

KfK 4672
Februar 1990

Lichtleiteradaption des Interferenzfilterphotometers SPECTRAN für den Einsatz als in-line-Monitor in der PUREX-Prozeßkontrolle

J. Bürck, K. Krämer, W. König
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4672

PWA 72/89

**Lichtleiteradaption des Interferenzfilterphotometers SPECTRAN für
den Einsatz als in-line-Monitor in der PUREX-Prozeßkontrolle**

J. Bürck, K. Krämer, W. König

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Mehrkomponentenversion des Interferenzfilterphotometers SPECTRAN wurde mittels strahlenresistenter Quarzglaslichtleiter an Durchflußmeßzellen im wässrigen und organischen Bypass einer Uran-Laborextraktionskolonne adaptiert. Durch eine Kombination Photometrie-/ Leitfähigkeitsmessung ist das lichtleitermodifizierte Prozeßinstrument grundsätzlich als Uran/Plutonium-in-line-Monitor für radioaktive Prozeßlösungen geeignet.

Unter Verwendung einer leistungsstärkeren Weißlichtquelle (100 W Quarzhalogenlampe) und einer geeigneten Lichtleitereingangsoptik konnte die durch Koppelverluste verminderte Lichtintensität am Detektor auch bei Verwendung von 1000 μm -Einzelfaserlichtleitern (2 x 18 m) auf die erforderlichen Werte gesteigert werden.

In einer Serie von Kalibriermessungen wurden die U(VI)- und U(IV)-Extinktionskoeffizienten als Funktion der HNO_3 -Molarität ermittelt (bei U(VI) auch in TBP/Kerosin-Lösungen). Weiterhin wurden der Gültigkeitsbereich des Lambert-Beer'schen Gesetzes für U(VI) und U(IV) bei unterschiedlichen optischen Schichtdicken überprüft und Säure/Leitfähigkeitseichfunktionen zwischen 0 - 100 g/l U(VI) und 0 - 4 mol/l HNO_3 bestimmt.

Die erhaltenen Eichfunktionen wurden - abgespeichert als Polynome 3. Grades - in einem mittels einer iterativen Methode arbeitenden PC-Mehrkomponentenauswerteprogramm verwendet. Die Konzentration der einzelnen Spezies wird durch Lösen eines linearen Gleichungssystems berechnet.

U(VI)- / U(IV)- und HNO_3 -Meßdaten von in-line-Bestimmungen im organischen bzw. wässrigen Bypass-Strom der Laborextraktionskolonne wurden mit gleichzeitig entnommenen off-line-Proben, die durch Davies und Gray-Titration bzw. durch eine Messung im Laborspektrophotometer bestimmt wurden, verglichen. Hierbei konnte im gemessenen Bereich von 1 - 45 g/l U(VI) und 0,2 - 21 g/l U(IV) eine sehr gute Übereinstimmung der in-line mit den off-line Daten festgestellt werden (die mittlere Abweichung der Vergleichswerte lag bei $\pm 0,55$ bzw. $\pm 0,31$ g/l Uran).

Die bei den U(VI) / U(IV)-in-line-Messungen in der wässrigen Phase ebenfalls ermittelten HNO_3 -Molaritäten der Vergleichsproben wiesen im Bereich von 0,02 bis 3,2 mol/l eine mittlere Abweichung von $\pm 0,071$ bei reinen U(VI)-Lösungen bzw. $\pm 0,095$ mol/l bei U(IV) / U(VI)-Gemischen auf.

Fiber optic adaptation of the interference filter photometer SPECTRAN for in-line measurements in PUREX process control

Abstract

The multicomponent version of the interference filter photometer SPECTRAN was adapted by radiation resistant quartz glass optical fibers to in-line flow cells in the aqueous and organic bypass stream of an uranium laboratory extraction column. A combined photometric / electrolytical conductivity measurement allows this modified process instrument to be used as uranium / plutonium in-line monitor in radioactive process streams.

By applying a high performance 100 W quartz halogen lamp and suitable light focussing optics the light intensity, attenuated by coupling losses, could be increased to the desired level even when 1000 μm -single strand fibers (2 x 18 m) were used to transmit the light.

In a series of calibration experiments the U(VI)- and U(IV)-extinction coefficients were determined as a function of nitric acid molarity (for U(VI) also in TBP / kerosene). Furthermore the validity of Lambert-Beer's law was examined for both oxidation states at different optical path lengths and nitric acid / electrolytical conductivity calibration functions between 0 - 100 g/l U(VI) and 0 - 4 mol/l HNO_3 were set up.

The resulting calibration functions, stored as polynomial equations, were used in a PC multicomponent evaluation program, which calculates the concentration of the species by solving a linear equation system based on Lambert-Beer's law in an iteration procedure.

U(VI)- / U(IV)- and HNO_3 -data of in-line measurements in the aqueous and organic bypass stream of the extraction column were compared to high precision Davies and Gray titration or grating spectrophotometer data from samples manually drawn during extraction.

In the measured range from 1 - 45 g/l U(VI) and 0,2 - 21 g/l U(IV) a very good accordance between both data sets could be confirmed (the mean deviation was $\pm 0,55$ and $\pm 0,31$ g/l, respectively).

The compared nitric acid molarities in the range from 0,02 - 3,2 mol/l showed mean deviations of $\pm 0,071$ for pure U(VI)-solutions and $\pm 0,095$ mol/l for U(VI) / U(IV)-mixtures.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. (Spektral)photometer als in-line Monitore zur U,Pu-Konzentration und Wertigkeitsbestimmung	2
3 Meßaufbau und experimenteller Teil	4
3.1. Komponenten des in-line Monitors	4
3.1.1. Weißlichtquelle und Meßlichtein- bzw. auskopplung	7
3.1.2. Lichtleiter	8
3.1.3. Durchflußabsorptionsküvette	14
3.1.4. Leitfähigkeitsmeßzelle	17
3.1.5. Interferenzfilterphotometer SPECTRAN	18
3.2. Datenerfassung und -auswertung	20
3.3. Versuchsdurchführung	22
3.3.1. Herstellung der Meßlösungen	22
3.3.2. Analytische Referenzmethoden	23
3.3.3. Laborextraktionskolonne und Probenahme/ Bypass-System	24
4. Versuchsergebnisse und Diskussion	27
4.1. Kalibriermessungen	27
4.1.1. Eichdaten für U(VI) in HNO ₃ - bzw. TBP/ Kerosinlösungen	27
4.1.2. Eichdaten für U(IV) im HNO ₃ -Medium	33
4.1.3. Leitfähigkeitseichmessungen U-haltiger HNO ₃ -Lösungen	36
4.2. Vergleich von in-line- mit off-line-Daten	38
4.2.1. U(VI) in TBP/Kerosinlösungen	38
4.2.2. U(VI) in HNO ₃ -Medien	43
4.2.3. U(IV) / U(VI)-Gemische in HNO ₃ -Lösungen	46
4.2.4. Salpetersäurekonzentration	50
5. Literaturverzeichnis	52

1. Einleitung

Die Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe erfordert eine Prozeßüberwachung mittels verschiedenster Analysetechniken. Aufgrund ihrer charakteristischen Absorptionsbanden im Sichtbaren (VIS) und Nahen Infrarot (NIR) - Wellenlängenbereich (1) sind die im Prozeß auftretenden U(VI,IV)- bzw. Pu(IV,III,VI)-Spezies einer spektralphotometrischen Bestimmung zugänglich. So ist diese Analysenmethode zur Konzentrationsermittlung der erwähnten Oxidationsstufen fester Bestandteil einer Routineanalytik im PUREX-Prozeß (2).

Mittels strahlenresistenter Glasfaseroptik modifizierte Prozeß(spektro)photometer eignen sich prinzipiell zur U/Pu in-line Überwachung, wobei vor allem Ströme der U/Pu-Trennung (z.B. BX-, BS-Kolonnen) in Betracht zu ziehen wären. Da das Extraktionsverhalten beider Elemente u.a. durch die Einstellung der Oxidationsstufen beeinflusst wird, könnten durch eine schnelle Ermittlung der U/Pu-Wertigkeitskonzentrationen Störungen im Prozeßablauf frühzeitig erkannt und korrigiert werden.

Die in-line-Meßtechnik kann hierbei u.a. zur Minimierung der Strahlenbelastung der Betriebsmannschaft, zur erhöhten Sicherheit durch Ausschluß von zeitlichen Verzögerungen zwischen Probenahme und Analyseergebnis und zur Reduzierung des Sekundärabfalles einen wertvollen Beitrag leisten.

Hierbei wird trotz der normalerweise geringeren Genauigkeit der in-line Meßgeräte von 5 - 10 %, durch die kontinuierlich in kurzen Zeitabständen gelieferten Ergebnisse, ein wesentlich höherer Informationsgehalt erreicht als bei genaueren aber zeitaufwendigen Laboranalysemethoden (3).

In diesem Zusammenhang wird das im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelte Interferenzfilterphotometer SPECTRAN, welches zur Prozeßüberwachung in der chemischen Industrie schon einen weiten Einsatzbereich gefunden hat, durch Adaption an Durchflußmeßzellen mittels Lichtleitertechnik, hinsichtlich seiner Eignung als in-line Monitor für WA-relevante Prozeßlösungen getestet.

Auswahlkriterien waren hierbei für uns der apparativ einfache und kostengünstige Aufbau des Prozeßphotometers verbunden mit einer kompakten und robusten Bauweise (wenig bewegte mechanische Teile) sowie die Langzeitstabilität und Zuverlässigkeit des Systems. Darüber hinaus ermöglicht die modulare Anordnung eine relativ einfache Lichtleiterankopplung.

Der Aufbau dieses in-line Monitors und die Ergebnisse von Untersuchungen an Uran-haltigen Lösungen werden in diesem Bericht beschrieben.

2. (Spektral)photometer als in-line Monitore zur U,Pu-Konzentrations- und Wertigkeitsbestimmung

Schon in den Jahren um 1960 wurde die photometrische Bestimmung der Urankonzentration als on-line bzw. in-line Methode in der Prozeßkontrolle eingesetzt (4-9). Allerdings stand noch keine Lichtleitertechnik kommerziell zur Verfügung, so daß die optischen und elektronischen Komponenten der Instrumente nahe beim zu messenden Prozeßstrom angeordnet sein mußten und somit direkt der radioaktiven Strahlung ausgesetzt waren. Man versuchte zwar, den schädigenden Einfluß der Strahlung durch Miniaturisierung der Meßzellen, Verwendung relativ strahlenbeständiger Küvettenfenster und Abschirmung der Elektronik zu minimieren, in der Praxis erwiesen sich die Geräte aber nur für den Einsatz in schwächeren Strahlenfeldern geeignet. In Gegenwart höherer Spaltproduktkonzentrationen wurden Komponenten wie z.B. Lampen, Filter und Detektoren relativ schnell geschädigt und mußten fernbedient ausgewechselt werden.

Durch die Verfügbarkeit strahlenbeständiger Quarzglaslichtleiter mit geringen intrinsischen Dämpfungsverlusten ab etwa 1975 begannen in den USA und Frankreich Arbeiten zur Entwicklung lichtleiteradaptierter Filterphotometer, um die beschriebenen Strahlenschäden an den Instrumenten bei U-Pu-Messungen in höher aktiven Medien zu vermeiden (10-12). Hierbei kam erstmals das Prinzip der räumlichen Trennung von Photometer und Meßküvette zur Anwendung, wobei sich das Gerät völlig außerhalb der radioaktiven Zone befand.

Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit der Lichtleiteranpassung von normalerweise in der Routineanalytik eingesetzten Laborspektrophotometern bzw. Diodenarrayspektralphotometern (u.a. BECKMANN DK2 bzw. 5240, CARY 14, HP-8450 (13,14)). Obwohl die durch eine Meßlichtein- bzw. -auskoppeloptik im Küvettenschacht, zum in-line Monitor umfunktionierten Geräte bis auf ein leicht erhöhtes Grundrauschen weitgehend ihre optischen Spezifikationen behalten, sind sie aufgrund ihrer relativ schwachen Lichtquellen nur für Lichtleiterlängen von wenigen Metern geeignet.

Ein in der KfK entwickeltes Lichtleiter-Laser-Photometer benutzt als Lichtquelle mehrere Farbstofflaser, welche durch einen Stickstofflaser gepumpt werden (15,16). Durch diese - wesentlich aufwendigere - Meßlichterzeugung können Entfernungen bis zu 100 m mittels Lichtleiter überbrückt werden. Das Photo-

meter wurde als on-line Monitor zur Bestimmung von U(VI), U(IV), Pu(IV) und Pu(III) an den Anlagen PUTE und MINKA erfolgreich getestet (17).

Vor wenigen Jahren wurde von der Firma GUIDEDWAVE ein speziell für die Prozeßkontrolle entwickeltes Lichtleiterspektralphotometer auf den Markt gebracht (18). Dieses Gerät, bei dem, wie beim lichtleiteradaptierten SPECTRAN, eine stabilisierte, leistungsstarke Quarzhalogenlampe als Lichtquelle benutzt wird, erlaubt ebenfalls Lichtleiterwege bis zu 100 m und liefert darüber hinaus ein Spektrum des gesamten interessierenden Wellenlängenbereiches. Bis zu 20 Meßwellenlängen werden für die Spektrenauswertung benutzt. Das Instrument wird seit kurzem in Dounreay, U.K. als in-line Monitor zur U-Pu-Konzentrationsbestimmung erprobt (19).

3. Meßaufbau und experimenteller Teil

3.1 Komponenten des in-line Monitors

Am Anfang dieses Kapitels soll zunächst der Meßaufbau des in-line Photometers im Überblick erläutert werden, bevor die einzelnen Komponenten im jeweiligen Teilabschnitt näher beschrieben werden. Abb. 1 zeigt ein Blockfließschema der Meßanordnung. Bei der Bestimmung (vor allem) in HNO_3 -haltigen Medien wird, wegen der Säureabhängigkeit der U,Pu-Extinktionskoeffizienten, eine Kombination aus Photometrie und Leitfähigkeitsmessung benutzt, um die Konzentration der interessierenden Spezies zu ermitteln.

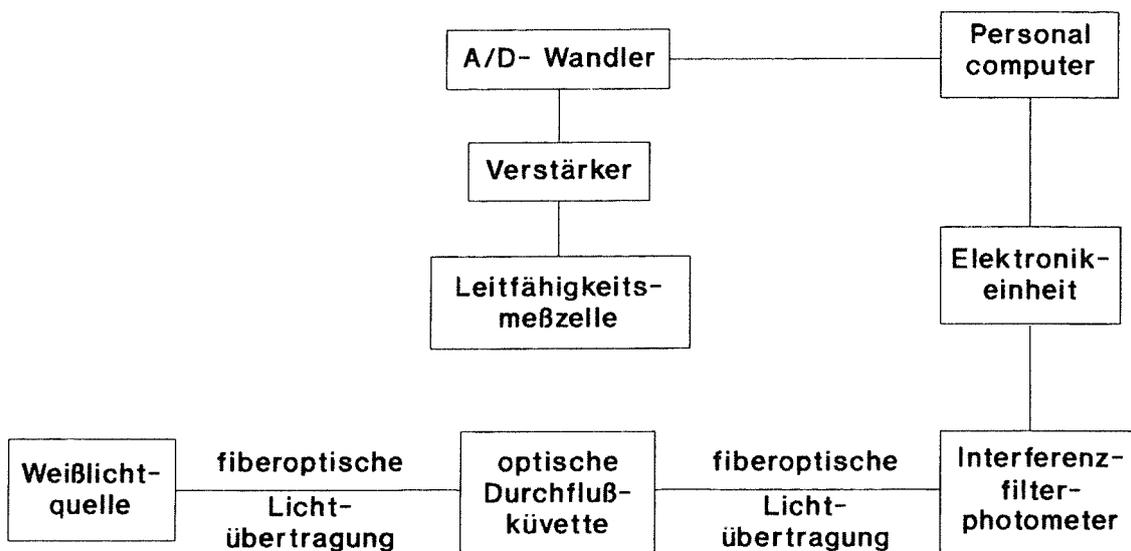


Abb. 1: Blockfließschema der Meßanordnung

Licht einer Weißlichtquelle wird mittels eines strahlenresistenten Quarzglaslichtleiters zu einer Durchflußabsorptionsküvette, welche direkt im Prozeß- oder in einem Bypass-Strom eingebaut ist, übertragen. Das entsprechend der vorhandenen U,Pu-Konzentration bei der jeweiligen Meßwellenlänge geschwächte Licht, wird von einem zweiten, im 180° -Winkel angeordneten Lichtleiter zum Interferenzfilterphotometer SPECTRAN weitergeleitet.

Die bei drei Meß- und einer Referenzwellenlänge mittels einer Photodiode ermittelten Intensitätssignale werden in einer Elektronikeinheit verstärkt und zu einem Personal Computer übertragen. Gleichzeitig wird in einer ebenfalls im zu messenden Prozeßstrom nahe bei der optischen Meßküvette installierten Meßzelle die Leitfähigkeit bestimmt und ebenfalls zur PC-Auswerteeinheit

übermittelt. Die eingehenden Extinktions- und Leitfähigkeitsmeßwerte werden mittels eines Mehrkomponentenauswertealgorithmus' verarbeitet und die berechneten Konzentrationen anschließend am PC-Monitor ausgegeben bzw. abgespeichert. Abb. 2 zeigt den gegenwärtigen Meßaufbau des in-line Monitors am organischen bzw. wässrigen Bypass-Strom einer Laborextraktionskolonne, welche hierzu in einer Glove-Box aufgebaut wurde. Der U- (bzw. später Pu-) Gehalt der mittels einer Probenahmeverrichtung kontinuierlich aus der Kolonne abgezogenen "reinen" organischen bzw. wässrigen Phase kann auf diese Art wechselweise gemessen werden, wobei beide Ströme wieder unverändert in die Kolonne zurückfließen.

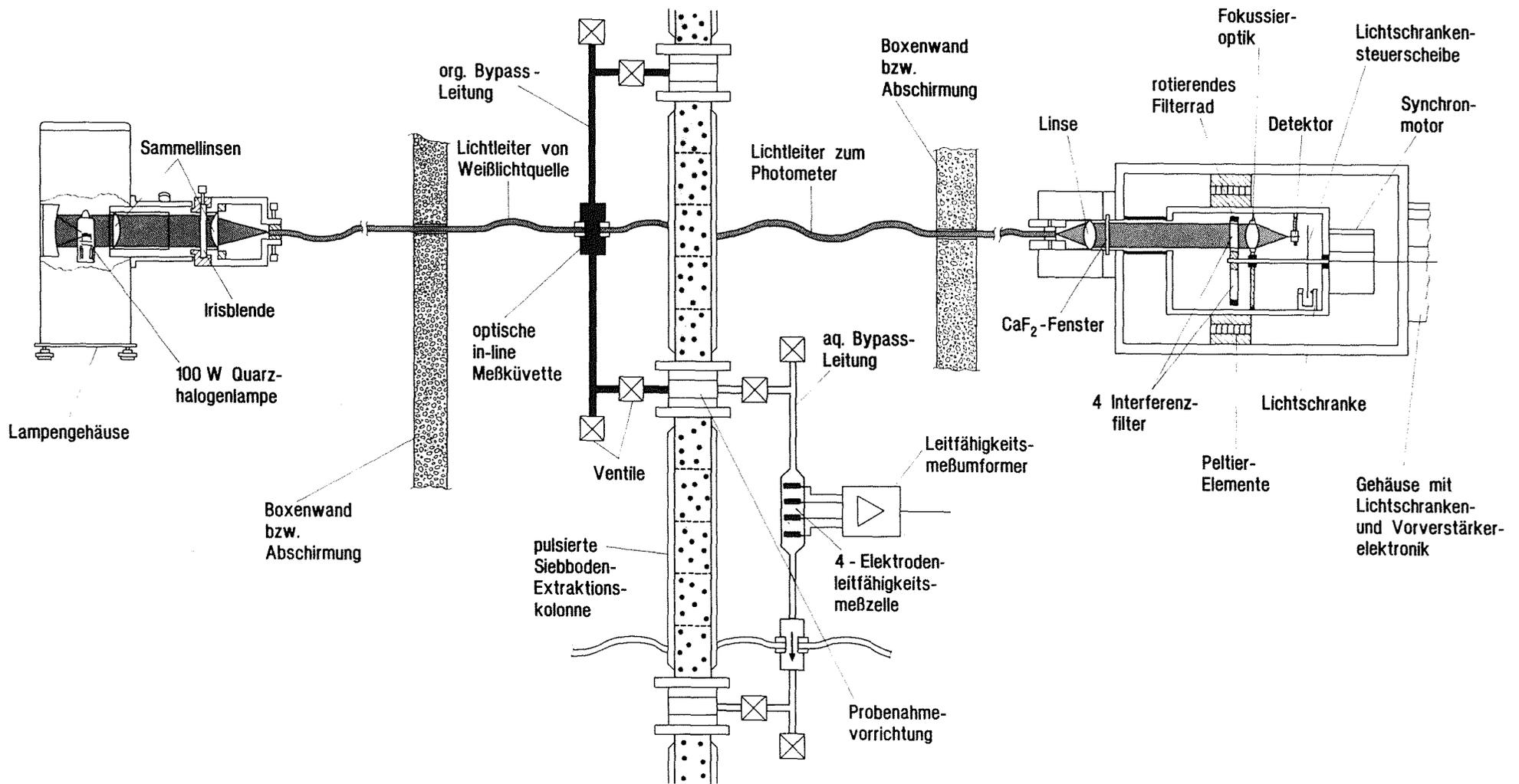


Abb. 2 Meßaufbau des lichtleiteradaptierten Prozeßphotometers SPECTRAN am organischen bzw. wässrigen Bypass-Strom einer Laborextraktionskolonne

3.1.1. Weißlichtquelle und Meßlichtein- bzw. -auskopplung

Der Einsatz von bis zu 100 m langen Lichtleitern bei einer in-line photometrischen U,Pu-Bestimmung macht es erforderlich, die üblicherweise in kommerziell erhältlichen Spektralphotometern benutzten relativ intensitätsschwachen kontinuierlichen Lichtquellen durch stärkere zu ersetzen. An diese sind die folgenden Anforderungen zu stellen:

- hohe spektrale Leuchtdichte im benutzten Wellenlängenbereich zwischen ca. 300 - 1000 nm
- hohe Stabilität der Lichtintensität
- kleiner Brennfleckdurchmesser (um eine optimale Abbildung auf das Lichtleiterende (\varnothing 1-3 mm) zu erreichen)
- lange Standzeit der Lichtquelle

Diese Kriterien erfüllen am besten Hochdruckbogenentladungslampen (UV/VIS-Bereich) und Quarzhalogenlampen (VIS/NIR-Bereich). Bezüglich der Leuchtdichte und der spektral gleichmäßigen Emission ist die Xenonhochdrucklampe vorzuziehen. Bei Anwendungen, die eine hohe Stabilität erfordern, wie z.B. beim Einstrahlmeßverfahren hat jedoch die Quarzhalogenlampe aufgrund ihrer größeren Brennruhe Vorteile. Für die hier beschriebenen Messungen wurde zunächst eine 10 W/12 V-Halogenlampe (Typ HLX 64625, Firma L.O.T.) mit einem 2,3 x 4,2 mm Wolframfilament verwendet. Die Lampe wird durch ein hochstabilisiertes Gleichstromnetzgerät (L.O.T. Modell 68735) versorgt. Die Lichtschwankungen sind $< 0,2 \%$ über einen 8 h - Zeitraum. Die Spannung für die Halogenlampe kann zwischen 4,5 - 13 Volt eingestellt werden.

Über eine Lampenhalterung wird der Strahler in einem Gehäuse fixiert und von unten durch einen eingebauten Ventilator gekühlt. Halterung und Strahler sind auf einer Achse verschraubt, die zur Zentrierung und Positionierung dient und mittels einer am Gehäuse befindlichen Rändelschraube festgestellt werden kann. Diese Komponenten können einschließlich der Spannungskabel als komplette Einheit ausgewechselt werden.

Die Lichtleitereingangsoptik ist direkt an der Lichtaustrittsöffnung des Lampengehäuses angeschraubt (s. Abb. 2). Ein Kondensorsystem aus zwei Plankonvexlinsen (Brennweiten der Einzellinsen $f = 50$ mm) bildet das Wolframfilament des Strahlers als ca. 1,5-fache Vergrößerung auf die Stirnfläche des zur Durchflußküvette führenden Lichtleiters ab. Das gefaßte Ende des Lichtleiters ist in einem

zylinderförmigen Adapterstück mit einer Madenschraube gehalten und wird am Faseroptikeingangsstück durch eine Rändelschraube fixiert. Die resultierende Brennweite des momentan eingesetzten Linsensystems kann durch Veränderung des Linsenabstandes zwischen 20 und 26 mm variiert werden.

Die in ein Faserbündel von ca. 3 mm \varnothing einkoppelbare Leistung läßt sich aus Herstellerangaben zu etwa 0,16 mW/nm abschätzen. Das eingesetzte Linsensystem kann durch andere Kombinationen ersetzt werden, falls Lichtleiter mit anderen Akzeptanzwinkeln benutzt werden. Zwischen den beiden Linsen befindet sich eine Irisblende, um bei fest eingestellter Lampenspannung eine Variation der Lichtintensität zu ermöglichen (bei einer Variation der Lampenspannung zur Erniedrigung oder Erhöhung der Lichtintensität tritt aufgrund der geänderten Strahlertemperatur eine Verschiebung des Lampenspektrums ein). Über einen am Faseroptikeingangsstück befindlichen Shutter kann die Lichtquelle in einfacher Weise vom Meßsystem z.B. für Dunkelstrommessungen abgekoppelt werden.

Das von der optischen Durchflußmeßküvette durch einen zweiten Lichtleiter zugeführte Meßlicht wird mittels einer Konvexlinse (Brennweite $f = 26$ mm) über ein CaF_2 -Fenster auf den sich im Strahlengang des Photometers befindlichen Interferenzfilter fokussiert. Linse und Lichtleiter sind in einem Metallzylinder zentrisch gehalten, wobei die Position der Lichtleiterstirnfläche auf den Brennpunkt der Linse einjustiert und mittels einer Madenschraube fixiert werden kann.

Die am Detektor des Prozeßphotometers ankommende Lichtintensität war auch bei Verwendung der in Abschnitt 3.1.2. beschriebenen 2 x 18 m Einzelfaserlichtleiter bei weitem ausreichend (die Lampe mußte nur bei ca. 60 % ihrer Leistung gefahren werden).

3.1.2. Lichtleiter

Die Führung von Licht in transparenten Fasern wird durch Totalreflexion bewirkt, die das seitliche Austreten des Lichts aus der Faser fast vollständig verhindert. Dies wird durch Ummantelung des Faserkerns mit einem Material, welches einen niedrigeren Brechungsindex als das Kernmaterial besitzt, erreicht.

Für die reine Lichtübertragung im UV/VIS/NIR-Bereich genügen sogenannte Stufenindexfasern mit einem scharfen Brechungsindexsprung an der Grenzfläche zwischen Faserkern und -mantel. Damit Licht durch einen Lichtleiter

übertragen wird, muß es unter einem bestimmten maximalen Winkel zur Faserachse (Akzeptanz- oder Öffnungswinkel) einfallen. Die in der folgenden Illustration dargestellten Größen kennzeichnen die Lichteinkopplung in einen Lichtleiter (20):

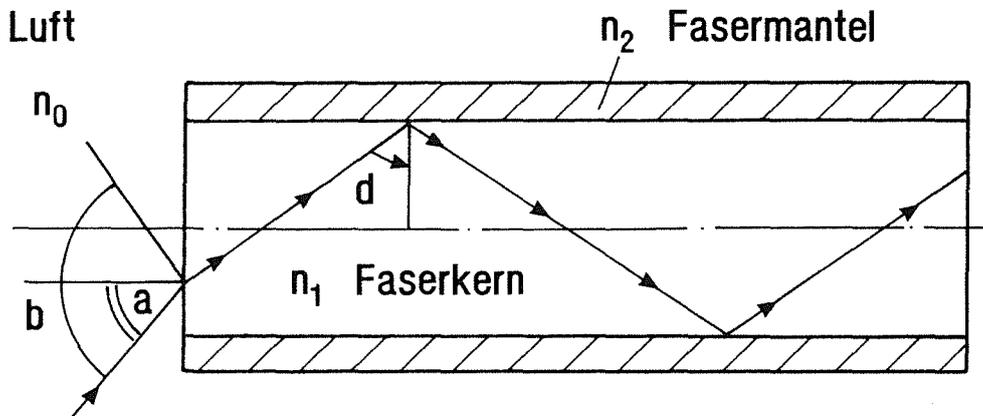


Abb. 3: Wichtige Größen bei der Einkopplung von Licht in einen Lichtleiter

- n_0 = Brechungsindex von Luft = 1
- n_1 = Brechungsindex des Faserkerns
- n_2 = Brechungsindex des Fasermantels wobei $n_2 < n_1$

„Kritischer Winkel d “ der Totalreflexion:

$$\sin d = n_2/n_1$$

Der „halbe“ Akzeptanzwinkel a bzw. der „volle“ Akzeptanzwinkel b läßt sich aus den Brechzahlen des Kerns und des Mantels nach folgender Formel berechnen:

$$\sin a = 1/n_0 \times (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

$$b = 2 \times a$$

Den Sinus des „halben“ Öffnungswinkels bezeichnet man als numerische Apertur (N.A.), eine Größe, die ebenfalls zur Beschreibung der Lichtaufnahme-fähigkeit benutzt wird:

$$N.A. = \sin a \times n_0 = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

Lichtverluste in einem Lichtleiter wie z.B. durch Absorption im Kern- oder Mantelmaterial, Streuung an Inhomogenitäten etc. (intrinsische Lichtverluste)

oder aber auch durch Strahlenschädigung, d.h. durch Bildung von Farbzentren und die damit verbundene Absorption (induzierte Lichtverluste) beschreibt man durch die Dämpfung. Während die intrinsischen Verluste bei den heute erhältlichen Lichtleitern relativ klein sind, können durch Strahlung hervorgerufene Verluste bei normalen Glasfasern sehr hohe Werte erreichen. Die Dämpfung läßt sich aus dem Verhältnis der am Faseranfang und -ende meßbaren Lichtintensitäten (I_0 und I) und der Faserlänge L nach folgender Beziehung berechnen:

$$\text{Dämpfung} = 10/L \times \log I_0/I \quad [\text{dB/Km oder dB/m}]$$

Weitere Informationen zur Theorie der Lichtleiter und ihrem Einsatz bei der Instrumentierung können der Literatur entnommen werden (21,22).

Die im Rahmen dieser Arbeiten benutzten Lichtleiter sollten folgende Bedingungen erfüllen:

- gute Transmission zwischen 300 - 900 nm
- hohe Strahlenbeständigkeit
- Faserkerndurchmesser zwischen 400 - 1000 μm bzw. bei Faserbündellichtleitern 1 - 3 mm (mit Einzelfasern von ca. 100 μm), um möglichst viel Licht einkoppeln zu können
- verfügbare Lichtleiterlängen zwischen 10 - 100 m

Unter den Fasern, die diese Kriterien erfüllen, sind diejenigen am strahlenbeständigsten, bei denen synthetisches Quarzglas (z.B. SUPRASIL von Heraeus Quarzschmelze) die Hauptkomponente bildet (23).

Hierbei sind Fasern mit einem Kern aus reinem Quarzglas und einer Ummantelung aus niedrigbrechendem (fluor)dotiertem Quarzglas oder aus Kunststoff (Plastic Cladding Silica, PCS-Fasern) mögliche Varianten. Bei den hier beschriebenen in-line photometrischen Messungen wurden daher zwei entsprechende Fasertypen erprobt. Der eine ist ein SUPRASIL W-Faserbündellichtleiter LUV 1 (Fa. Laaber), der andere ein PCS-Einzelfaserlichtleiter (PCS 1000 Fa, Quartz et Silice). Der PCS-Lichtleiter wurde, da er nur als "Rohfaser" geliefert wird, mittels geeigneter Gerätschaften im Labor bearbeitet. Hierbei wurde er in einen Stahlschutzschlauch eingezogen, an den Stirnflächen geschnitten, poliert und mit geeigneten Metallendhülsen gefaßt. Tabelle 1 zeigt die technischen Daten beider Lichtleiter (Herstellerangaben).

Die induzierte Dämpfung für die SUPRASIL- und die PCS-Faser als Funktion der Wellenlänge nach einer ⁶⁰Co-Bestrahlung ist in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt (24,25). Die Dämpfungswerte steigen bei kleineren Wellenlängen an und liegen im Bereich zwischen 400 und 600 nm bei ca. 500 dB/km nach 10⁵ rad, während normale Glasfaserlichtleiter Dämpfungen > 10.000 dB/km nach solchen Bestrahlungen aufweisen. Zieht man in Betracht, daß hohe Strahlendosiswerte nur auf den Lichtleiterteil wirken, der sich direkt am Prozeßstrom befindet, so sind Standzeiten von bis zu einem Jahr auch in höher aktiven Zellen im Bereich des Möglichen.

Tabelle 1:

	<u>Faserbündellichtleiter</u>			<u>PCS- Lichtleiter</u>		
Typ:	Stufenindexfaser Quarzglas/fluor-dotiertes Quarzglas			Stufenindexfaser Quarzglas/Kunststoff		
Akkzeptanzwinkel:	25 °			47 °		
Numerische Apertur:	0,22			0,4		
Faserdurchmesser:	Einzelfaser 100 µm Faserbündel 3 mm			1000 µm		
eingesetzte Lichtleiterlänge:	2 * 4 m bzw. 2 * 10 m			2 * 18 m		
intrins. (µm) Dämpfung: dB/km	0,52 53	0,7 37	0,85 11	0,5 30	0,7 14	0,85 12
Schutzschlauch:	Edelstahl 1.4301			Edelstahl 1.4301		
Endfassung:	Edelstahl 1.4104			Edelstahl 1.4301		

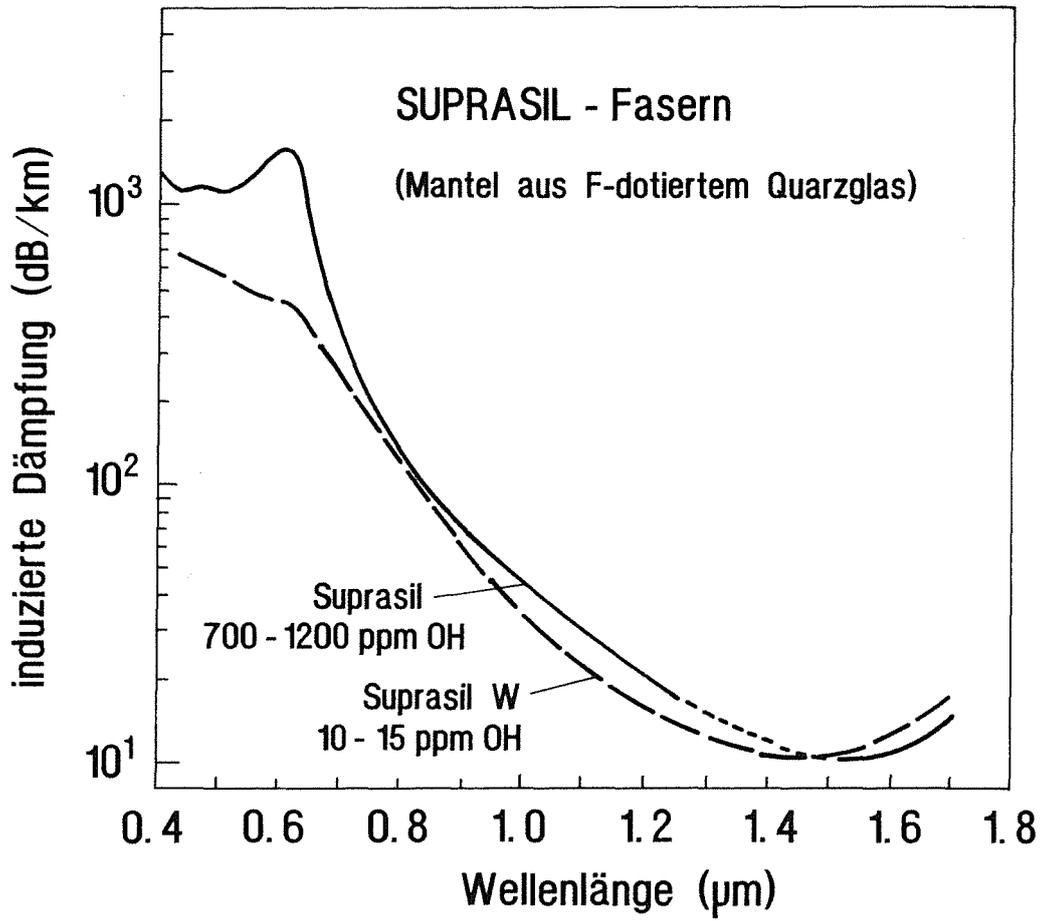


Abb. 4: Strahlungsinduzierte Dämpfung von SUPRASIL-Lichtleiterfasern 1 Stunde nach Bestrahlung mit 1* E05 rad Co-60 γ -Strahlung (24)

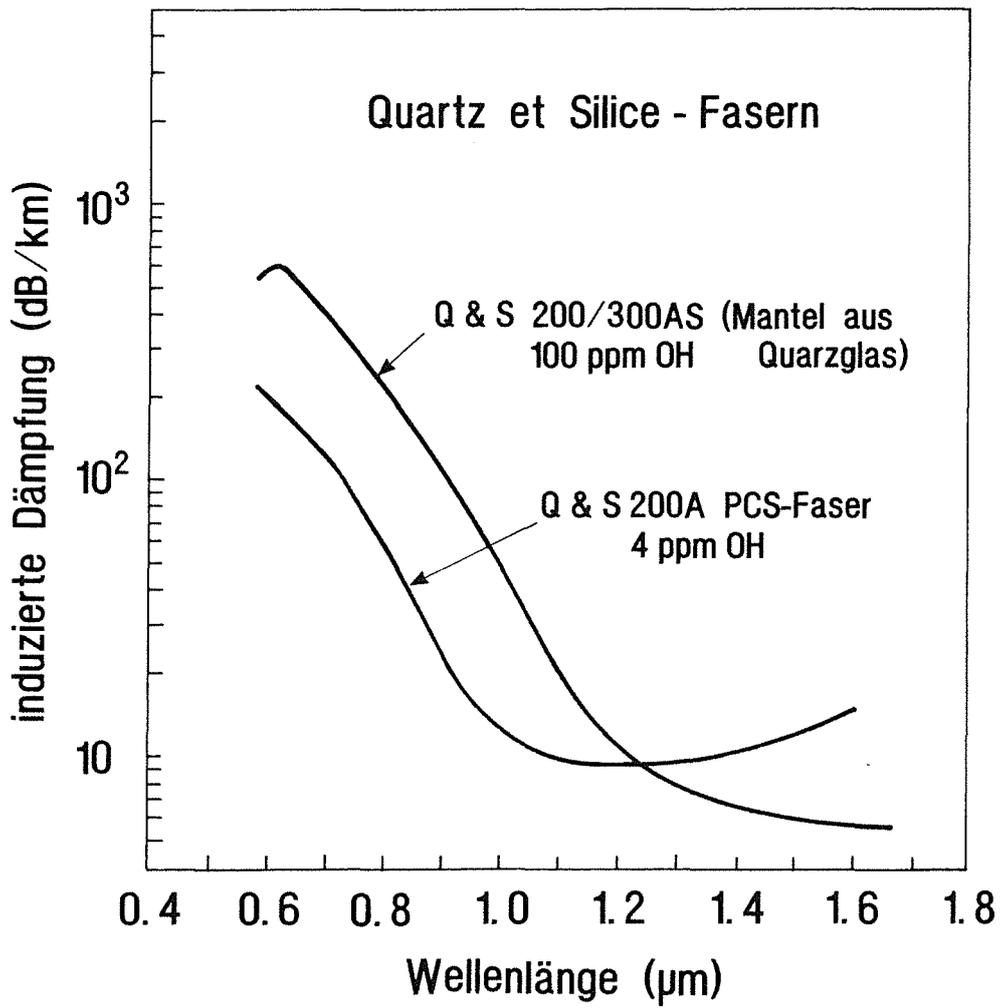


Abb. 5: Strahlungsinduzierte Dämpfung der eingesetzten PCS-Faser 1 Stunde nach Bestrahlung mit 1* E05 rad Co-60 γ -Strahlung (25)

3.1.3. Durchflußabsorptionsküvette

Für eine in-line Messung an radioaktiven Prozeßmedien ist es erforderlich, eine photometrische Durchflußküvette einzusetzen, die einerseits Kompaktheit, Robustheit und hohe Dichtigkeit besitzt, andererseits aber komplizierte und empfindliche Justiereinrichtungen für die Lichtleiteradaption vermeidet und leicht repariert bzw. ausgetauscht werden kann. Vor allem sollte die Küvette ein einfaches fernbedientes An- bzw. Abkoppeln der Lichtleiter erlauben, falls deren Transmission durch Strahlenschäden stark nachläßt, ohne daß es zum Austritt von Prozeßflüssigkeit kommen kann.

Als Küvettenmaterial ist Edelstahl am geeignetsten, während für die Küvettenfenster Saphir als mechanisch äußerst stabiles und strahlenbeständiges Material (26), welches eine gute Transmission im vorgesehenen Meßbereich aufweist, in Frage kommt. Um die relativ schlechte Strahlenresistenz von Polymerdichtungen zu vermeiden, ist es vorteilhaft, Golddichtungen zu verwenden.

Da eine solche Meßküvette derzeit nur als Sonderanfertigung kommerziell erhältlich ist, wurde aus Zeitgründen eine eigene Küvette entwickelt und gebaut. Hierbei wurde bewußt darauf verzichtet, an den Koppelstellen zwischen Lichtleitern und Meßzelle Linsen zur Meßlichtfokussierung einzubauen, um das System möglichst einfach zu halten. Für die beabsichtigte Messung von U und Pu im g/l-Bereich ist dies möglich, denn hier sind nur relativ dünne optische Schichtdicken zwischen 2 - 10 mm notwendig, so daß durch den relativ geringen freien Abstand der Lichtleiterstirnflächen der Koppelverlust vertretbar ist bzw. durch ein Linsensystem nicht wesentlich verringert werden könnte (27).

Die Absorptionsmeßküvette (Meßvolumen ca. 1,5 ml), deren Aufbau in Abb. 6 wiedergegeben ist, besteht im wesentlichen aus einem Küvettengehäuse (kreuzförmige Rohrkupplung), der Meßzelle mit den Saphirfenstern (HEMEX-Qualität der Fa. Crystal Systems) und den Lichtleitern, die mit einer Rohrschnellkupplung angeschlossen werden können (28).

Für das Küvettengehäuse eignen sich insbesondere Grundkörper, die in ihren Abmessungen und Rohranschlüssen gängigen Rohrkupplungen entsprechen. Solche Küvettengehäuse können dann einfach in bestehende Medienrohrleitungen oder Bypassleitungen z.B. durch Austausch gegen bereits vorhandene Rohrkupplungen eingebaut werden. Die in das Küvettengehäuse eingeschobene Meßzelle ist für den Zu- und Ablauf des zu messenden Mediums in vertikaler

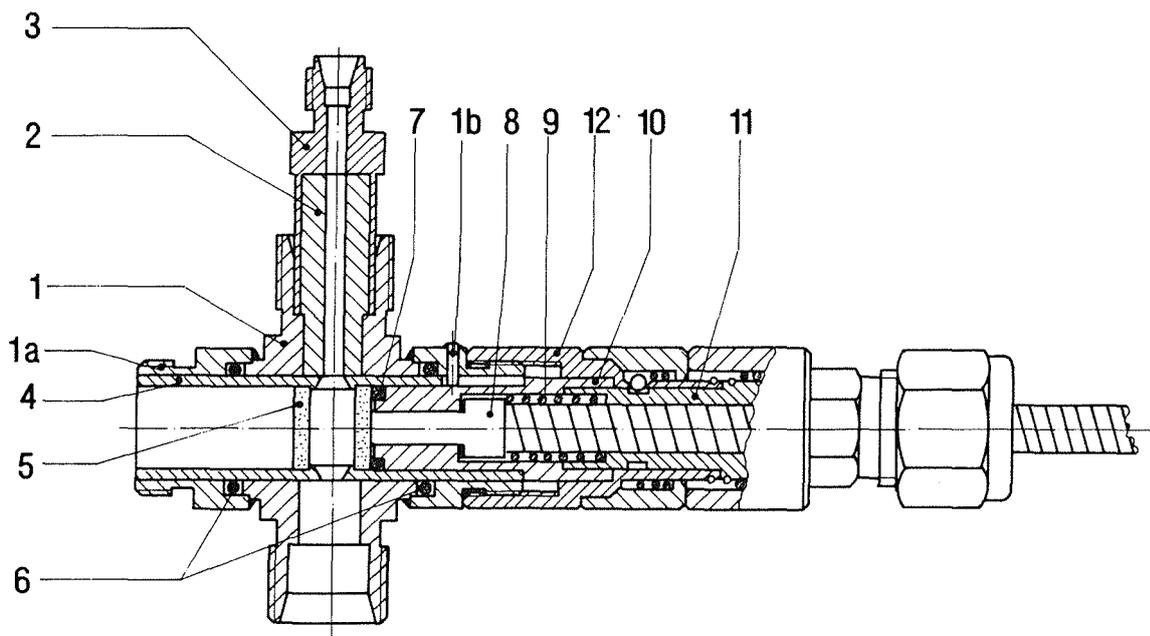


Abb. 6: Durchflußabsorptionsküvette für in-line Messungen

1. Küvettengehäuse, 1a. Kappe, 1b. Dorn, 2. Einsatz, 3. Reduzierstück, 4. Meßzelle, 5. Saphirfenster, 6. Kalrez®-Dichtung, 7. Golddichtung, 8. Lichtleiterendstück, 9. Feder, 10. Halterung, 11. Rohrschnellkupplung, 12. Überwurfmutter

Richtung durchbohrt und enthält Absätze, an denen die Saphirfenster anliegen. Die gleichzeitig als Sitz für die Endstücke der Lichtleiter dienenden Halterungen ihrerseits werden durch eine Überwurfmutter, welche zum fest installierten Teil der Rohrkupplung gehört, angepreßt und dicht mit dem Küvettengehäuse verbunden. Die beiden Lichtleiter, die jeweils vom beweglichen Teil der Rohrschnellkupplung aufgenommen werden, enden in mit einem Bund versehenen Endstücken, deren freie Stirnflächen unter dem Druck einer Feder an den Fenstern anliegen. Die Feder umschließt den Lichtleiter und liegt einerseits an dessen Bund, andererseits am beweglichen Teil der Schnellkupplung an.

Entsprechend der Meßaufgabe können Meßzellen verschiedener Schichtdicke (z.B. 2,5 mm, 5 mm, 10 mm) durch Variation des Fensterabstands angefertigt werden. Gegen das Küvettengehäuse kann die Meßzelle auf zwei Arten abgedichtet sein.

- a) Soll die Meßzelle auswechselbar sein (z.B. bei Einsatz in schwächer aktiven Medien, vgl. Abb. 6), können bedingt strahlenbeständige Perfluorelastomerdichtungen (z.B. Kalrez®) verwendet werden, die in einer Nut im Küvettengehäuse sitzen. In diesem Fall wird die Meßzelle zweckmäßigerweise durch eine Aussparung an ihrem Rand, in die ein Dorn im Küvettengehäuse eingreift, fixiert.
- b) Beim Einsatz in höher aktiven Medien kann sie aber auch mit dem Küvettengehäuse fest verbunden werden, indem die Ringspalten, die sich zwischen Küvettengehäuse und Meßzelle bilden, durch eine Schweißnaht abgedichtet werden. Der wesentliche Vorteil der beschriebenen Durchflußküvette besteht darin, daß die Lichtleiter durch einfaches Verbinden bzw. Lösen von Rohrschnellkupplungen fernbedient an die Küvette angeschlossen bzw. getrennt werden können. Durch die Halterung werden sie beim Ankoppeln immer in der gleichen Position am Saphirfenster justiert.

3.1.4. Leitfähigkeitsmeßzelle

Direkt an die optische Meßzelle schließt sich eine Vierelektrodenleitfähigkeitsmeßzelle zur Bestimmung der Leitfähigkeit des schwermetallhaltigen Prozeßmediums an. Momentan wird eine Zelle der Fa. YOKOGAWA mit einer Zellkonstante von 10 cm^{-1} eingesetzt (S 250066B, Meßvolumen ca. 4 ml), so daß Leitfähigkeiten bis zu 1000 mS cm^{-1} gemessen werden können.

Mittels eines eingebauten Ni-Temperaturfühlers werden die gemessenen Leitfähigkeiten auf auf 25 °C Referenztemperatur korrigiert. Die Elektroden bestehen aus Platinringen, die hintereinander in ein Glasrohr (Innendurchmesser $\varnothing = 5 \text{ mm}$) eingeschmolzen sind und durch Messung des Kompensationsstromes über die beiden äußeren Elektroden Polarisationserscheinungen vermeiden und auch z.B. bei Gegenwart von organischer Phase (Entrainment) in der wässrigen Phase den Leitwert richtig bestimmen.

Zum Schutz gegen Bruch ist das Glasrohr in ein Edelstahl T-Stück eingepaßt und der Ringraum zwischen beiden Rohren mit Silikonmasse ausgegossen. Das Edelstahlgehäuse ist oben und unten mit Swagelock®- Verschraubungen versehen, die den Einbau in Rohrleitungen ermöglichen.

Der Kompensationsstrom wird über ein Anschlußkabel zum digital anzeigenden Meßumformer (TF 49 YOKOGAWA) außerhalb der radioaktiven Zone übermittelt, wo die Leitfähigkeitswerte als 0 - 20 mA Signal der Auswerteeinheit zur Verfügung stehen.

Um Störungen bei der Leitfähigkeitsmessung gänzlich auszuschließen (z.B. bei starker Verschmutzung der Elektroden), müßte bei einem späteren Einsatz in echten Prozeßlösungen auf elektrodenlose induktive Meßwertgeber übergegangen werden.

3.1.5. Interferenzfilterphotometer SPECTRAN

Im rechten Teil der Abb. 2 ist der schematische Aufbau des Prozeßphotometers SPECTRAN wiedergegeben. Dieses Gerät wurde im Rahmen des Technologietransferprogrammes des KfK im IRCH entwickelt und wird vom Bodenseewerk Geosystem (Perkin Elmer) in Lizenz gebaut und vertrieben. Die Einkomponentenversion des Instruments hat in verschiedenen konventionellen chemischen Prozessen schon einen weiten Einsatzbereich als Prozeßmonitor gefunden (29). Bei dieser "normalen" Version können der VIS/NIR-Strahler und verschiedenartige Durchflußabsorptionsküvetten direkt modulartig am CaF₂-Eingangsfenster des Meßkopfes angeschraubt werden. Bei der Messung von spaltproduktartigen U,Pu-Lösungen ist dies nicht möglich, da es sonst zur strahlungsbedingten Zerstörung von optischen und elektronischen Bauteilen des Meßkopfes kommen würde. Weißlichtquelle und Durchflußabsorptionsküvette sind daher über Lichtleiter an den Meßkopf angekoppelt (wie oben beschrieben).

Im vorliegenden Fall wird eine weiterentwickelte Mehrkomponentenversion des Gerätes (μ -Prozessor SPECTRAN), die eine Simultanbestimmung von bis zu drei Komponenten erlaubt, für die Lichtleiteradaption eingesetzt (30). Das Meßprinzip beruht auf dem Einstrahl-Bifrequenzverfahren.

Das vom Lichtleiterende zugeführte breitbandige Meßlicht tritt über das CaF₂-Fenster in den peltierthermostatisierten Meßkopf ein. Hier trifft es auf ein rotierendes Filterrad mit vier Interferenzfiltern (Microcoatings FWHM 8 nm, Blockung $< 1 \times 10^{-04}$), welche nacheinander in den Strahlengang eingeschwenkt werden und so das Meßlicht spektral "zerhacken". Der jeweilige Meßfilter selektiert einen spektralen Bereich, in welchem die zu bestimmende Komponente einen wesentlichen Anteil an der Absorption hat (Meßsignal I(M)), der Referenzfilter einen spektralen Bereich, in welchem weder durch die zu messende Komponente, noch durch andere Komponenten eine Absorption zu erwarten ist (Referenzsignal I(R)). Hinter dem Filterrad wird das Licht auf eine Photodiode fokussiert. Die Extinktion der einzelnen Spezies wird von der PC-Auswerteeinheit anhand der übermittelten Intensitäten von Meß- und Referenzsignal gemäß

$$E = -\log I(M) / I(R)$$

berechnet. Sie ist systembedingt, weitgehend unabhängig von Intensitätsänderungen des Strahlers, Empfindlichkeitsschwankungen des Detektors und Änderungen des Transmissionsvermögens der optischen Komponenten, wenn die Wellenlängenbereiche von Meß- und Referenzfilter relativ nahe beieinander liegen und sich somit die genannten Driften mit jeweils demselben Faktor auf das Referenz- und Meßsignal auswirken. So wird gerätebedingt eine hohe Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität erhalten.

Da keine Drift der Empfindlichkeit zu erwarten ist, bestimmen eventuelle Nullpunktdriften die Reproduzierbarkeit des Ausgangssignals. Letztere können dann auftreten, wenn z.B. eine zeitabhängige Verschmutzung des Küvettenfensters vorliegt oder sich die Lichtleitertransmission ändert. Eine Verschmutzung führt aber erst dann zu einer Nullpunktdrift, wenn die Extinktionskoeffizienten der Schmutzschicht im Bereich der Meß- und Referenzwellenlänge verschieden sind. Ein solcher Fall kann in vorgesehenen Zeitabständen durch Messung des Extinktionsnullpunktes mittels Spülen der Durchflußküvette (z.B. mit reiner HNO_3) überprüft und durch die im Rechenprogramm vorgesehene Nullpunktkorrektur nachgestellt werden.

Das Filterrad und eine Lichtschrankensteuerscheibe sind auf der Achse eines mit einer Frequenz von 1,5 Hz umlaufenden Synchronmotors fest montiert.

Die Lichtschrankensteuerscheibe steuert über die Lichtschranke eine Elektronik, welche die Zuordnung der Meß- und Referenzsignale in der Auswerteeinheit ermöglicht.

Für die Meßanordnung (bestehend aus 100 W Halogenlampe, 2 x 4 m Lichtleiter und einer Absorptionsküvette mit 10 mm Schichtdicke angekoppelt an den SPECTRAN-Meßkopf) wurde ein photometrisches Rauschen von $\delta E_{pp} = 1 \times 10^{-3}$ gemessen.

3.2. Datenerfassung- und auswertung

Da eine Überlagerung der Absorptionsbanden der einzelnen U-Pu-Oxidationsstufen vorhanden ist, muß eine Mehrkomponentenauswertung angewandt werden. Die Voraussetzung, daß die Gesamtextinktion bei einer Wellenlänge der Summe der Einzelextinktionen entspricht und das Lambert-Beer'sche Gesetz über einen genügend großen Bereich Gültigkeit besitzt, ist im System erfüllt.

Durch Auswahl geeigneter Meßwellenlängen, bei denen die Untergrundextinktion der anderen Oxidationsstufen möglichst gering ist, bietet sich grundsätzlich eine normale Mehrkomponentenauswertung an. Für ein 3-Komponentensystem und 3 Meßwellenlängen ergibt sich ausgehend vom Lambert-Beer'schen Gesetz folgendes Gleichungssystem:

$$E_1 = \varepsilon_{1,A} \times c_A \times d + \varepsilon_{1,B} \times c_B \times d + \varepsilon_{1,C} \times c_C \times d$$

$$E_2 = \varepsilon_{2,A} \times c_A \times d + \varepsilon_{2,B} \times c_B \times d + \varepsilon_{2,C} \times c_C \times d$$

$$E_3 = \varepsilon_{3,A} \times c_A \times d + \varepsilon_{3,B} \times c_B \times d + \varepsilon_{3,C} \times c_C \times d$$

wobei: E_i = Extinktion bei der Meßwellenlänge i
 $\varepsilon_{i,K}$ = molarer bzw. spezifischer Extinktionskoeffizient der Komponente K bei der Meßwellenlänge i (in $l \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ oder $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
 c_K = Konzentration der Komponente K in mol l^{-1} oder g l^{-1}
 d = optische Schichtdicke der Lösung in cm

Dieses lineare Gleichungssystem könnte bei konstanten Extinktionskoeffizienten durch Matrizenrechnung in einfacher Weise gelöst und die Konzentration der Einzelkomponenten berechnet werden. Durch die Abhängigkeit der U,Pu-Extinktionskoeffizienten von der HNO_3 -Konzentration ist dies aber so nicht möglich. Vielmehr müssen alle Extinktionskoeffizienten durch gleichzeitige Bestimmung der HNO_3 -Molarität über die Leitfähigkeit der Lösung korrigiert und die Konzentration der Einzelkomponenten dann mittels eines iterativen Auswerteverfahrens berechnet werden.

Hierzu müssen aber einerseits die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von Haupt- und Untergrundkomponenten bei den benutzten Meßwellenlängen und andererseits die Säure/Schwermetall-Leitfähigkeitsfunktionen (z.B. in 10 g/l-Schritten) bekannt sein und im Auswerteprogramm als Polynome 3. Grades abgespeichert sein.

Die iterative Auswertung wurde von Schmieder et al. ausführlich beschrieben (1). Das Auswerteprogramm des SPECTRAN-in-line Monitors ist in gleicher Weise aufgebaut.

Der Rechner (Commodore PC-40 AT) geht hierbei folgendermaßen vor. Zunächst wird aus der übermittelten Leitfähigkeit mittels der Säure-Leitfähigkeitsfunktion für 0 g/l Metallgehalt die Säurekonzentration grob berechnet. Hiermit werden die jeweiligen Extinktionskoeffizienten korrigiert und anhand der gemessenen Extinktionswerte und der bekannten optischen Schichtdicke die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in erster Näherung berechnet.

Der resultierende Gesamtmetallgehalt dient dazu, über eine Interpolation zwischen den beiden nächstliegenden Säure-Leitfähigkeitskurven eine verbesserte Säuremolarität zu berechnen, die wiederum zu einer verbesserten Berechnung der Wertigkeitskonzentrationen benutzt wird etc. Die Iterationen werden abgebrochen, wenn die Abweichung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Berechnungen der Metallkonzentration $< 1 \%$ sind. Üblicherweise ist dies nach drei Iterationen der Fall.

Die erhaltenen Konzentrationsdaten werden abgespeichert und gleichzeitig entweder als Zahlenwerte oder als Konzentrations-/Zeitdiagramm auf dem PC-Monitor ausgegeben.

Vor dem Start der in-line Messung muß ein Nullabgleich der Extinktionswerte durchgeführt werden, wobei die Durchflußmeßküvette im Bypass mit dem reinen Lösungsmittel (z.B. 2 M HNO_3) gefüllt wird. Diese Daten können in einer Eich-Datei abgespeichert und jederzeit bei einem Neustart oder während der in-line Messungen neu eingelesen bzw. bei Transmissionsänderungen im System durch die im Programm vorhandene Nullpunktkorrektur berichtigt werden.

3.3. Versuchsdurchführung

3.3.1. Herstellung der Meßlösungen

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden bei der Ermittlung von Eichkurven reine U(VI)-Lösungen bzw. U(VI)/U(IV)-Gemische verwendet. Durch Ansetzen von Verdünnungsreihen aus 100 g/l-Stammlösungen wurden Bezugslösungen bekannter Konzentration erhalten, die durch Zugabe eingestellter HNO₃-Lösungen (Titrisol, Fa. MERCK) auf die vorhergesehene Endmolarität gebracht wurden. Die U(VI)-Stammlösungen wurden durch Einwiegen von UO₂(NO₃)₂ x 6 H₂O p.a. (MERCK) oder Uranmetall und anschließendes Auflösen in destilliertem Wasser bzw. HNO₃ hergestellt.

Die Uranlösungen für die Extraktionskolonne (≈ 8 l Lösung meist in 3 M HNO₃) wurden in der gleichen Weise erhalten. Das Uran aus den bei den Rückextraktionen erhaltenen U-Lösungen in verdünnter Salpetersäure wurde in einem Verdampfer wieder aufkonzentriert und konnte für weitere Meßkampagnen verwendet werden.

Das in der Kolonne benutzte 30 Vol.% TBP/n-Dodekan Gemisch wurde durch Waschen mit 0,2 M Na₂CO₃ und verdünnter Salpetersäure von den Degradationsprodukten befreit und wiederverwendet.

U(VI)-Standardlösungen in 30 Vol.% TBP/Kerosin wurden entweder durch Extraktion aus 3 M HNO₃ oder durch direktes Auflösen von UranylNitrat-Hexahydrat in der HNO₃-voräquilibrierten organischen Phase erhalten. Bei der zweiten Methode wurde das Kristallwasser, welches sich als wässrige Phase abgeschieden hatte, im Scheidetrichter abgetrennt.

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit von U(IV) im HNO₃-Medium wurden die U(IV)-Stammlösungen jeweils kurz bevor sie benötigt wurden aus U(VI)-Lösungen durch kathodische Reduktion an Ag-Bleichen (kontrolliertes Potential von ca. - 50 mV gegen die Ag/AgCl-Bezugselektrode) in ca. 90 %iger Ausbeute hergestellt und mit 0,2 M N₂H₄ x H₂O stabilisiert (31). Zur Bereitstellung größerer Mengen an U(IV) für die in-line Messungen an der Laborextraktionskolonne wurden U(VI)-Ausgangslösungen mit einem Gehalt von ca. 100 - 200 g/l Uran, kathodisch an 4 Tantal-Bleichen (Oberfläche ca. 360 cm²) in Gegenwart von Hydrazin reduziert. Hierbei wurde mit einem Platindrahtnetz als Anode bei einer konstanten Gleichspannung von 3,0 V gearbeitet. Diese Reduktionen wurden meist bei einem U(IV)-Anteil von ca. 50 - 70 % abgebrochen, da für eine 100 %ige Ausbeute zu lange Zeiten erforderlich gewesen wären. Die U(IV)-

Lösungen wurden gekühlt in braunen Glasflaschen unter Argonschutzgas aufbewahrt.

3.3.2. Analytische Referenzmethoden

Die Uran-Referenzbestimmung von Stammlösungen bzw. von später während der in-line Messungen gezogenen "off-line" Proben, erfolgte sowohl für wässrige als auch für organische Proben nach der Davies und Gray-Methode bzw. einer optimierten potentiometrischen Variante (32,33). Bei der Davies und Gray-Titration wird das U(VI) mittels Fe(II)-sulfat in phosphorsaurem Medium zu U(IV) reduziert und anschließend mit $K_2Cr_2O_7$ oxidimetrisch titriert. Es ergibt sich eine Standardabweichung von 0,45 %. Die potentiometrischen Titrationsen wurden mittels eines automatischen Titroprocessors ausgeführt (METROHM 636 mit Dosimat 635).

Der U(IV)-Gehalt von Stammlösungen wurde durch direkte Titration der Proben ohne vorherige Fe(II)-Reduktion bestimmt. Standard-U(IV)-Lösungen zur Kontrolle der Genauigkeit der Methode wurden hierbei durch Auflösen von U-Metall in H_3PO_4 gewonnen, wobei das Uran in der vierwertigen Oxidationsstufe anfällt. Der Endpunkt wird trotz einer Verschiebung des Potentialsprungs bei Anwesenheit von Hydrazin richtig bestimmt.

Eine zweite Referenzmessung an Stammlösungen und "off-line" Proben erfolgte in einem Zweistrahlenspektrometer (Perkin-Elmer 552) durch spektrophotometrische Bestimmung im HNO_3 -Medium. Anhand der zuvor ermittelten Konzentrationen der "freien" Säure wurden die bekannten Extinktionskoeffizienten bei 415 und 648 nm korrigiert und die Konzentration von U(VI) und U(IV) berechnet.

Die Bestimmung der "freien" Säure von U-Proben erfolgte nach Zugabe eines 1:1-Gemisches aus $KF/(NH_4)_2C_2O_4$ zur Vermeidung der U-Hydrolyse mit NaOH-Lösung (Titrisol, Fa. MERCK) durch Neutralisationstiteration (34). Der Gehalt wurde hierbei ebenfalls mittels des METROHM-Titrators, kombiniert mit einer Glaselektrode, durch automatische Endpunktsanzeige ermittelt. Die Standardabweichung beträgt 1 %.

Die "freie" Säure von TBP/Kerosin-Lösungen wurde aus der HNO_3 -Konzentrationsdifferenz der mit der organischen Phase kontaktierten wässrigen Phase bestimmt.

3.3.3. Laborextraktionskolonne und Probenahme / Bypass-System

Eine Aussage über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von in-line Messungen läßt sich am besten machen, wenn der Monitor an einen kontinuierlichen Prozeßstrom angeschlossen ist und gleichzeitig Referenzmessungen von gezogenen Proben mit den in-line Daten verglichen werden können. Daher wurden die Durchflußmeßzellen des lichtleiteradaptierten SPECTRAN in Bypass-Leitungen einer Laborextraktionskolonne eingebaut, um so in-line Messungen möglichst realitätsnah simulieren zu können.

Die Kolonne dient alleine dazu, kontinuierliche U(Pu)-haltige "Prozeßströme" zur Verfügung zu stellen, bei denen durch Wahl geeigneter Extraktionsbedingungen die Konzentration der einzelnen Spezies innerhalb eines interessierenden Konzentrationsbereiches variiert und mit dem Monitor gemessen werden kann.

In der pulsierten Siebbodenkolonne (aktive Länge: 120 cm, Innendurchmesser 50 mm, freier Querschnitt 20 %) aus DURAN-Glas, welche in einer Handschuhbox installiert ist, können die wässrige HNO₃-haltige und die organische 30 Vol.% TBP/n-Dodekan-Phase im Gegenstrom miteinander kontaktiert werden. Nach der Phasentrennung in horizontal angeordneten Dekantern wird die organische Phase am oberen, die wässrige Phase am unteren Ende der Kolonne abgezogen.

Zur Erzeugung des Pulses dient ein Faltenbalg, der über einen pneumatisch gesteuerten Kurzhubzylinder bewegt wird. Die Pulsfrequenz kann über elektronische Taktgeber, der Hub mittels der Kolbenamplitude variiert werden. Mit Füllstandsanzeigen versehene Vorratsbehälter aus Edelstahl wurden zur Aufnahme der zu- und ablaufenden U(Pu)-Medien mit der Kolonne über 3/8"-V4A-Leitungen verbunden. Die Medienförderung und -einspeisung erfolgt mit explosionsgeschützten Membrandosierpumpen, durch welche die gewünschten Flußverhältnisse von organischer/wässriger Phase in der Kolonne eingestellt werden können.

Eine Probenahmeverrichtung zur kontinuierlichen Abscheidung und Einspeisung der wässrigen bzw. organischen Phase in die Bypass-Leitungen wurde zwischen zwei Kolonnenschüssen der Extraktionskolonne eingebaut (siehe Kolonnenteilabschnitt Abb. 2).

In Abb. 7 ist sie im Detail dargestellt. Die organische Phase wird durch die untere, die wässrige Phase durch die obere trichterförmige Öffnung aus der Kolonne in

die jeweilige Bypassleitung entnommen. Die Fließgeschwindigkeit kann durch Ventile bzw. im Falle der organischen Phase durch ein "Kugelventil", welches oberhalb des Entnahmetrichters angeordnet ist, geregelt werden. Die Edelstahlkugel läßt die organische Phase nur in den Bypass abfließen, wenn sich genügend TBP/Kerosin-Tröpfchen im Trichter angesammelt haben und koalesziert sind, so daß die Kugel durch den Auftrieb der gesammelten organischen Phase angehoben wird.

Nachdem die organische bzw. wässrige Phase die in-line Meßküvetten durchflossen haben, werden sie unter- bzw. oberhalb wieder unverändert in die Kolonne zurückgeleitet.

Die Zeit zwischen Probenahme und Messung in der jeweiligen Durchflußmeßzelle beträgt bei der organischen Phase 9 s, bei der wässrigen Phase ca. 30 s.

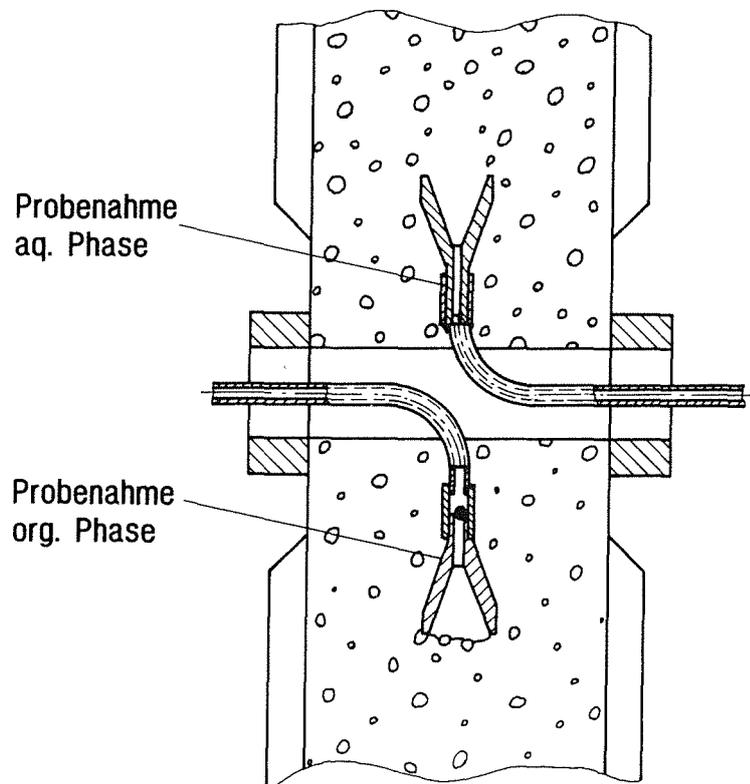


Abb. 7: Probenahmevorrichtung zur kontinuierlichen Einspeisung der organischen bzw. wässrigen Phase in die entsprechende Bypass-Leitung

Obwohl die Probenahmeverrichtung die beiden Phasen sauber trennt, kann das Eindringen von feinsten organischen Tröpfchen (Entrainment) in die wässrige Bypassleitung nicht gänzlich verhindert werden; ein wesentlicher Einfluß auf die Meßergebnisse konnte aber bei den bisherigen Messungen nicht festgestellt werden (vgl. für größere wässrige Tröpfchen in der organischen Bypassleitung Abschnitt 4.2.1.).

In den Bypassleitungen sind hinter den Durchflußküvetten 3-Wege-Ventile eingebaut, durch die während der Messung Proben entnommen werden können.

Zum Nullabgleich bzw. zur Neukalibrierung der in-line Meßanordnung kann der Bypass bei laufender Extraktion von der Kolonne getrennt und entleert werden. Über das 3-Wege-Ventil kann er dann entweder mit Salpetersäure oder einer Uran-Standardlösung aus einem Vorratsgefäß (nicht eingezeichnet in Abb. 2) gefüllt werden.

4. Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1. Kalibriermessungen

Um in-line Messungen an Uran-Prozeßlösungen durchführen zu können, war es zuvor erforderlich, Eichfunktionen für die U(VI)- und U(IV)-Extinktionskoeffizienten und für die Leitfähigkeit U-haltiger HNO₃-Lösungen zu ermitteln, welche im PC-Auswerteprogramm abgespeichert werden können. Solche Eichfunktionen sind zwar für die Maxima der jeweiligen Absorptionsbanden bekannt (1), aufgrund des speziellen SPECTRAN-Meßprinzips wurden aber auch Meßwellenlängen gewählt, bei denen andere Oxidationsstufen einen möglichst geringen Beitrag zur Extinktion liefern. Die Eichmessungen erfolgten in normalen Quarzglasküvetten (Fa. Hellma), die über eine angeflanschte Halterung in den "konventionellen" Strahlengang des SPECTRAN-Photometers (d.h. VIS/NIR-Strahler direkt am Meßkopf) positioniert werden konnten.

4.1.1. Eichdaten für U(VI) in HNO₃ bzw. TBP/Kerosin-Lösungen

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Extinktion von U(VI) neben der Urankonzentration auch durch die HNO₃- bzw. NO₃⁻-Konzentration der Lösung beeinflusst wird (35).

Die in HNO₃-Medien bis 5 M hauptsächlich vorhandenen UO₂²⁺ und UO₂(NO₃)⁺-Spezies tragen beide zur Gesamtextinktion bei, so daß sich bei einer Veränderung des zugehörigen Gleichgewichtes durch Erhöhung oder Erniedrigung der Salpetersäurekonzentration auch der resultierende Extinktionskoeffizient ändert. Eine Messung in der Flanke der U(VI)-Absorptionsbande bei 456 nm bringt im vorliegenden Meßproblem den Vorteil, daß ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration auch bei höheren Urangelhalten noch erfüllt ist (z.B. treten Konzentrationen bis zu ≈ 80 g/l U in der BX-Kolonne (36) auf). Überdies muß bei dieser Wellenlänge die optische Schichtdicke nicht allzu klein gewählt werden, um gewünschte Extinktionswerte von < 1,5 zu erhalten*.

* Ein weiterer Grund, die Meßwellenlänge mehr in den langwelligen Teil der Absorptionsbande zu legen war, daß hier auch kaum Störungen durch Untergrundabsorption von gelblich gefärbten TBP-Degradationsprodukten bzw. durch Korrosionsprodukte (Fe(III), Ni(II)) zu erwarten sind.

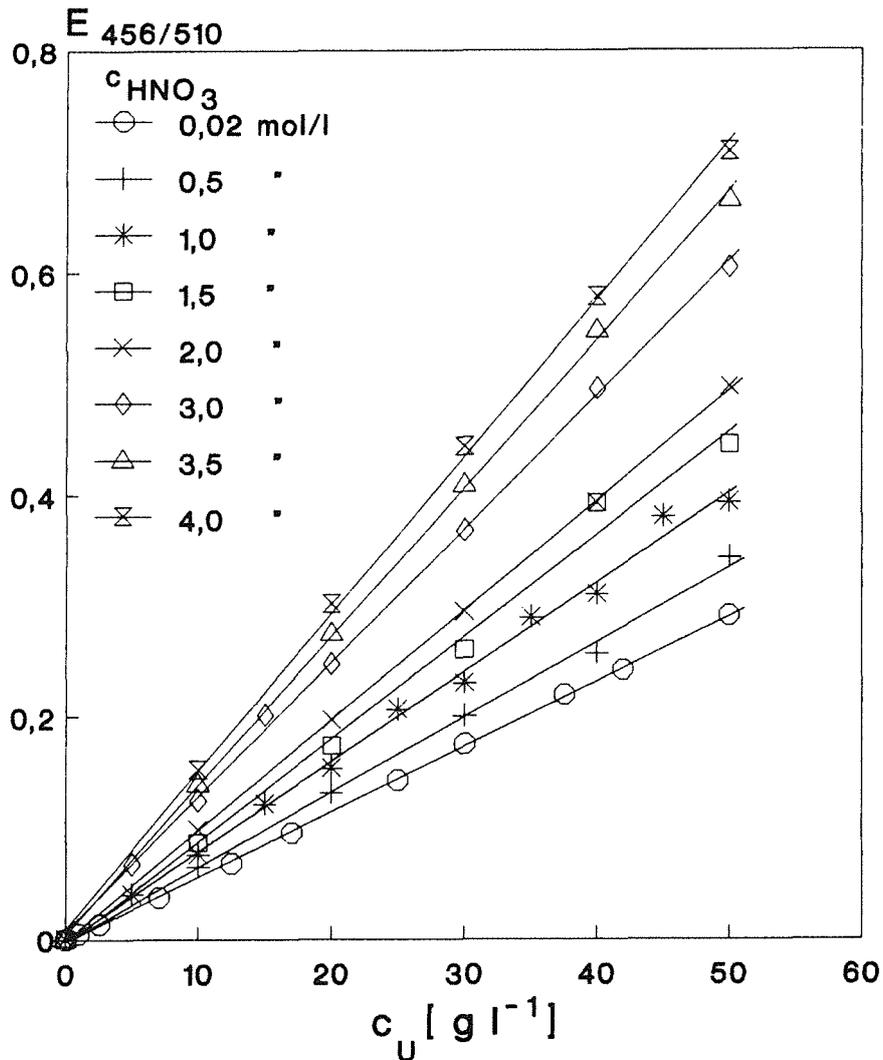


Abb. 8: U(VI)-Extinktion bei 456 nm als Funktion der Urankonzentration bei verschiedenen HNO_3 -Molaritäten; Referenzwellenlänge: 510 nm; optische Schichtdicke: 10 mm

Allgemein gilt, daß bei Extinktionswerten von 0,2 - 0,7 der relative Fehler in der Konzentrationsbestimmung am geringsten ist (37).

Abb. 8 zeigt eine Überprüfung des Beer'schen Gesetzes bei der gewählten Meßwellenlänge von 456 nm und einer optischen Schichtdicke von 10 mm. Im untersuchten Konzentrationsbereich bis 50 g/l U(VI) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration in Gegenwart von 0,02 bis 4 M HNO_3 . Bei konstanter Konzentration nehmen die U(VI)-Extinktionswerte mit steigender Salpetersäuremolarität zu.

Die aus Messungen mit U(VI)-Standardlösungen erhaltenen spezifischen Extinktionskoeffizienten bei 456 nm als Funktion der HNO₃-Konzentration zeigt Abb. 9.

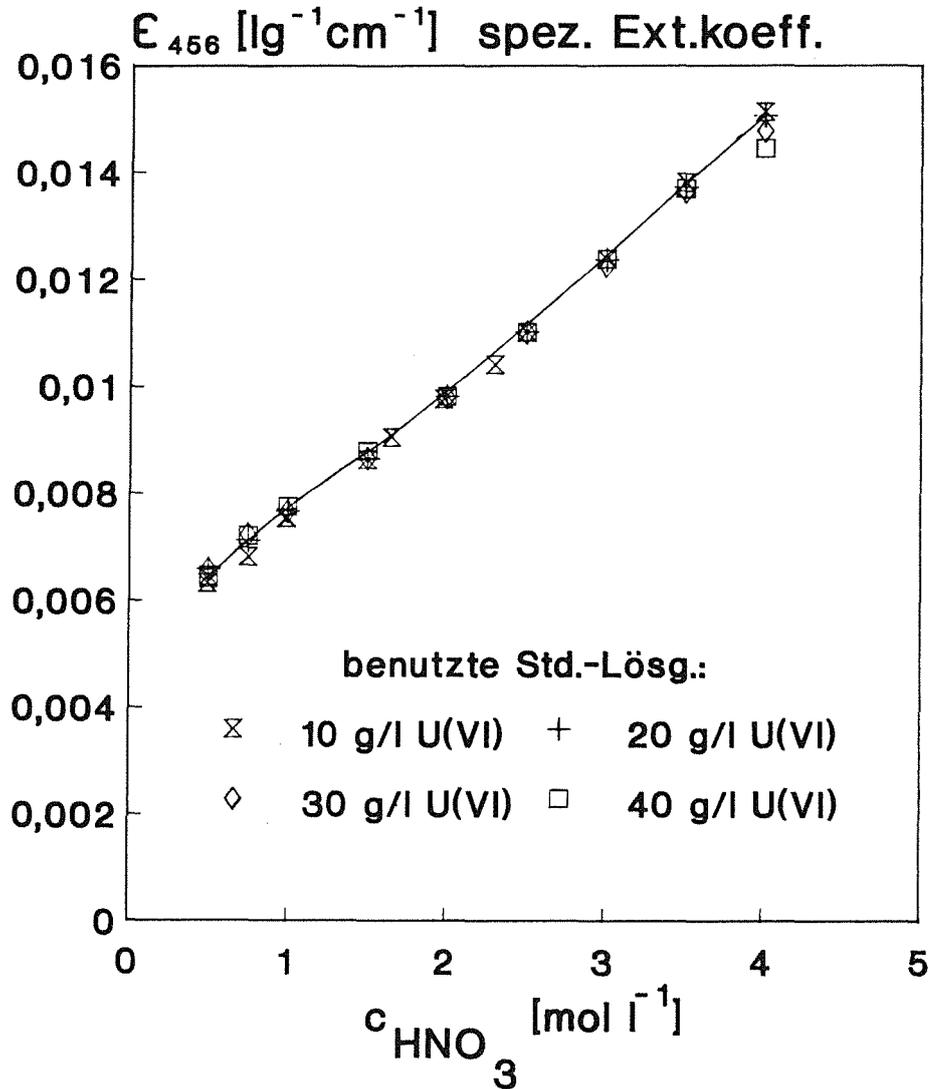


Abb. 9: Spezifischer Extinktionskoeffizient von U(VI) bei 456 nm als Funktion der HNO₃-Molarität (Referenzwellenlänge: 510 nm)

Die aus den unterschiedlich konzentrierten Standardlösungen mehrfach bestimmten Extinktionskoeffizienten stimmen gut miteinander überein, allenfalls bei 4 M HNO₃ deuten sich beginnende Abweichungen vom Lambert-Beer'schen Gesetz an. Der in Abhängigkeit von der Salpetersäuremolarität

ansteigende spez. Extinktionskoeffizient läßt sich durch folgende Funktion wiedergeben.

$$\varepsilon_{456,U(VI)} = 5,2509 \times 10^{-03} + 2,4758 \times 10^{-03} \times [\text{HNO}_3] - 9,5286 \times 10^{-5} \times [\text{HNO}_3]^2 + 2,2702 \times 10^{-05} \times [\text{HNO}_3]^3$$

Dieses Polynom 3. Grades wurde durch nichtlineare Regressionsanalyse mit Hilfe des mehrdimensionalen NEWTON-Verfahrens aus den Meßdaten erhalten und im PC-Auswerteprogramm abgespeichert (38). Eine U(VI)-Untergrundabsorption bei der U(IV)-Meßwellenlänge von 648 nm ist nicht vorhanden.

Die Lage der U(VI)-Absorptionsbande in 30 Vol.% TBP/Keroson verändert sich gegenüber der in HNO₃-Lösung nicht, nur die Feinstruktur ist ausgeprägter (1).

Abb. 10 gibt die Überprüfung des Beer'schen Gesetzes in diesem System mit dem SPECTRAN-Photometer wieder. Bei der benutzten Schichtdicke von 10 mm steigen bis zu einer Konzentration von ca. 70 g/l die Extinktionswerte bei 456 nm linear an, dann kommt es zu negativen Abweichungen. Die in der Literatur beschriebene Konstanz des U(VI)-Extinktionskoeffizienten in TBP/Kerosin (1) konnte für den untersuchten Bereich zwischen 0,2 und 0,6 mol/l HNO₃ auch bei 456 nm bestätigt werden.

Mit Werten von $1 \times 10^{-2} \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegt er in etwa bei der gleichen Größenordnung wie beim U(VI)/HNO₃-System.

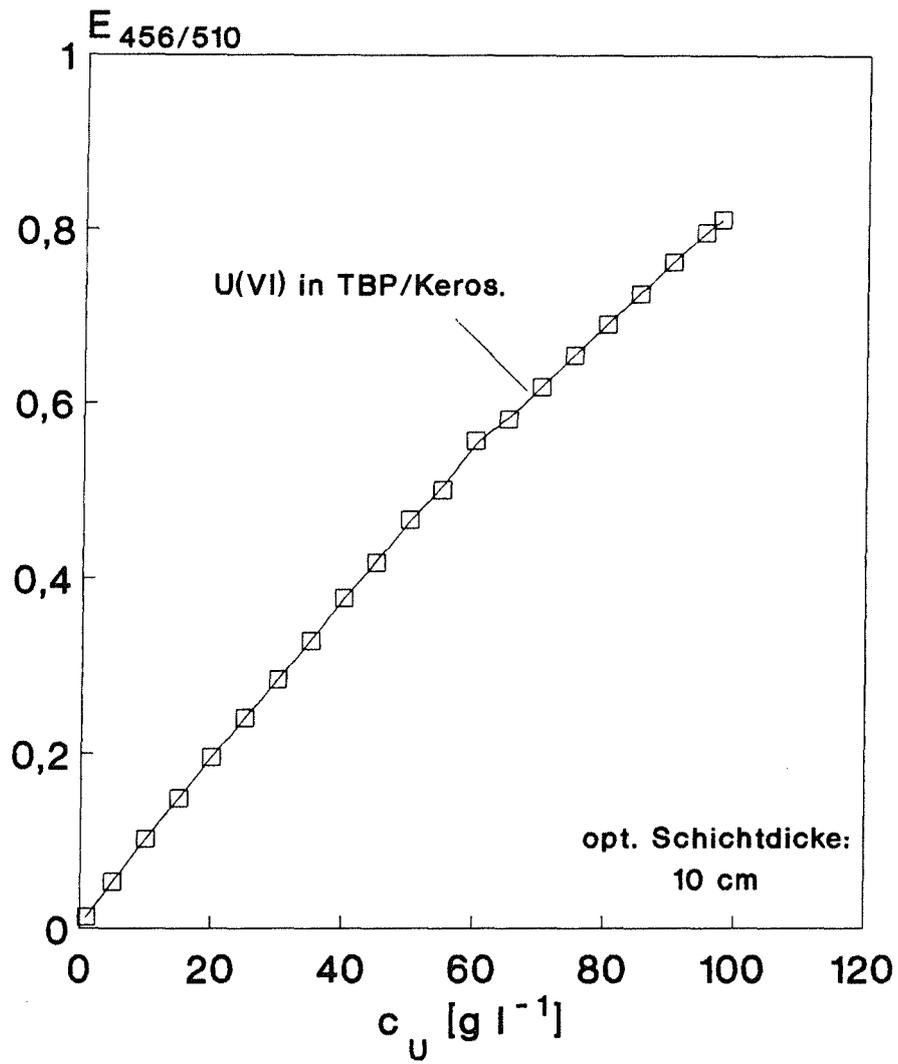


Abb. 10: Extinktion von U(VI) in 30 Vol.% TBP/Kerosin bei 456 nm in Abhängigkeit von der U(VI)-Konzentration; Referenzwellenlänge: 510 nm; optische Schichtdicke: 10 mm

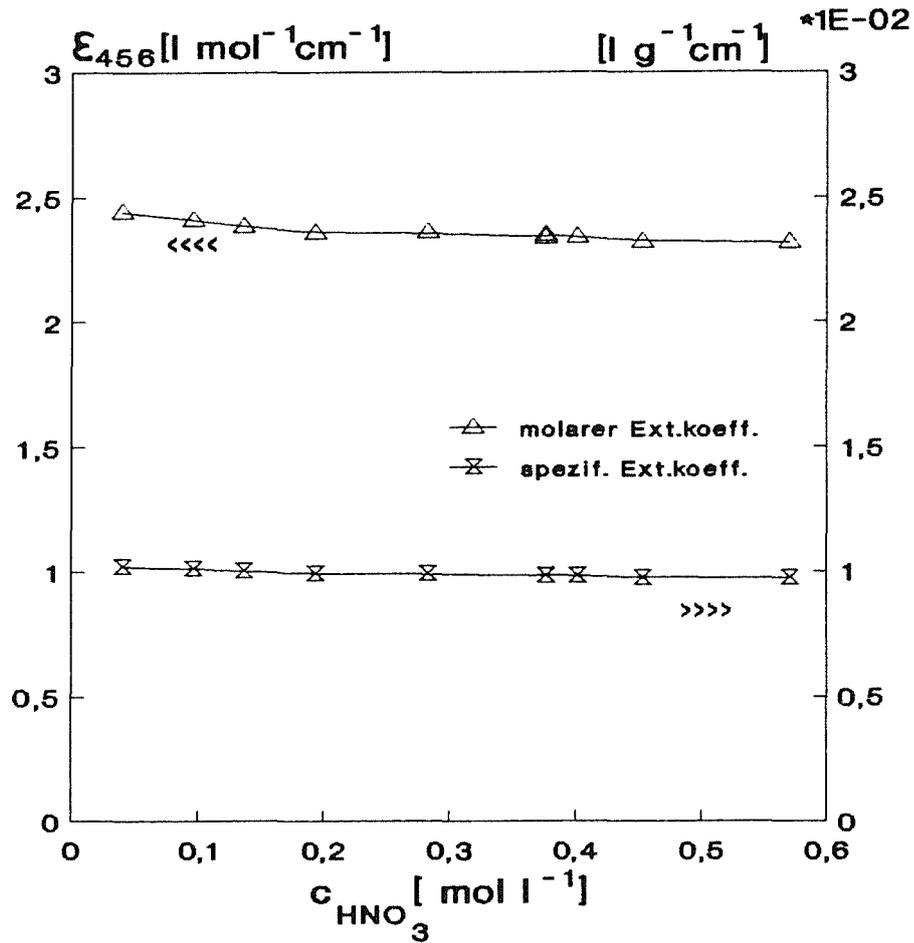


Abb. 11: Spezifischer Extinktionskoeffizient von U(VI) bei 456 nm in 30 Vol.% TBP/Kerosin als Funktion der HNO₃-Konzentration; Referenzwellenlänge: 510 nm

Wie aus Abb. 11 zu entnehmen ist, ändert sich der Wert bei Säurekonzentrationen > 0,2 M im Rahmen des Meßfehlers nicht, bei HNO₃-Molaritäten < 0,2 M ist eine geringfügige Steigerung um bis zu 3,5 % festzustellen. Aufgrund dieses Befundes kann bei in-line Messungen von U(VI) in der organischen Phase von einer Korrektur des Extinktionskoeffizienten durch Leitfähigkeitsmessungen abgesehen werden.

4.1.2. Eichdaten für U(IV) im HNO₃-Medium

Wie schon bei der U(VI)-Oxidationsstufe ist auch bei U(IV) eine Überprüfung des linearen Zusammenhangs zwischen Extinktion und Konzentration erforderlich, um den Gültigkeitsbereich des Beer'schen Gesetzes festzustellen. Abb. 12 zeigt die U(IV)-Extinktion in 1 M HNO₃ bei einer Meßwellenlänge von 648 nm im Maximum der Absorptionsbande (Referenzwellenlänge 700 nm*) bei optischen Schichtdicken von 10 und 1 mm.

Während bei der größeren Schichtdicke schon ab ca. 5 g/l U(IV) eine Abweichung von der Linearität auftritt, ist das Beer'sche Gesetz bei 1 mm Dicke der absorbierenden Flüssigkeitsschicht bis etwa 40 g/l erfüllt. Will man im Falle kleiner U(IV)-Konzentrationen eine hohe Empfindlichkeit der Messung erreichen, d.h. eine größere Steigung dE/dc der Eichgeraden, ist die Schichtdicke von 10 mm vorzuziehen. Bei höheren Konzentrationen dagegen muß die Schichtdicke deutlich verringert werden, um über einen weiteren Meßbereich eine lineare Extinktions-/Konzentrationsabhängigkeit zu erhalten; allerdings muß aufgrund der geringeren Steigung der Eichgeraden ein Empfindlichkeitsverlust in Kauf genommen werden.

Auch beim U(IV)-HNO₃-System liegen in der Lösung mehrere Spezies vor, die abhängig von der U(IV)- und HNO₃-Konzentration miteinander im Gleichgewicht stehen. So treten bei ca. 0,5 M HNO₃ vermehrt U⁴⁺ und UOH³⁺ auf, während in Lösungen > 4 M HNO₃ UNO₃³⁺ bis U(NO₃)₄ die Hauptkomponenten sind (39). Aufgrund dieser Komplexe, die in unterschiedlichem Maß zur Extinktion beitragen, wird auch hier eine Abhängigkeit des resultierenden U(IV)-Extinktionskoeffizienten von der mit der Salpetersäurekonzentration variierenden Gleichgewichtszusammensetzung beobachtet.

* Es wurden auch die Daten für eine Referenzwellenlänge von 510 nm (entsprechend der U(VI)-Referenzwellenlänge) aufgenommen, um bei späteren 3-Komponenten-Messungen mit drei Meß- und einem Referenzfilter allein auf diese Wellenlänge beziehen zu können. Die Eichdaten unterscheiden sich jedoch kaum von denen bei der 700 nm Referenzwellenlänge.

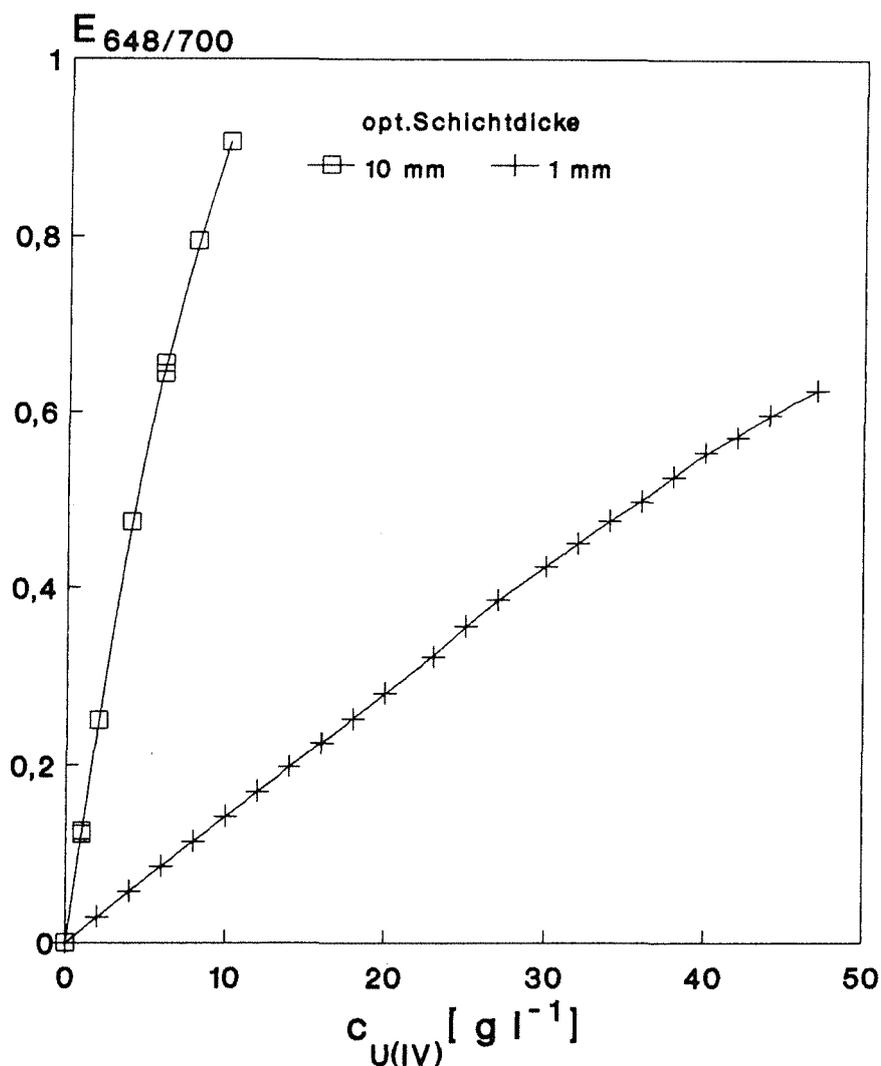


Abb. 12: Extinktion von U(IV) bei 648 nm als Funktion der U(IV)-Konzentration bei zwei optischen Schichtdicken; Referenzwellenlänge: 700 nm; 1 M HNO₃-Medium

Abb. 13 zeigt die ermittelten spezifischen U(IV)-Extinktionskoeffizienten bei 648 nm und bei 456 nm (U(IV)-Untergrund bei der U(VI)-Meßwellenlänge) als Funktion der HNO₃-Molarität. Während der Extinktionskoeffizient bei 648 nm zwischen 0,5 - 4 mol/l HNO₃ von Werten um 0,155 bis auf 0,11 l g⁻¹ cm⁻¹ um etwa 30 % absinkt, steigt der U(IV)-Untergrundextinktionskoeffizient im selben Bereich um ca. 20 % an. Die aus nichtlinearer Regressionsanalyse gewonnenen Ausgleichsfunktionen für das PC-Auswerteprogramm lauten:

$$\epsilon_{648,U(IV)} = 0,1579 - 1,8102 \times 10^{-02} \times [HNO_3] + 1,3853 \times 10^{-04} \times [HNO_3]^2 + 3,1310 \times 10^{-04} \times [HNO_3]^3$$

und

$$\epsilon_{456, \text{U(IV)}} = 1,6444 \times 10^{-02} + 1,1173 \times 10^{-03} \times [\text{HNO}_3] - 6,0945 \times 10^{-05} \times [\text{HNO}_3]^2 + 1,0804 \times 10^{-05} \times [\text{HNO}_3]^3$$

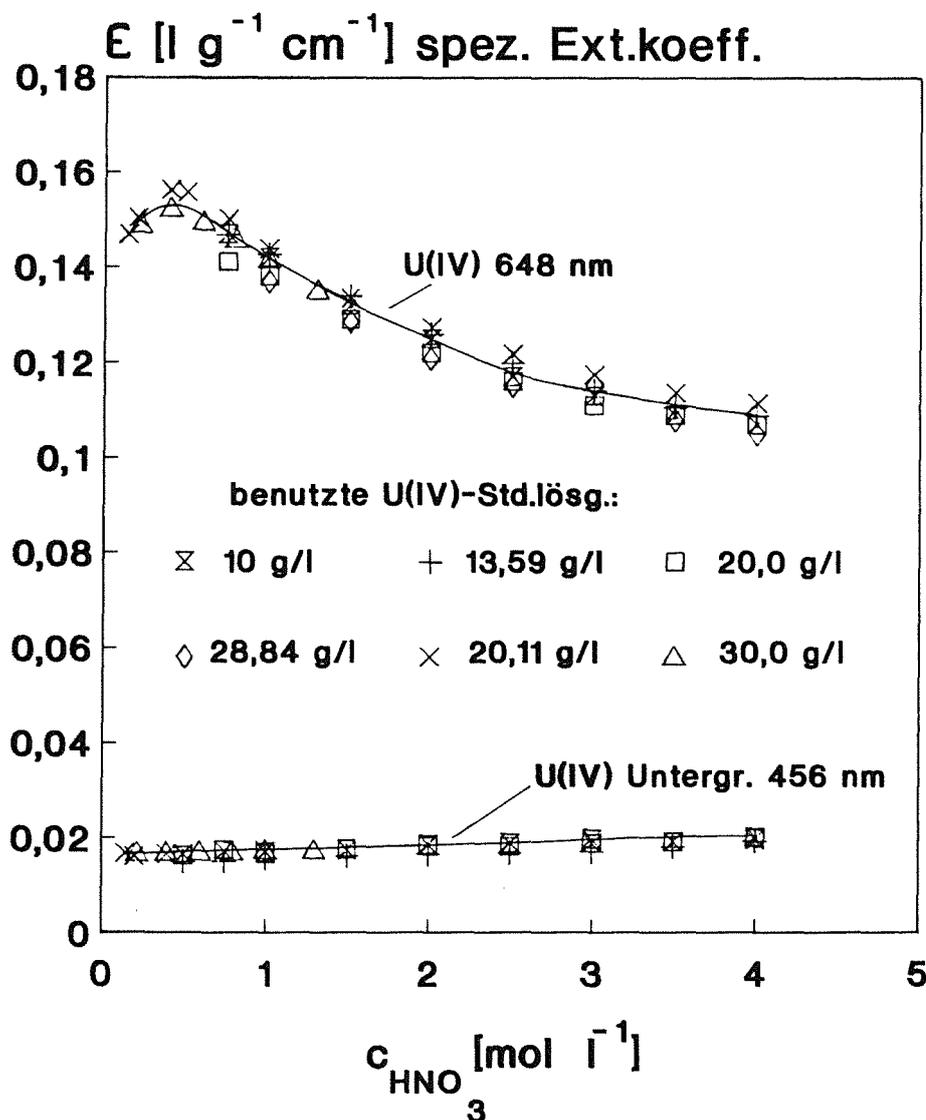


Abb. 13: Spezifische U(IV)-Extinktionskoeffizienten bei 648 und 456 nm als Funktion der HNO_3 -Konzentration

Durch die Oxidationsempfindlichkeit des U(IV) im HNO_3 -Medium ist kommerziell kein definiertes U(IV)-Standardmaterial erhältlich, sondern muß durch elektrolitische Reduktion und Stabilisierung mit Hydrazin hergestellt werden. Bei der Bestimmung des U(IV)-Gehaltes der jeweils angesetzten Standardlösung durch oxidimetrische Titration oder spektrophotometrische Bestimmung im Laborspektralphotometer tritt dann ein etwas größerer Meßfehler auf. Die anhand verschiedener Standardlösungen mehrfach bestimmten Einzelmeßwerte des Extinktionskoeffizienten zeigen daher beim U(IV)-System keine so gute Überein-

stimmung wie beim U(VI)-System. Durch die 6-fache Bestimmung wird der Meßfehler aber in gewissem Maße ausgemittelt.

4.1.3. Leitfähigkeitseichmessungen U-haltiger HNO₃-Lösungen

Zur Korrektur der HNO₃-abhängigen Uranextinktionskoeffizienten ist eine Säurebestimmung über die Leitfähigkeit der Lösung notwendig. Eichdaten sind nach unserer Kenntnis aus der Literatur bis 50 g/l bekannt (1). Um den Meßbereich zu erweitern, wurden ergänzende Messungen zwischen 0 - 100 g/l (in 10 g/l-Schritten) mit der beschriebenen Vierelektrodenleitfähigkeitsmeßzelle durchgeführt, wobei auf die heute allgemein gültige Referenztemperatur von 25 °C gegenüber 20 °C bei den alten Daten bezogen wurde. Abb. 14 zeigt die Leitfähigkeit der U-Lösungen als Funktion der HNO₃-Konzentration (aus Platzgründen wurden nur die Kurven bis 70 g/l Uran eingezeichnet). Der Verlauf der Kurven stimmt mit den Literaturdaten überein, d.h. bei steigendem Metallgehalt nimmt die Leitfähigkeit bei konstanter HNO₃-Konzentration ab. Die bei gleicher Urankonzentration erhaltenen Meßdaten wurden als Polynome 3. Grades approximiert und als Säure/Schwermetall-Leitfähigkeitsfunktionen im Auswerteprogramm abgespeichert. Durch Interpolation zwischen den einzelnen Kurven kann somit bei der Auswertung die HNO₃-Molarität berechnet werden.

Die mittels nichtlinearer Regressionsanalyse (vgl. S. 30) ermittelten Säure / Schwermetall-Leitfähigkeitsabhängigkeiten im Bereich 0 - 100 g/l Uran werden durch die folgenden Funktionen beschrieben:

wobei

$c_H(n)$ = Säurekonz. in mol/l bei n g/l Urankonzentration

X = elektrol. Leitfähigkeit in mS/cm

$$c_H(0) = -5,2853E-04 + 3,4729E-03 \times X - 3,6917E-06 \times X^2 + 6,8319E-09 \times X^3$$

$$c_H(10) = -2,8451E-02 + 3,2159E-03 \times X - 2,0453E-06 \times X^2 + 5,2155E-09 \times X^3$$

$$c_H(20) = -5,3354E-02 + 3,6337E-03 \times X - 4,0339E-06 \times X^2 + 7,7443E-09 \times X^3$$

$$c_H(30) = -7,9803E-02 + 3,8451E-03 \times X - 4,5050E-06 \times X^2 + 8,5392E-09 \times X^3$$

$$c_H(40) = -1,0037E-01 + 3,9655E-03 \times X - 4,7502E-06 \times X^2 + 9,1427E-09 \times X^3$$

$$c_H(50) = -1,1566E-01 + 4,0615E-03 \times X - 5,0471E-06 \times X^2 + 9,8070E-09 \times X^3$$

$$c_H(60) = -1,3410E-01 + 3,9206E-03 \times X - 2,9983E-06 \times X^2 + 7,9948E-09 \times X^3$$

$$c_H(70) = -1,6478E-01 + 4,3409E-03 \times X - 4,4181E-06 \times X^2 + 9,7281E-09 \times X^3$$

$$\begin{aligned}c_H(80) &= -1,8767E-01 + 4,5081E-03 \times X - 4,7191E-06 \times X^2 + 1,0365E-08 \times X^3 \\c_H(90) &= -2,1221E-01 + 4,7092E-03 \times X - 5,1799E-06 \times X^2 + 1,1309E-08 \times X^3 \\c_H(100) &= -2,3524E-01 + 4,8940E-03 \times X - 5,5232E-06 \times X^2 + 1,2135E-08 \times X^3\end{aligned}$$

Die Leitfähigkeiten U(IV)-haltiger HNO₃-Lösungen dürften sich wie die von Pu(IV) (1) zumindest bei niederen Konzentrationen nicht allzusehr von den U(VI)-Daten unterscheiden. Kontrollmessungen hierzu müssen aber noch durchgeführt werden.

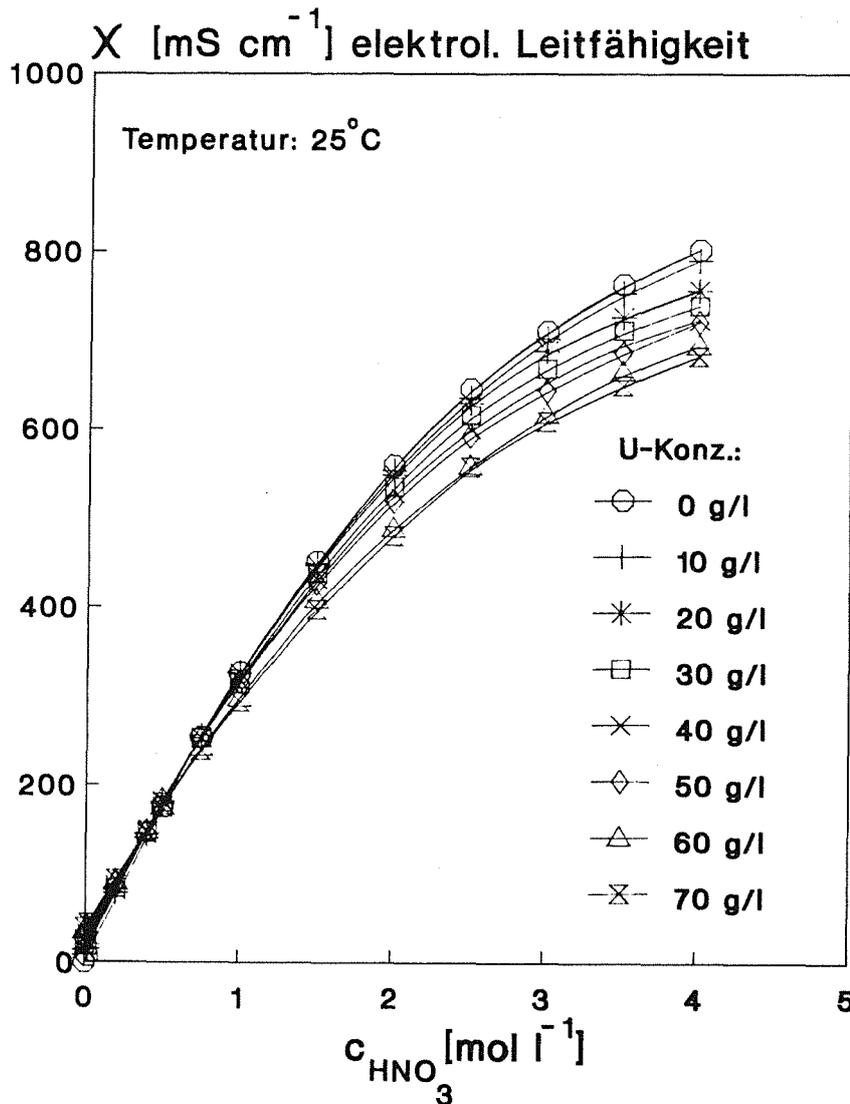


Abb. 14: Elektrolytische Leitfähigkeit von U-haltigen HNO₃-Lösungen als Funktion der Salpetersäuremolarität; Referenztemperatur: 25 °C

4.2. Vergleich von in-line- mit Laboranalysedaten

Um eine Aussage über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßmethode zu erhalten, ist es erforderlich, die in den Bypass-Strömen der Laborextraktionskolonne in-line gemessenen Konzentrationswerte mit "off-line"-Daten zu vergleichen. Hierzu wurde während der Messung über einen bestimmten Zeitraum von ca. 3 - 5 Minuten ein Teil des kontinuierlich aus der Kolonne abgezogenen Bypass-Stromes hinter den in-line Meßküvetten über ein 3-Wege-Ventil entnommen (vgl. Abschnitt 3.3.3.) und anschließend mit konventionellen Labormethoden analysiert.

Diese Referenzdaten konnten dann mit dem Mittelwert der abgespeicherten in-line Konzentrationswerte des entsprechenden Probenahmezeitraumes verglichen werden. Die Probenahme erfolgte immer in Zeitabschnitten, bei denen keine großen Konzentrationsänderungen am Meßpunkt auftraten.

4.2.1. U(VI) in TBP/Kerosinlösungen

Die ersten, am einfachsten durchzuführenden in-line Messungen erfolgten im organischen Bypass der Extraktionskolonne (siehe Abb. 2), da hier aufgrund des konstanten U(VI)-Extinktionskoeffizienten keine Korrektur mittels Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen werden mußte.

Abb. 15 zeigt die Überwachung einer U(VI)-Rückextraktion von der organischen in die wässrige Phase.

In diesem mittels der PC-Auswerteeinheit aufgezeichneten Histogramm ist die mit zunehmender Zeitdauer abnehmende U-Konzentration in der organischen Phase als Funktion der Zeit aufgetragen. Ausgehend von einer U(VI)-Konzentration von ca. 72 g/l in der organischen Phase wurde die HNO₃-Konzentration der wässrigen Phase sukzessive von 3 auf 0,01 M erniedrigt, so daß durch das hiermit verbundene Absinken des U(VI)-Verteilungskoeffizienten eine zunehmende U-Rückextraktion erfolgte. Beide Medien wurden wegen der relativ geringen Kolonnenhöhe im Kreislaufbetrieb gefahren. Die Erniedrigung der HNO₃-Molarität wurde durch Zusp eisung verdünnter Salpetersäure und gleichzeitiger Entnahme U-beladener wässriger Phase bewirkt.

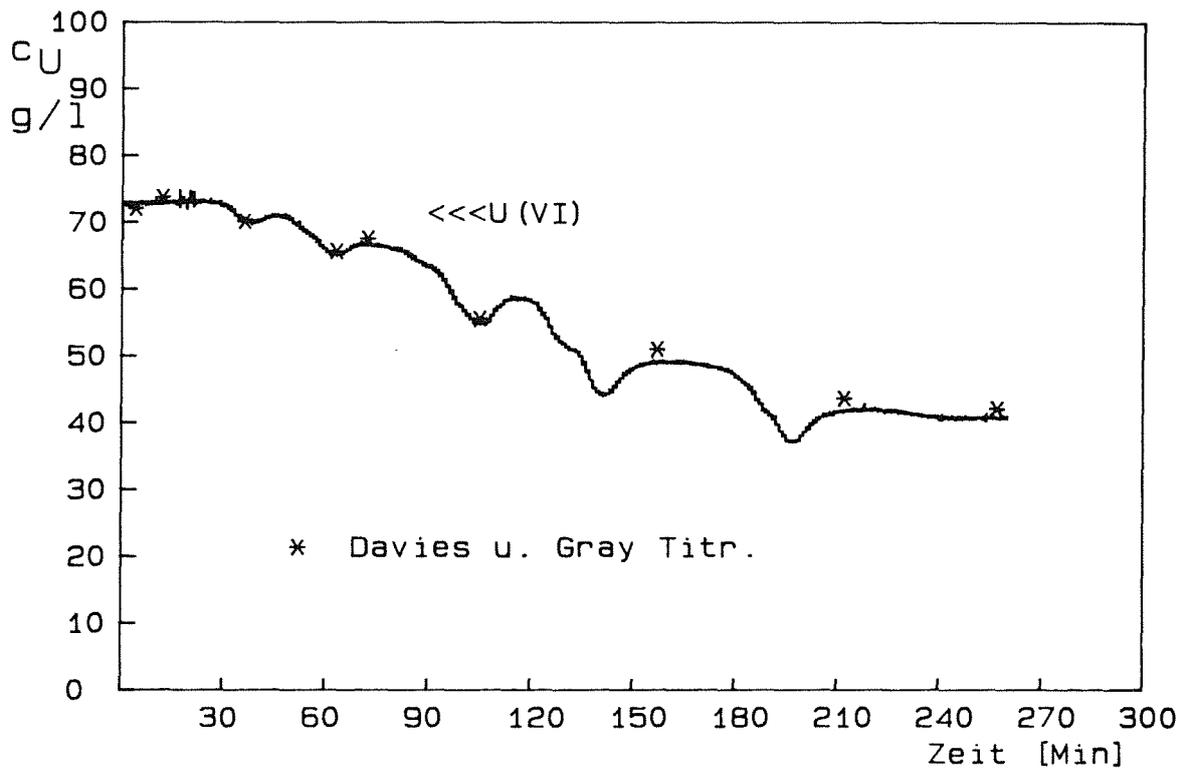


Abb. 15: Histogramm der in-line Messung einer U(VI)-Rückextraktion von der organischen in die wässrige Phase; U-Konzentration im organischen Bypass-Strom der Extraktionskolonne (30 Vol. % TBP/Kerosin)

Deutlich ist die jeweils starke Abnahme der Urankonzentration in der organischen Phase bei Zuspeisung von unbelasteter verdünnter Säure und die nachfolgende Einstellung einer neuen U-Gleichgewichtskonzentration zu erkennen. Die in das Diagramm eingezeichneten Kreuze zeigen die mittels Davies und Gray-Titration erhaltenen U(VI)-Konzentrationswerte der erwähnten "off-line"-Proben im Vergleich zur in-line Meßkurve.

Die diskontinuierlich gemessenen Daten stimmen gut mit den direkt im Bypass-Prozeßstrom ermittelten Werten überein.

Sehr klar kommt der wesentlich höhere Informationsgehalt der in-line Messung zum Vorschein. Während die in größeren Zeitabständen bestimmten Einzelwerte das Absinken der Urankonzentration nur grob wiedergeben, ist den ohne Unterbrechung aufgezeichneten Daten des in-line Monitors jede dazwischen liegende Konzentrationsveränderung zu entnehmen.

In Abb. 16 sind für U(VI) in organischer Lösung eine größere Anzahl von in-line Meßwerten den entsprechenden Laboranalysedaten (Messungen im Laborspektrophotometer und mit der Davies und Gray-Titration) gegenübergestellt. Eine vollständige Übereinstimmung zwischen den Daten wäre gegeben, wenn die resultierenden Meßpunkte genau auf der Diagonalen lägen.

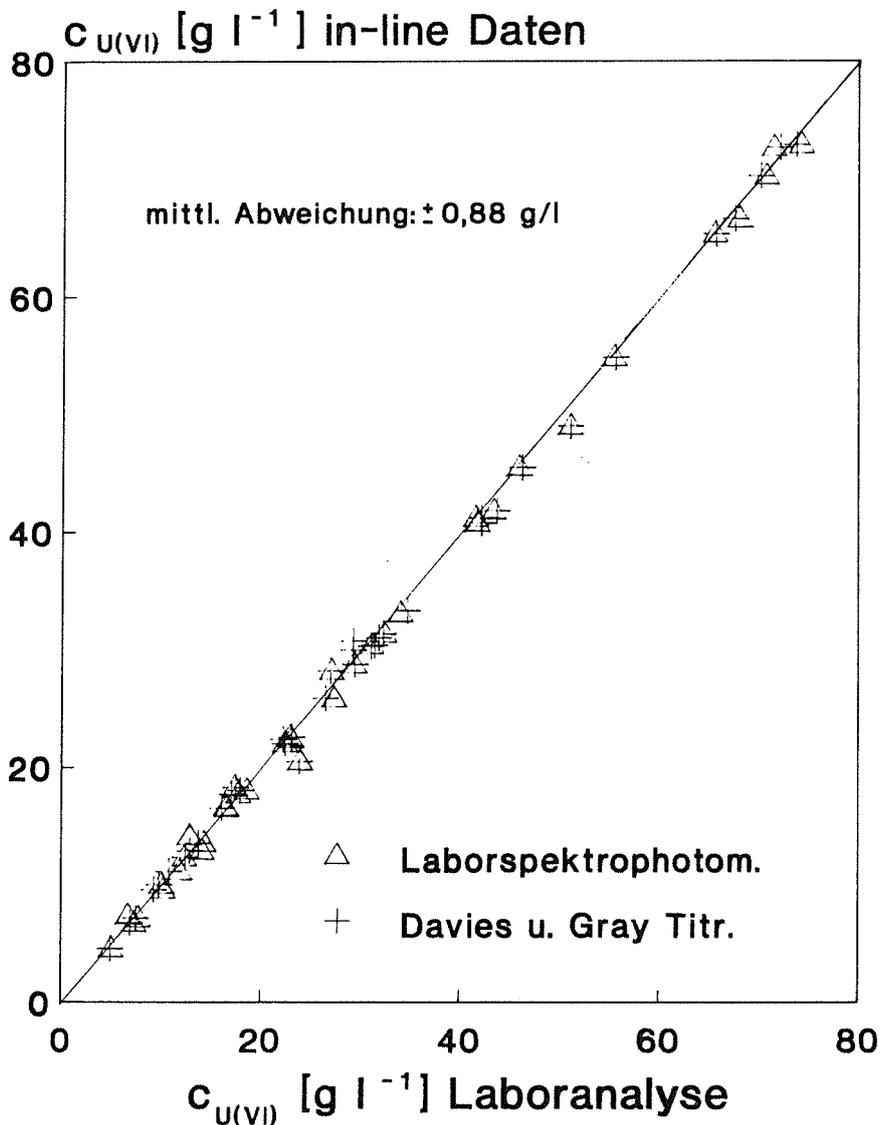


Abb. 16: Vergleich von in-line mit Laboranalysedaten; U(VI) in der organischen Phase (30 Vol.% TBP/Kerosin); in-line Messungen erfolgten in einer Durchflußküvette mit 10 mm optischer Schichtdicke

Bei den bis zu Konzentrationen von ca. 74 g/l durchgeführten Vergleichsmessungen ist die Streuung der Meßwerte um die Diagonale relativ klein. Aus einer linearen Regression der Daten mittels der Gauss'schen Methode der kleinsten Fehlerquadrate - berücksichtigt wurden die Meßdaten beider Ver-

gleichsmethoden - läßt sich eine Ausgleichsgerade errechnen, die der Diagonalen (Steigung = 1, Ordinatenabschnitt = 0) sehr nahe kommt:

$$y = 0.993 \cdot x - 0.306$$

y-Wert = in-line Messung,

x-Wert = Laboranalyse

Die mittlere Abweichung der Einzelmessung läßt sich aus dieser Ausgleichsrechnung im gemessenen Bereich zwischen 5 und 74 g/l Uran zu 0,88 g/l angeben. Der relative Fehler in Bezug auf Laboranalysemethoden liegt also je nach Uranabsolutkonzentration zwischen $\pm 17\%$ (bei 5 g/l U-Absolutkonzentration) und $\pm 1,7\%$ (bei 50 g/l U Absolutkonzentration).

Am Ende dieses Abschnittes soll noch auf Störungen der photometrischen in-line Messung durch Eindringen von Luft oder Fehlphase in die Durchflußabsorptionsküvette eingegangen werden. Die Abbildungen 17 und 18 geben 5-Minuten-Ausschnitte aus zwei Meßprotokollen wieder, in denen die erwähnten Störungen während der Messung im organischen Bypass bewußt herbeigeführt wurden. Abb. 17 zeigt die Urankonzentrationswerte beim Eindringen von Luft in die optische Durchflußküvette. Die Luftblasen waren durch Ansaugen mittels der Speisepumpe für die organische Phase mit in die Kolonne eingebracht worden.

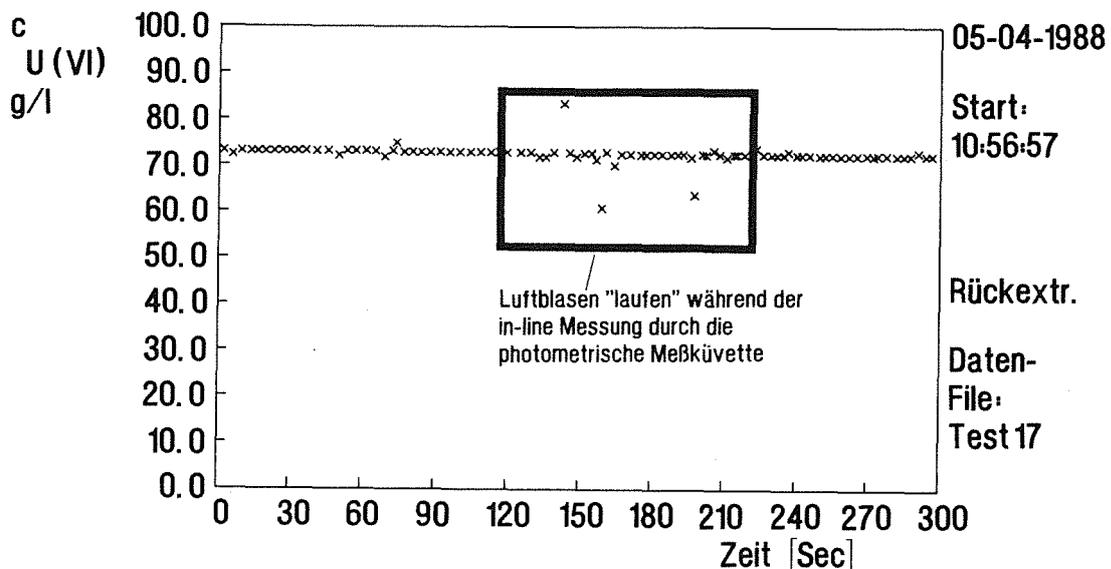


Abb. 17: Einfluß von eingedrungenen Luftblasen auf die in-line Messung im organischen Bypass der Extraktionskolonne

Während die Luftblasen durch die Küvette "laufen", kommt es zu kurzfristigen starken Abweichungen des Meßwertes*, die aber unschwer als "Ausreißer" erkennbar sind, da wirkliche Konzentrationsänderungen niemals so abrupt auftreten.

In gleicher Weise ist während der in-line Messung zu erkennen, wenn wässrige Phase in den organischen Bypass gelangt, wie aus Abb. 18 zu entnehmen ist. Hier wurde ein Eindringen von Salpetersäuretropfen in den organischen Bypass durch zu schnelles Abziehen der Phase aus der Kolonne herbeigeführt. Die wässrigen Tropfen verbleiben hierbei in der Absorptionsküvette und zirkulieren bewegt durch die organische Phase im Küvettenvolumen, was sich wiederum in starken Schwankungen der Extinktion bzw. Urankonzentrationswerte bemerkbar macht. Diese Störung ist aber ebenfalls klar zu erkennen und kann aufgrund der üblicherweise wesentlich langsamer auftretenden "echten" Konzentrationsänderungen kaum fehlinterpretiert werden.

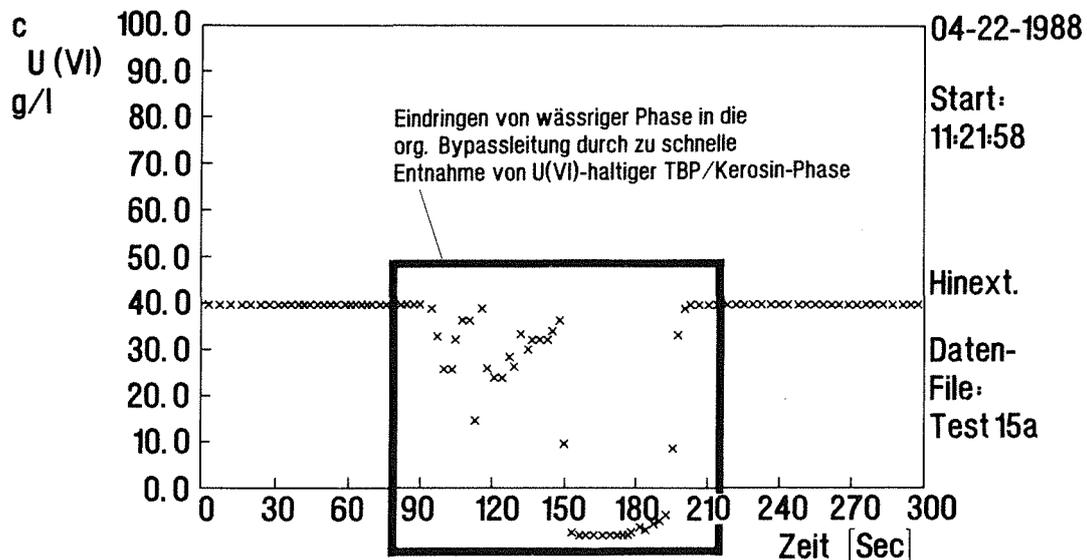


Abb. 18: Einfluß von eingedrungener wässriger Phase auf die in-line Messung im organischen Bypass der Extraktionskolonne

* Die starken Abweichungen des Konzentrationswertes werden durch die erheblich veränderte Extinktion beim Durchlaufen der Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig durch den Meßstrahl hervorgerufen.

Durch kurzes Entleeren des Küvettenvolumens während der Messung kann die wässrige Phase entfernt werden. Der wirkliche Konzentrationswert stellt sich nach dem Wiederöffnen des Bypass-Stromes schnell wieder ein, wie in Abb. 18 zu erkennen ist.

Die beschriebenen Störungen wirken sich also auf die Messung aus, können aber sehr leicht erkannt und behoben werden bzw. im zweiten Fall durch sorgfältiges Abziehen der organischen Phase aus der Kolonne vermieden werden.

4.2.2. U(VI) in HNO₃-Medien

Bei den U(VI) in-line Messungen im wässrigen Bypass der Extraktionskolonne (vgl. Abb. 2) wurde die iterative Auswertemethode mit Korrektur des U(VI)-Extinktionskoeffizienten über die Leitfähigkeit der Lösung angewandt. Abb. 19 zeigt den zeitlichen Verlauf einer U(VI)-Extraktion von der wässrigen ca. 3 M HNO₃-haltigen Phase in die organische Phase. Sowohl die Uran- als auch die Salpetersäurekonzentration, welche bei der iterativen Auswertung ebenfalls berechnet wird, sind im Histogramm aufgezeichnet. Beide Phasen wurden wiederum im Kreislauf gefahren.

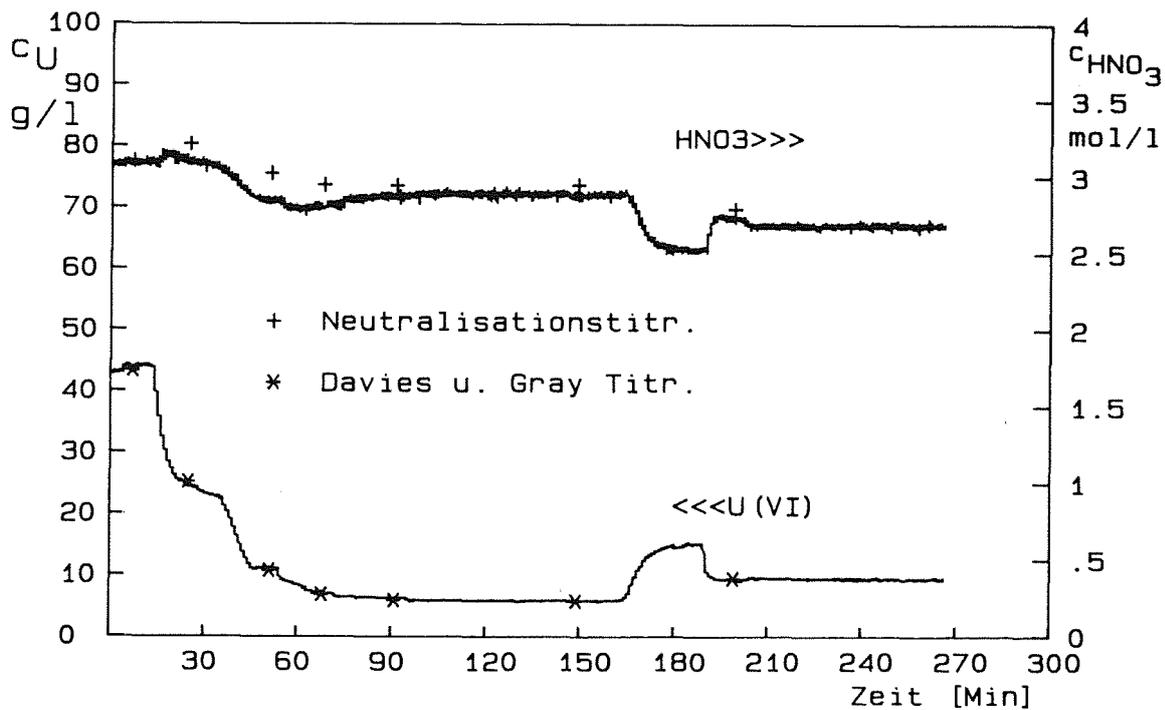


Abb. 19: Vom in-line Monitor aufgezeichnetes Histogramm einer U(VI)-Extraktion von der wässrigen in die organische Phase; U(VI)- und HNO₃-Konzentration im wässrigen Bypass der Extraktionskolonne

Der in-line Monitor gibt sehr schön die mit zunehmender Extraktionszeit in stark unterschiedlichem Ausmaß erfolgende Abnahme der U(VI)- und HNO₃-Konzentration in der wässrigen Phase wieder. Nach einiger Zeit stellt sich dann aufgrund des Kreislaufbetriebes ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Phasen ein.

Etwa 2 Stunden und 40 Minuten nach Beginn der Messung wurde nochmals ein kleineres Volumen einer 90 g/l Uran enthaltenden 2 M Salpetersäure zusätzlich in die Kolonne eingespeist. Im Meßpunkt, der sich in der Kolonne ca. 40 cm unterhalb der Einspeisestelle befindet, macht sich dies wenige Zeit später als kurzfristiger Anstieg der U(VI)- und gleichzeitiger Abfall der HNO₃-Konzentration bemerkbar. Diese Konzentrationsänderungen wurden einerseits durch Vermischung höher- mit niedrigbeladener wässriger Phase, andererseits durch das sich neu einstellende Extraktionsgleichgewicht bewirkt.

Die innerhalb kurzer Zeit auf die Konzentrationsveränderungen reagierende in-line Meßanordnung beweist, daß die Fließgeschwindigkeit im Bypass-System groß genug ist, um die Konzentrationsverhältnisse im Meßpunkt mit nur geringer zeitlicher Verzögerung wiederzugeben (ca. 30 s).

Die eingezeichneten Kreuze bzw. Punkte zeigen die anhand einer Laboranalyse erhaltenen Konzentrationswerte von "off-line"-Proben im Vergleich zu den in-line Meßkurven.

Es ergibt sich wiederum eine gute Übereinstimmung zwischen den Daten des Lichtleiterphotometers und den Referenzbestimmungen, wobei die in-line gemessenen HNO₃-Konzentrationen aber durchweg etwas zu kleine Werte aufweisen.

In Abb. 20 sind die bisher für U(VI) im HNO₃-Medium erhaltenen in-line und Laboranalysevergleichsdaten einander gegenübergestellt. Auch hier liegen die Meßwerte, sowohl in Bezug auf die Davies und Gray-Titration als auch auf das Perkin-Elmer-Zweistrahphotometer, nahe bei der "idealen" Diagonalen. Die durch lineare Regression erhaltene Ausgleichsgerade lautet:

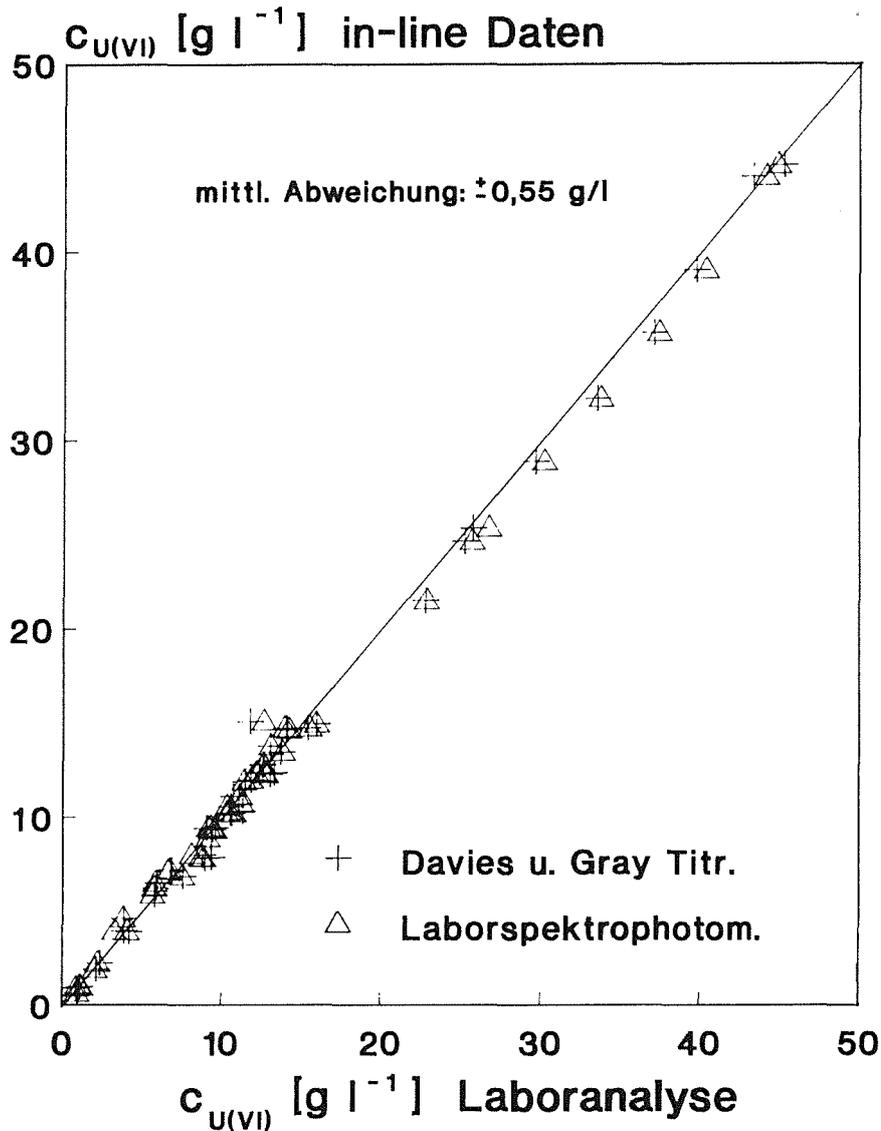


Abb. 20: Vergleich von in-line mit Laboranalysedaten; U(VI) in der wässrigen Phase; in-line Messungen erfolgten in einer Durchflußküvette mit 10 mm optischer Schichtdicke

$$y = 0.975 \cdot x + 7.32 \cdot 10^{-02}$$

y-Wert = in-line Messung

x-Wert = Laboranalyse

Die mittlere Abweichung der Einzelmessung wurde hierbei im Konzentrationsbereich zwischen 1 - 45 g/l Uran zu 0,55 g/l berechnet, so daß sich, bezogen auf die Laboranalysen, ein relativer Fehler zwischen $\pm 11 \%$ (bei 5 g/l Uranabsolutkonzentration) bzw. $\pm 1,2 \%$ (bei 45 g/l Uranabsolutkonzentration) ergibt.

4.2.3. U(IV) / U(VI)-Gemische in HNO₃-Lösungen

Messungen an HNO₃-Lösungen, welche beide relevanten Oxidationsstufen U(IV) und U(VI) enthielten, zeigten, daß der in-line Monitor auch bei einer Überlagerung zweier Absorptionsbanden (U(IV) absorbiert auch bei der U(VI)-Meßwellenlänge) mit Hilfe der zuvor beschriebenen Eichfunktionen richtige Ergebnisse liefert. Hierbei wurde wiederum die iterative Auswertemethode mit Korrektur der Extinktionskoeffizienten über die Leitfähigkeit der Lösung angewandt.

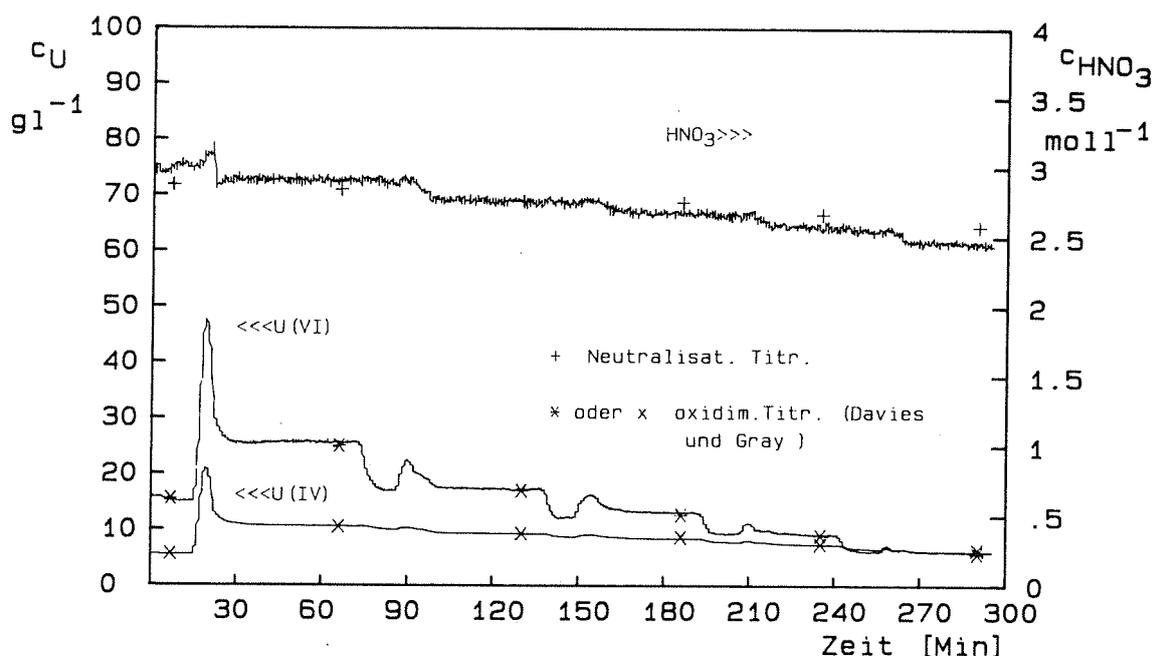


Abb. 21: Vom in-line Monitor aufgezeichnetes Histogramm der Extraktion eines U(IV)/U(VI)-Gemisches von der wässrigen in die organische Phase gemessen im aq. Bypass der Kolonne; (+, *, x) Laboranalysenwerte von Einzelproben, die während der Extraktion im Bypass gezogen wurden

Abbildung 21 zeigt dies am Beispiel eines vom PC aufgezeichneten Histogrammes einer U(IV) / U(VI)-Extraktion von einer ca. 3 M HNO₃-haltigen wässrigen Phase in die organische Phase. Wie schon bei den Messungen an reinen U(VI)-Lösungen stimmt der Kurvenverlauf der Konzentrationswerte für die drei Komponenten gut mit "off-line" erhaltenen Einzelmeßwerten (im Diagramm eingezeichnete Punkte und Kreuze) überein.

Dieses Histogramm zeigt zunächst nach ca. 20 Minuten die Vermischung einer in der Kolonne umgepumpten U(IV) / U(VI)-Lösung mit einem zugespeisten U(IV) / U(VI)-Gemisch und die sich neu einstellenden Konzentrationswerte der Einzelkomponenten. Anschließend wurde durch Zumischen von unbeladener organischer Phase und die damit verbundene Neueinstellung des Extraktionsgleichgewichts die Konzentration aller drei Komponenten in der wässrigen Phase sukzessive erniedrigt.

Hierbei wird U(VI) aufgrund seines höheren Verteilungskoeffizienten wesentlich stärker als U(IV) extrahiert, so daß es durch den Kreislaufbetrieb in der wässrigen Phase zu einer Verschiebung des U(VI) / U(IV)-Verhältnisses zugunsten von U(IV) kommt.

Mit Hilfe des Lichtleiterphotometers, welches die stark unterschiedliche Abnahme von U(VI) und U(IV) und die Einstellung der neuen Gleichgewichtskonzentrationen mit nur geringer zeitlicher Verzögerung wiedergibt, lassen sich Änderungen und Verschiebungen der Konzentrationsverhältnisse somit schnell und klar aufzeigen.

Einen Vergleich aller in-line- und Laboranalysedaten, die bei insgesamt neun - teilweise über mehrere Tage andauernden - Meßkampagnen an U(IV) / U(VI)-haltigen Lösungen ermittelt wurden, zeigen die Abbildungen 22 und 23.

In Abbildung 22 sind die in-line Daten für U(IV) in Bezug auf beide Vergleichsmethoden dargestellt. Die Werte liegen nahe bei der "idealen" Diagonalen und zeigen somit eine gute Übereinstimmung an. Nur bei U(IV)-Konzentrationen > 15 g/l ergeben sich deutlichere Abweichungen gegenüber den Titrationsdaten, die - im Gegensatz zu den Laborspektrophotometer-Vergleichsdaten - systematisch höher liegen als die in-line Werte.

Der Grund für die größeren Fehler in diesem Bereich dürfte aber in der titrimetrischen Vergleichsmethode liegen, welche bei höheren U(IV)-Konzentrationen bedingt durch die Hydrazin-Gegenwart zu hohe Werte liefert.

Die durch lineare Regression erhaltene Ausgleichsgerade für alle Meßpunkte lautet:

$$y = 0,982 * x + 0,0299$$

y-Wert = in-line Messung

x-Wert = Laboranalyse

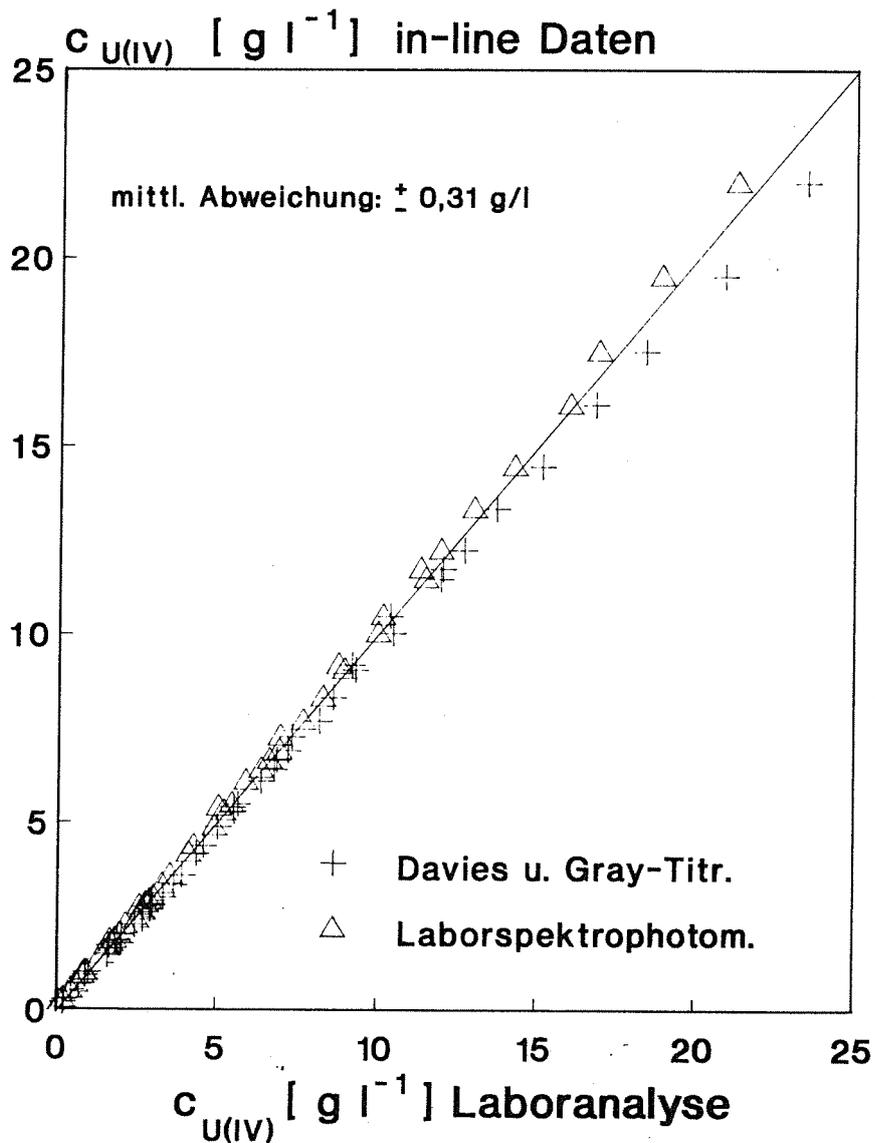


Abb. 22: Vergleich von in-line mit Laboranalysedaten; U(IV) in der salpetersauren Phase, in-line Messungen erfolgten in einer Durchflußküvette mit 5 mm optischer Schichtdicke

Im gemessenen Bereich zwischen 0,2 - 21 g/l U(IV) wurde eine mittlere Abweichung von 0,31 g/l bezogen auf die Laboranalysen berechnet, was z.B. einem relativen Fehler von $\pm 2,0 \%$ (bei 15 g/l U(IV)-Absolutkonzentration) bzw. $\pm 15,5 \%$ (bei 2 g/l U(IV)-Absolutkonzentration) entspricht.

Abbildung 23 zeigt einen Vergleich zwischen den in-line- und Laborspektrophotometerdaten für die U(VI)-Konzentrationswerte. Hierbei wurden die Messungen an U(IV) / U(VI)-Gemischen den Daten von reinen U(VI)-Lösungen gegenübergestellt.

Es läßt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Meßreihen erkennen. Dies verdeutlicht noch einmal, daß die U(IV)-Untergrundabsorptionen bei der 456 nm- U(VI)-Meßwellenlänge in geeigneter Weise korrigiert werden und somit keine Verschlechterung der Meßgenauigkeit gegenüber dem reinen U(VI)-System auftritt. Auch in den nahezu gleichen mittleren Abweichungen von 0,62 bzw. 0,65 g/l U(VI) gegenüber der Laboranalyse wird dies offenbar.

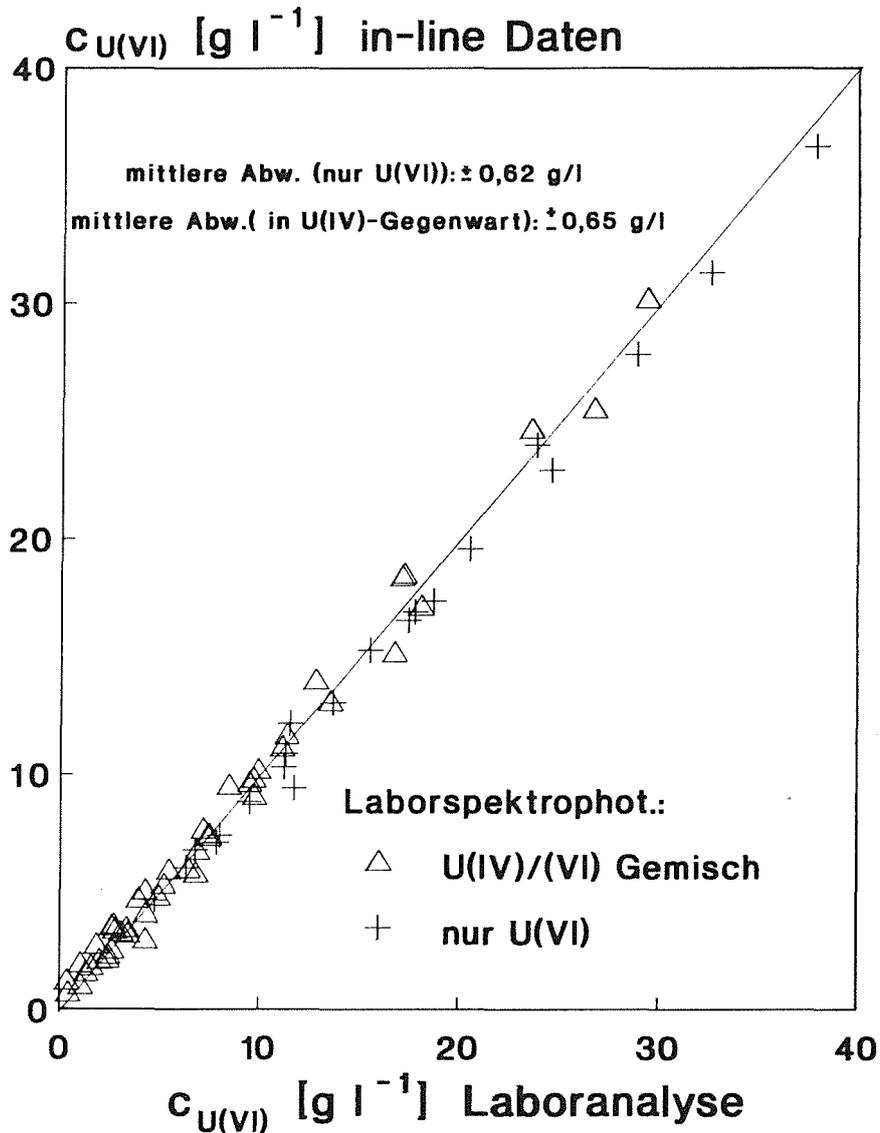


Abb. 23: Vergleich von in-line mit Laborspektrophotometerdaten; U(VI) in der wässrigen Phase; in-line Messungen erfolgten in einer Durchflußküvette mit 5 mm optischer Schichtdicke

Überdies kann man bei einem Vergleich mit den Daten aus Abbildung 20 feststellen, daß die Verringerung der optischen Schichtdicke von 10 auf 5 mm und die damit verbundene Erniedrigung der Empfindlichkeit dE/dc , nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Meßgenauigkeit hat. Der relative Fehler bezogen auf die Laboranalyse liegt hier bei $\pm 13 \%$ (bei 5 g/l U(VI)-Absolutkonzentration), bzw. $\pm 1,4 \%$ (bei 45 g/l U(VI)-Absolutkonzentration).

4.2.4. Salpetersäurekonzentration

Auch die in-line Salpetersäurekonzentrationswerte wurden - wie im vorhergehenden Abschnitt schon angedeutet - mit den durch Neutralisationstitation bestimmten Konzentrationen der "freien Säure" von aus dem wässrigen Bypass entnommenen Proben verglichen. Bei ersten in-line Messungen ergaben sich besonders bei HNO_3 -Molaritäten $> 2 \text{ M}$ systematisch zu niedrige Werte in Bezug auf die Titrationsergebnisse.

Dies spiegelt sich in Abbildung 24 durch die in HNO_3 -Medien $> 2 \text{ M}$ nahezu vollständig unterhalb der Diagonalen liegenden Meßpunkte wieder (+ Kreuze). Daraufhin wurden die ursprünglich benutzten Leitfähigkeitseichdaten nochmals überprüft, und die korrigierten Kurven (vgl. Abb. 14) neu als Säure/Leitfähigkeitsfunktionen im Auswerteprogramm abgespeichert.

Die bei den daran anschließenden in-line Messungen erhaltenen Vergleichsdaten streuen symmetrischer um die Diagonale. Aus der linearen Regression der Wertepaare bei alleiniger U(VI)-Anwesenheit ergibt sich im gemessenen Bereich zwischen 0,02 - 3,2 mol/l HNO_3 eine mittlere Abweichung von 0,071 mol/l gegenüber 0,095 mol/l bei Anwesenheit von beiden Oxidationsstufen.

Dies entspricht einem relativen Fehler bezogen auf die Titration von ca. $\pm 35 - 40 \%$ (bei 0,2 mol/l HNO_3 Absolutkonzentration) bzw. $\pm 2 - 3 \%$ (bei 3 M HNO_3 Absolutkonzentration). Die etwas höhere Abweichung bei Anwesenheit von U(IV) ist darauf zurückzuführen, daß die Leitfähigkeitseichdaten nur für reine U(VI)-Lösungen aufgenommen wurden (vgl. 4.1.3), kann aber im Rahmen der geforderten Genauigkeit der in-line Messung in Kauf genommen werden.

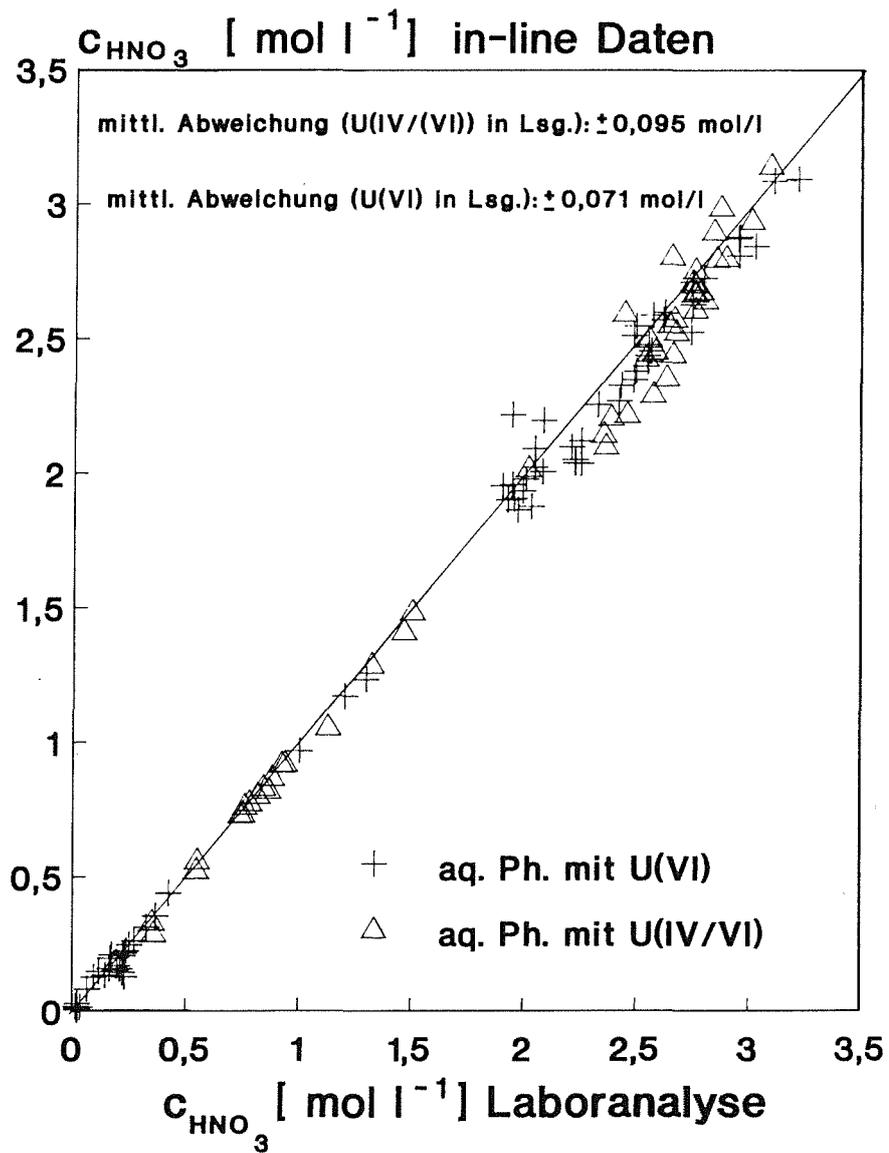


Abb. 24: Vergleich von in-line mit Laboranalysedaten (Neutralisationstiteration); Meßparameter: "freie Säure" (HNO₃-Molarität) in U(VI) bzw. U(IV) / U(VI)-Lösungen

5. Literaturverzeichnis

- (1) H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld, "Die Absorptionsspektren von Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), U(IV) und U(VI) in Salpetersäure und TBP/n-Alkanlösungen und ihre Anwendung in der automatischen Prozeßkontrolle", KfK 1306 (Nov. 1970).
- (2) D. Ertel, P. Groll, G. Knittel, W. Thessis, "Prozeßanalytik beim PUREX-Verfahren", J. of Radioanal. Chem., 32, 297 (1976).
- (3) K. Doerffel, W. Hildebrandt, "Beurteilung von Analysenverfahren unter Einsatz der Informationstheorie", Wissenschaftl. Zeitschr. der TH Leuna-Merseburg 11 (1969) Heft 1, S. 30-35.
- (4) C.A. Prohaska, "A Flow Colorimeter for Measuring Uranium Concentration in Process Streams", E.I. du Pont de Nemours Co., Savannah River Lab., Report DP-229 (1957).
- (5) D.W. Colvin, "A Colorimeter for the In-line Analysis of Uranium and Plutonium", E.I. du Pont de Nemours Co., Savannah River Lab., Report DP-461 (1960).
- (6) F.A. Scott, P.D. Dierks, "Photometer for Continuous Determination of Uranium in Radioactive Process Streams", Anal. Chem. 32, No. 2, 268 (1960).
- (7) E.E. Erickson, C.M. Slansky, "A Continuous Photometer for Low Concentrations of Uranium in Aluminiumnitrate/Nitric Acid Solutions", IEEE Trans. on Nucl. Science 8, 83 (1961).
- (8) M.J. Kelly, J.W. Landry, T.S. Mackey, R.W. Stelzner, "In-line Applications of Gamma Monitoring and Uranium Colorimetry", IEEE Trans. on Nucl. Science 8, 89 (1961).
- (9) P. Markl, "In-line Measurements by Colorimetry, I. Measurements of Absorption Spectra for Direct Colorimetry", ETR-221 (1966) Eurochemic, Belgien.
- (10) J.J. Perez, G. Boisdé, M. Goujon de Beauvievier, G. Chevalier, M. Isaac, "Automatisation de la spectrophotométrie du plutonium", Analisis Vol. 8, No. 8, 344 (1980).
- (11) G. Boisdé, J.J. Perez, "Photométrie à distance par fibres optiques", Rapport CEA-R-5082 (Feb. 1981).
- (12) D.T. Bostick, D.D. McCue, J.E. Strain, M.L. Bauer, D.M. Dixon, "An In-line Multiwavelength Photometer for the Determination of Heavy Metal Concentrations", Proc. of the Conf. on Anal. Chem. in Energy Techn., Gatlinburgh (Oct. 1981) 225-253.

- (13) G. Boisdé, C. Linger, G. Chevalier, J.J. Perez, "Fiber optic couplers for spectrophotometry, Prospects for in situ, in-line and remote measurement", Photon '83, Paris, SPIE 1983, 153-158.
- (14) D.R. van Hare, W.S. Prather, "Fiber optic modification of a diode array spectrophotometer", E.I. du Pont de Nemours, Savannah River Lab. Report DP-1714 (Jan. 1986).
- (15) J. Römer, P. Groll, M. Persohn, B. Schuler, "Ein Lichtleiter-Laser-Photometer für in-line Messungen im PUREX-Prozeß", KfK 3844 (Nov. 1984).
- (16) P. Groll, M. Persohn, J. Römer, B. Schuler, "Erprobung des Lichtleiter-Laser-Photometers an Proben der Plutonium-Anlage PUTE", KfK 3843 (Nov. 1984).
- (17) P. Groll, J. Römer, L. Röder, M. Persohn, B. Schlosser, "An optical-fibre laser photometer for on-line measurements", Anal. Chim. Acta 190, 265 (1986).
- (18) P. Fitch, A.G. Gargus, "Remote UV-VIS-NIR spectroscopy using fiber optic chemical sensing", Int. Laboratory (Sept. 1986) S. 100-110.
- (19) C.G. Allan, Dounreay Nuclear Power Development Establishment's Chemical Support Group, Thurso, Schottland, private Mitteilung (1988).
- (20) F.A. Jenkins, H.E. White, "Fundamentals of Optics", McGraw Hill, 4th Edition (1985) 26.
- (21) E.A. Lacy, "Fiber Optics", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632.
- (22) G. Boisdé, "Les fibres optiques et leurs applications en instrumentation", Rapport CEA-N-2301 (Sept. 1982).
- (23) G. Seger, "Eignung von Lichtleitfasern für Anwendungen im kern-technischen Bereich", Battelle-Institut, Frankfurt, BMFT-FB (02 U 5311), (Dez. 1982).
- (24) E.J. Friebele, M.E. Gingerich, "Radiation damage of optical fiber waveguides at long wavelengths", Proc. Fiber Optics in the Nucl. Env. Symp., Adelphi, March 25-27, 1980.
- (25) E.J. Friebele, M.E. Gingerich, K.J. Long, "Radiation damage of optical fiber waveguides at long wavelengths", Appl. Opt. 21, 547 (1982).
- (26) D.F. Heath, P.A. Sacher, "Effects of a Simulated High Energy Space Environment of the UV-Transmittance of Optical Materials", Appl. Opt. Vol. 5, 6, 937 (1966).
- (27) W. Böhme, K. Horn, D. Meissner, "Einkopplung von Lichtleitern in konventionelle UV/VIS/NIR-Spektrometer", Laborpraxis, Vol. 6, 159 (1988).

- (28) J. Bürck, K. Krämer, "Durchflußküvette für in-line photometrische Messungen radioaktiver Medien", Deutsches Gebrauchsmuster Nr. 89 08 376 (Oktober 1989).
- (29) H. Breton, H. Güsten, G. Krieg, "Flüssigkeits-Prozeßsteuerung mit dem Prozeßphotometer SPECTRAN 677 IR/NIR/VIS", Chemie-Technik 11, Nr. 4, 352 (1982).
- (30) G. Rinke, "Mehrkomponentenanalysensystem für Gase und Flüssigkeiten", Vortrag am 20.11.1987 im KfK/SKT, 4. Fachgespräch "Technologietransfer durch Kooperation".
- (31) R.J.W. Streeton, E.N. Jenkins, "The preparation, stabilisation and analysis of uranium (IV) nitrate solutions", Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Report AERE R 3938 (1962).
- (32) W. Davies, W. Gray, "A rapid and specific titrimetric method for the precise determination of uranium using iron(II)sulphate as reductant", Talanta, 11, 1203 (1964).
- (33) ASTM, Annual books of ASTM-Standards 1978, Pt. 45, ASTM Philadelphia, C-696-77, 207-209.
- (34) D. Ertel, "Analysis of nitrogen-containing compounds in PUREX-solutions", Atomkernenergie - Kerntechnik, Vol. 47, No. 2, 87 (1985).
- (35) J.P. Corriou, G. Boisdé, "Comparison of numerical and physicochemical models for spectrophotometric monitoring of uranium concentration", Anal. Chim. Acta 190, 255 (1986).
- (36) U. Galla, H. Goldacker, E. Hamburger, R. Schlenker, H. Schmieder, P. Schwab, H. Tatzel, D. Ertel, "Drastische Verbesserung der Pu/U-Trennung in Pulskolonnen", KfK 4476, 235 (1988).
- (37) L. Meites (Ed.), "Handbook of Analytical Chemistry", 1. Edition, McGraw Hill (1963) Section 6, S. 16, Spectrometric and photometric information.
- (38) K. Ebert, H. Ederer, "Computeranwendungen in der Chemie", Verlag Chemie Weinheim, 2. erw. Auflage (1985), 321 ff.
- (39) H.A.C. McKay, J.L. Woodhead, "A Spectrophotometric Study of the Nitrate Complexes of Uranium IV", J. Chem. Soc. 142, 717 (1964).