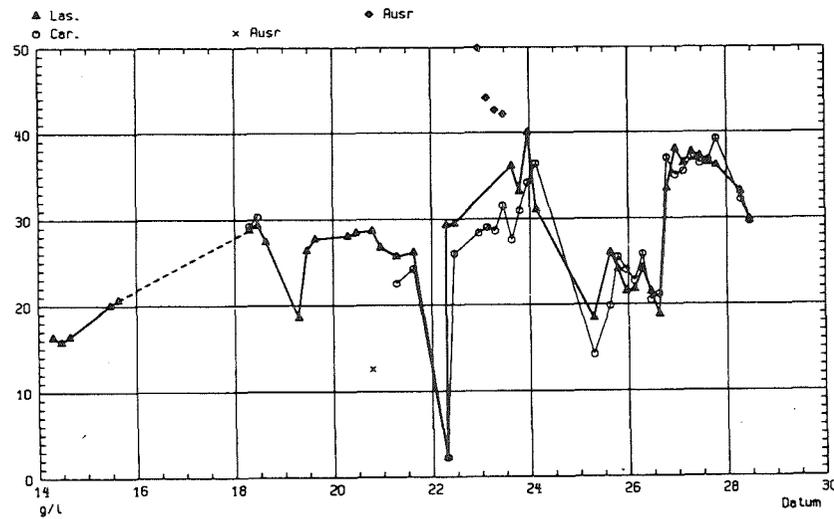


Abb.34 Zeitverlauf von Pu-4 in BPR-2 der PUTE

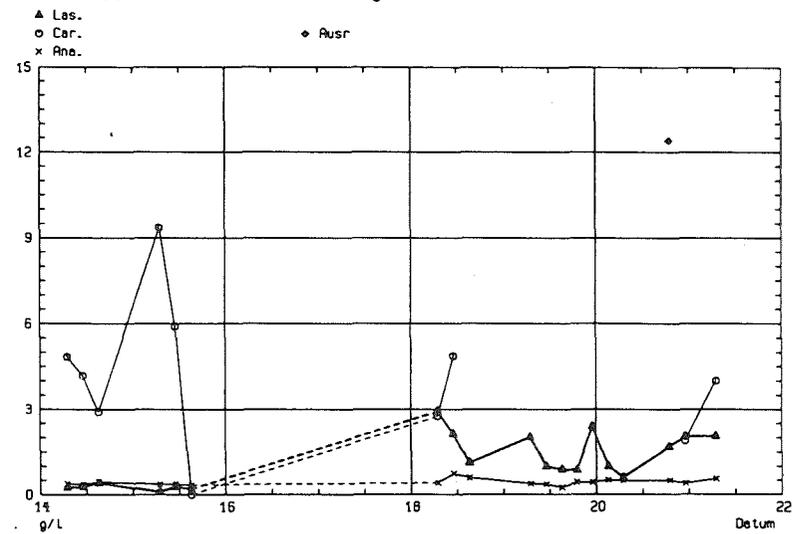


Abb.36 Zeitverlauf von U gesamt in BPR-1 der PUTE

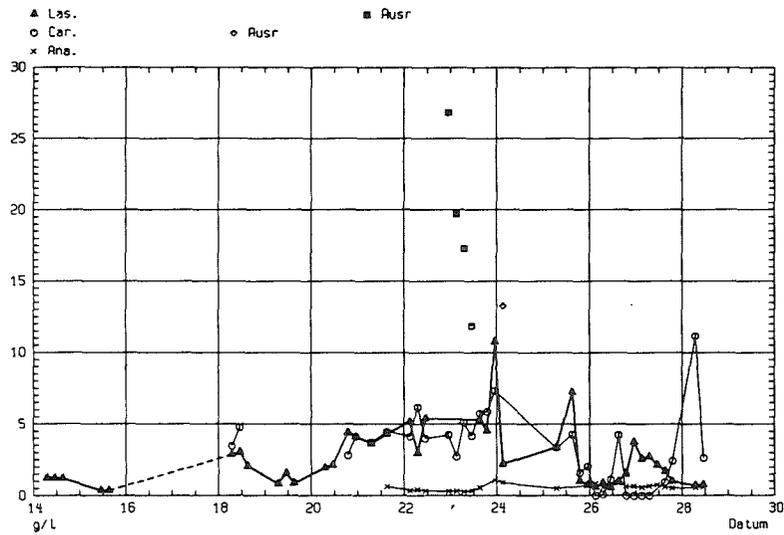


Abb.37 Zeitverlauf von U gesamt in BPR-2 der PUTE

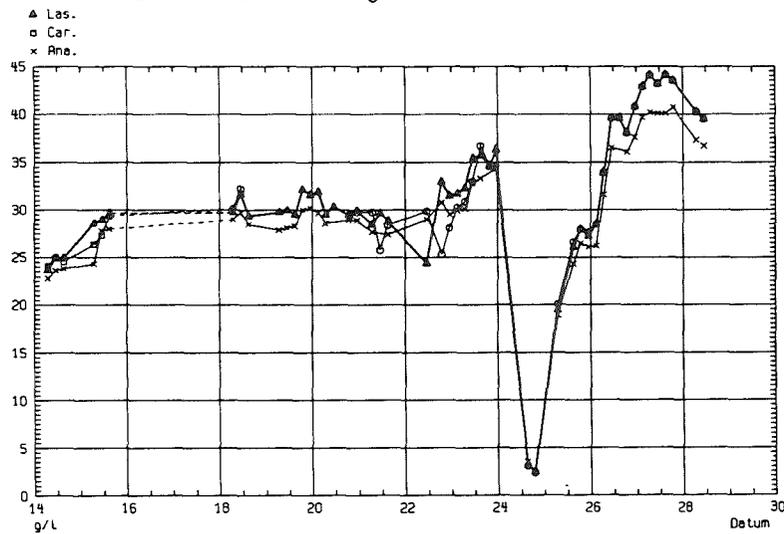


Abb.38 Zeitverlauf von Pu gesamt in BP der PUTE

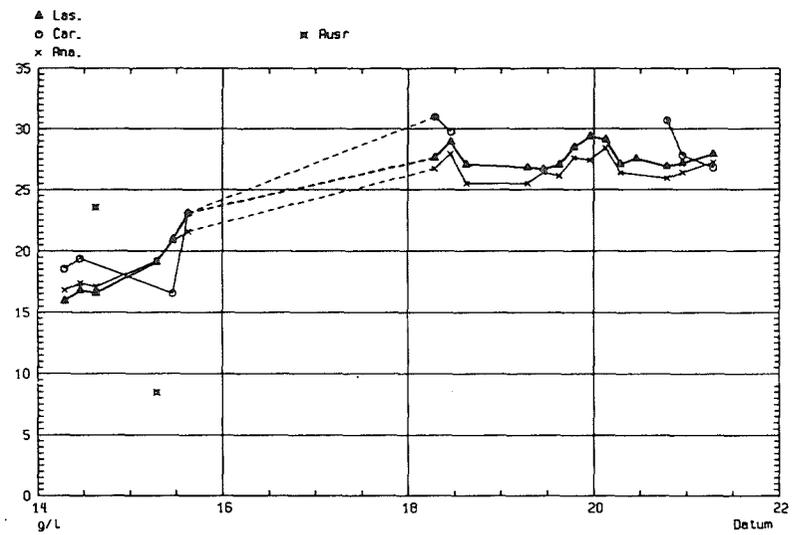


Abb.39 Zeitverlauf von Pu gesamt in BPR-1 der PUTE

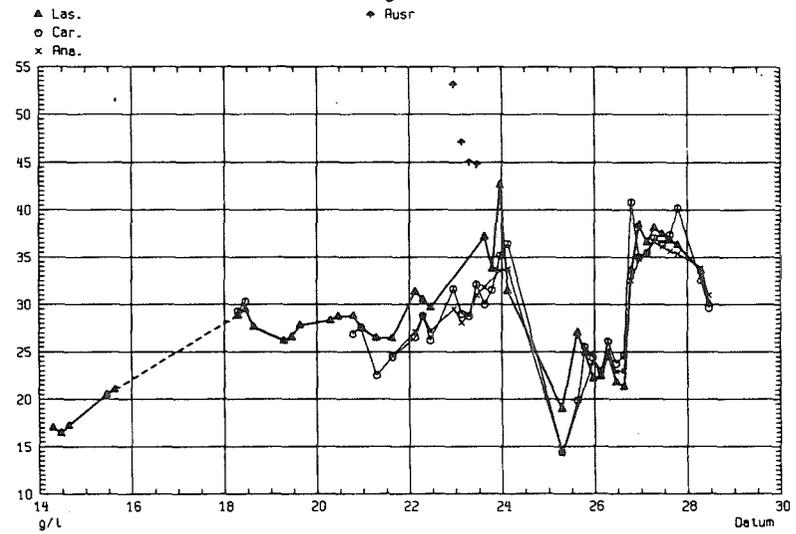


Abb.40 Zeitverlauf von Pu gesamt in BPR-2 der PUTE

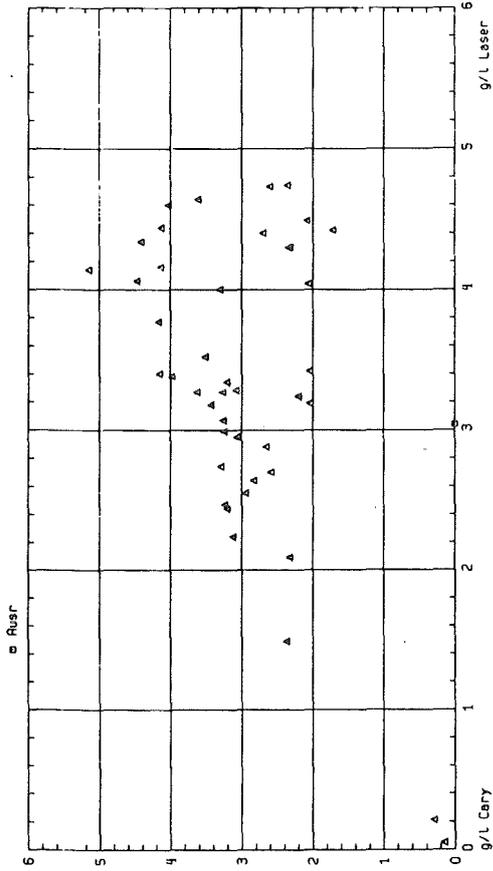


Abb. 43 Pu-4 in BP der PUTE

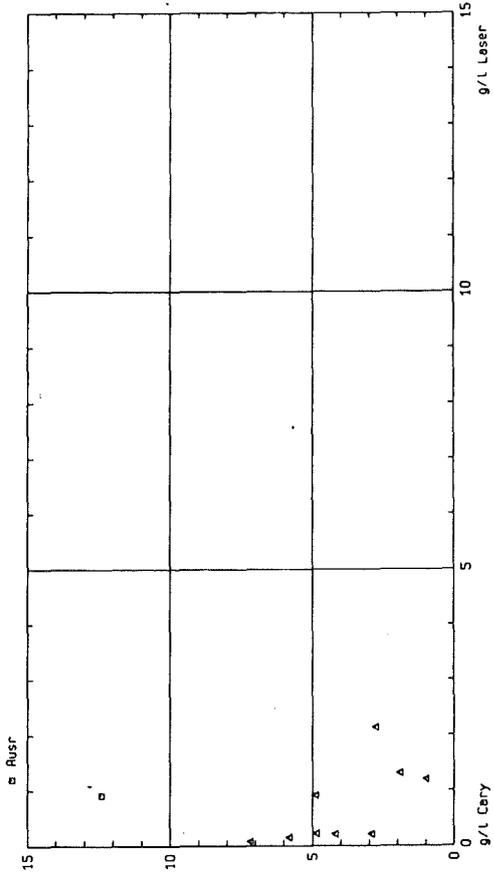


Abb. 44 U-6 in BPR-1 der PUTE

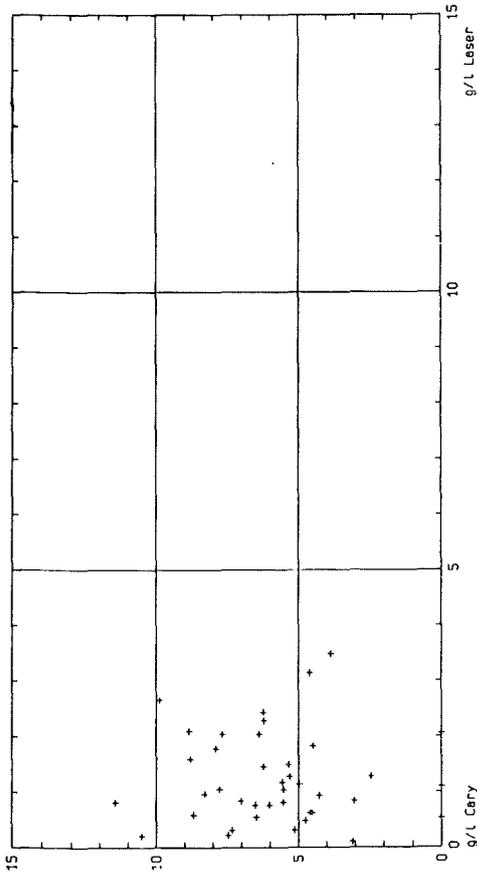


Abb. 41 U-6 in BP der Pute

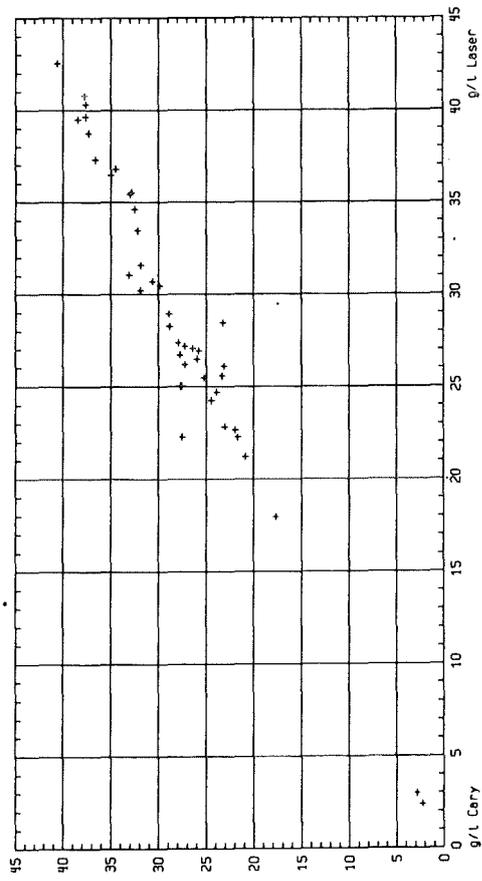


Abb. 42 Pu-3 in BP der PUTE

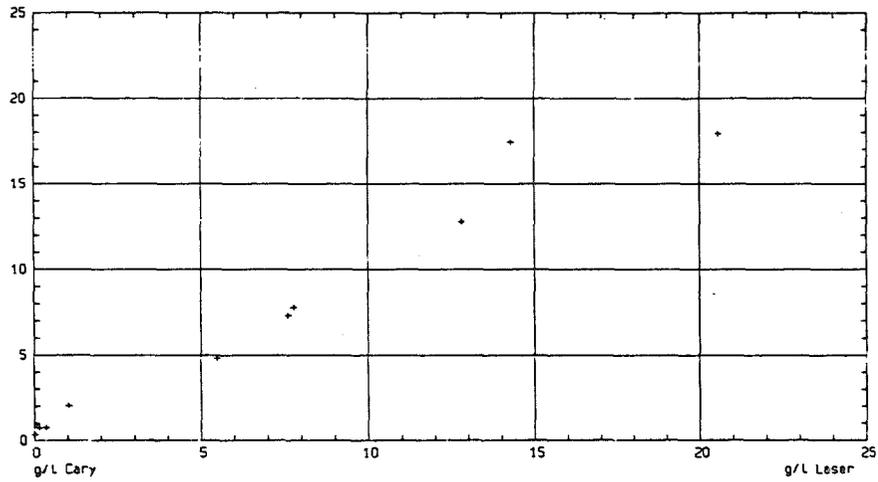


Abb. 45 Pu-3 in BPR-1 der PUTE

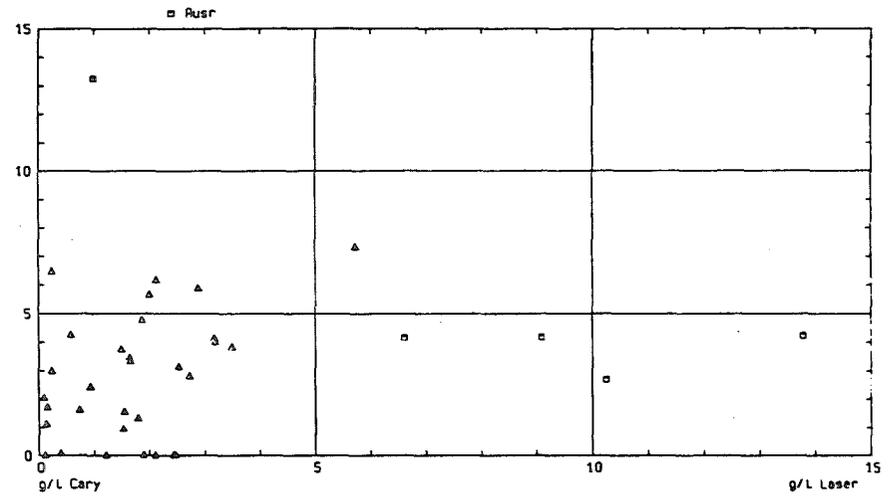


Abb. 47 U-6 in BPR-2 der PUTE

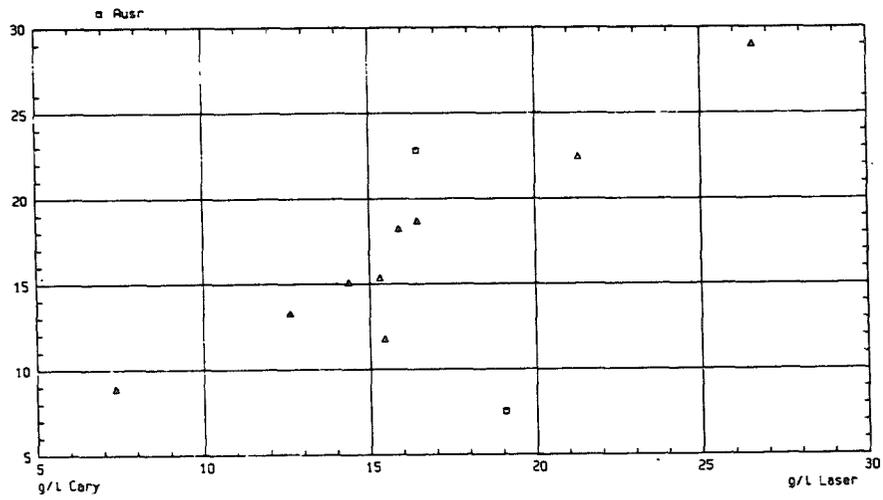


Abb. 46 Pu-4 in BPR-1 der PUTE

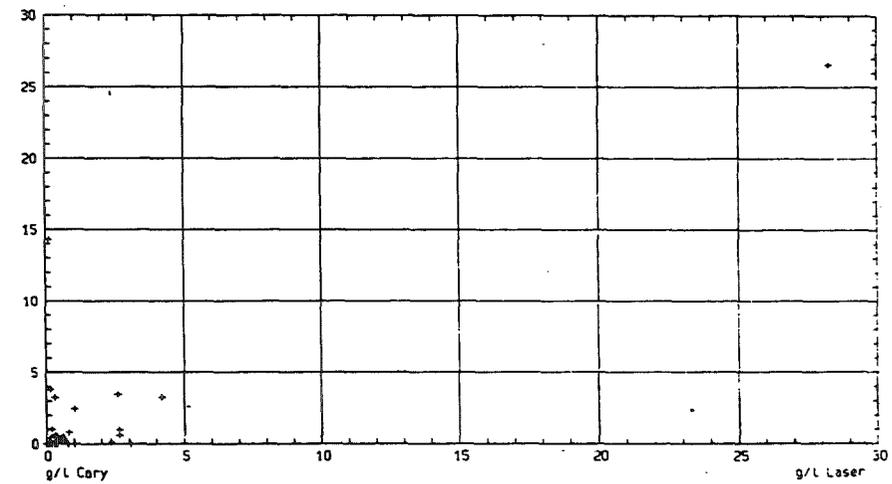


Abb. 48 Pu-3 in BPR-2 der PUTE

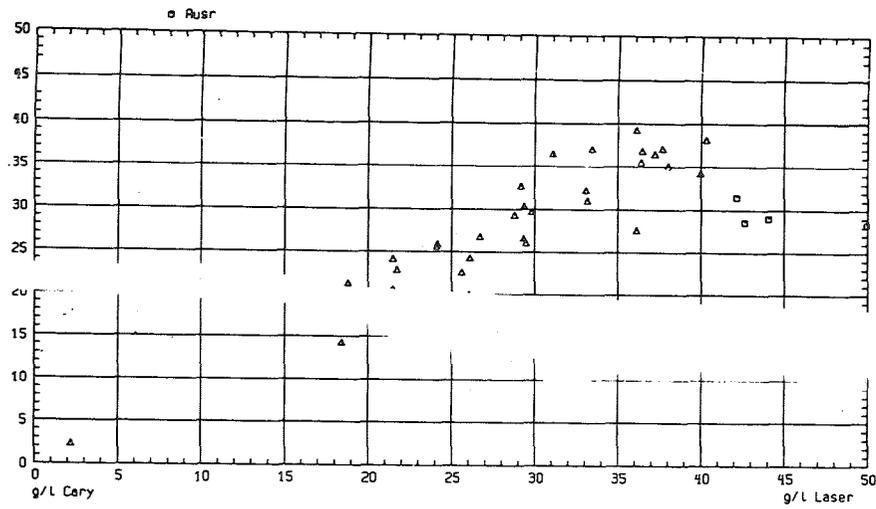


Abb.49 Pu-4 in BPR-2 der PUTE

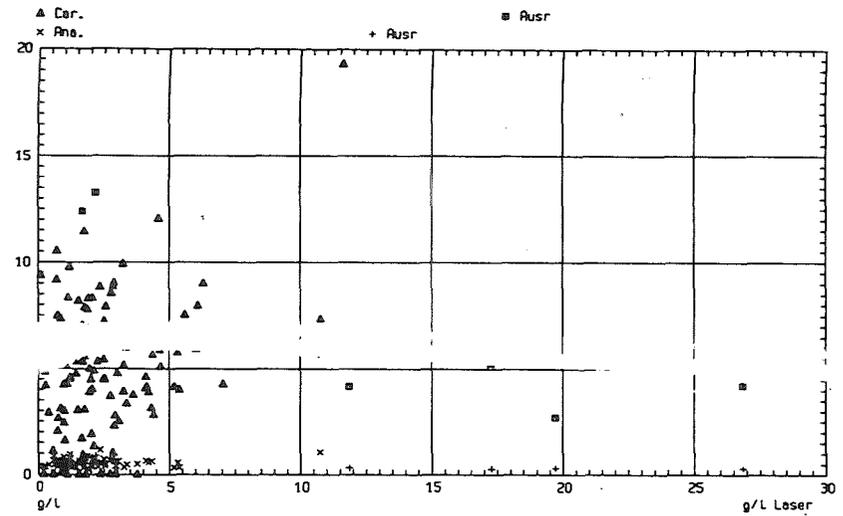


Abb.51 U gesamt in BP, BPR-1 und BPR-2 der PUTE

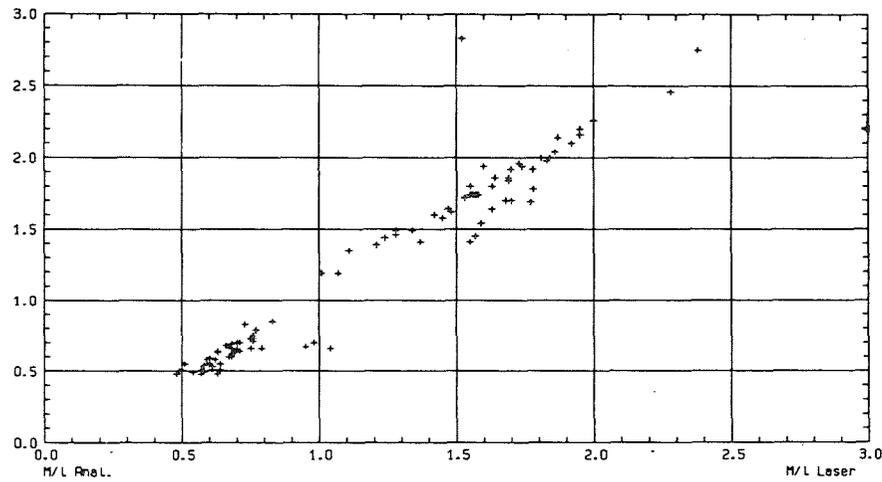


Abb.50 Salpetersäure in BP, BPR-1, BPR-2 der PUTE

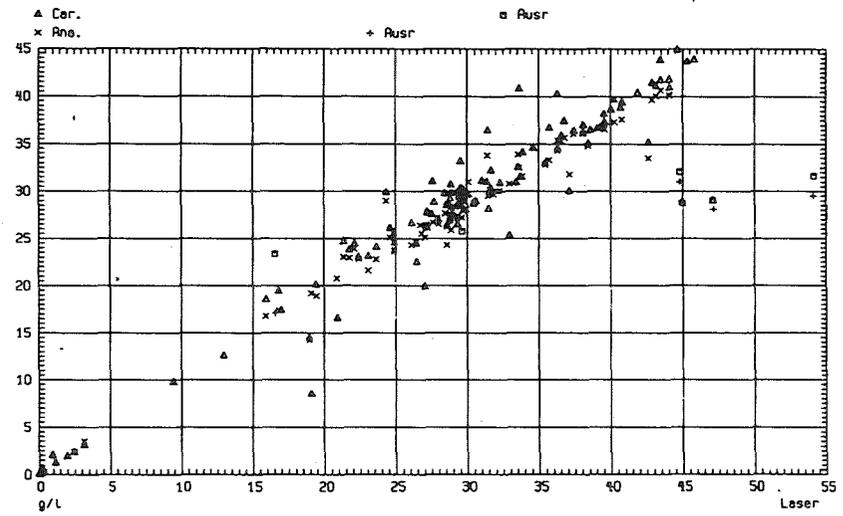


Abb.52 Pu gesamt in BP, BPR-1 und BPR-2 der PUTE

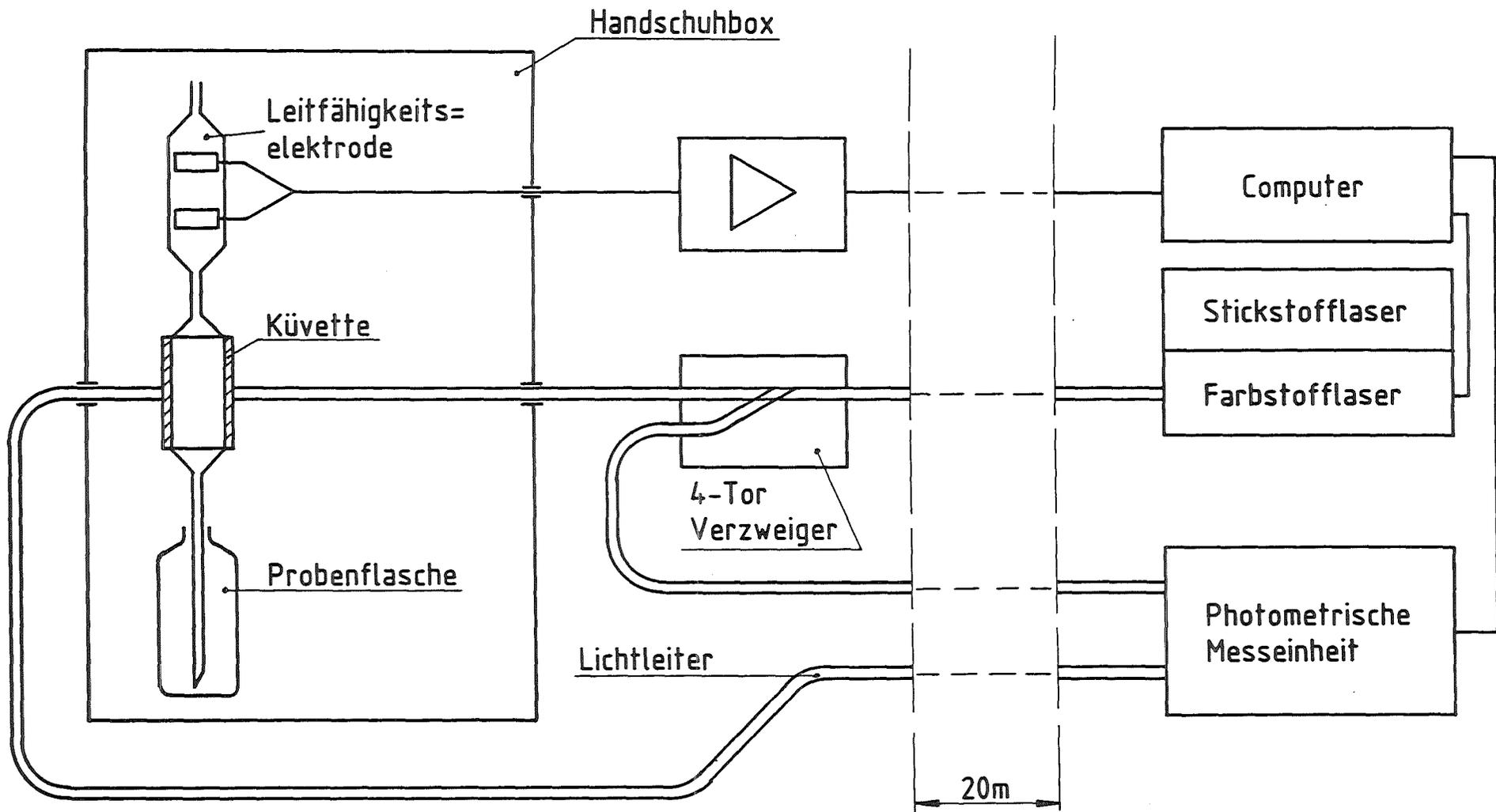


Abb. 53

Meßanordnung