

THERMOMETRISCHE TITRATION EINER FREIEN SÄURE UND DES URANYLS IN LÖSUNGEN VON AUSGEBRANNTM BRENNSTOFF

M. ZÁMEK^a und † F. ŠTRÁFELDA^b

^a *Institut für Kernforschung, 250 68 Prag - Řež, und*

^b *Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6*

Eingegangen am 19. Juli 1974

Es wurde eine Methode zur Bestimmung von Salpetersäure neben Uranylнитrat in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen mittels thermometrischer Titration unter Verwendung einer wäßrigen Pyridinlösung als Titriermittel und Bestimmung des Uranyls nach Wasserstoffperoxidzugabe im Überschuß durch weitere Titration mit demselben Reagens ausgearbeitet. Magnesium stört die Bestimmung selbst im hundertfachen Überschuß nicht. Diese Methode wurde zu Betriebsanalysen von Lösungen bei der extraktiven Verarbeitung von ausgebranntem Kernbrennstoff in Gegenwart von kleinen Plutoniummengen und Spaltprodukten herangezogen. Die Reproduzierbarkeit und Korrektheit der Methode bewegt sich je nach der Konzentration der zu bestimmenden Komponenten in Zehntelprozenten bis Prozenten. Das Verfahren ist für ein Probenvolumen von 0,1 bis 10 ml in Konzentrationen von 1M bis 10^{-3} M verwendbar.

Bei der Verarbeitung eines ausgebrannten Kernbrennstoffes mit Hilfe der Gegenstromextraktion muß in den Lösungen der Salpetersäure- und Urangehalt überprüft werden. Die Ausgangslösung enthält neben Säure (≈ 3 M) und Uranylнитrat ($\approx 1,7$ M) noch Plutonium ($\approx 3 \cdot 10^{-4}$ M), Magnesium aus dem Brennstoff (< 2 M) und weitere Spaltprodukte (La, Ce, Zr, Mo, Cs, Ba, Tc, Sr, Y, Rh, I, Pd, Rb, Ru und Nb, 10^{-5} bis 10^{-2} M), ggf. auch Spuren von Al und Korrosionsprodukten. Der Salpetersäure- und Urangehalt muß auch in der organischen Phase untersucht werden. Die Verwendung elektrochemischer analytischer Methoden stößt aus diesen Gründen auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Bestimmung muß im abgeschirmten Raum durchgeführt werden, da die Lösungen stark radioaktiv sind (größenordnungsmäßig 10 Ci/l).

Zur Bestimmung von Salpetersäure und Uranyl in quartäre Salze enthaltenden Lösungen wurde von Koch¹ die Titration mit Natriumhydroxid mittels potentiometrischer Indikation verwendet.

Die freie Säure kann neben Uranyl durch potentiometrische Titration auch mit Natriumhydroxid² nach Maskieren des Urans mittels durch Dimethylformamid solvatiertes Amoniumthiocyanats oder neben anderen hydrolysierbaren Kationen³, ggf. neben Pu und Fe (siehe⁴), durch thermometrische Titration mit Hydroxidlösung bestimmt werden. Zur maßanalytischen Bestimmung des Urans allein dient meistens Reduktometrie oder Oxidimetrie⁵.

Nach Erwägung der Anforderungen hinsichtlich der Analysengeschwindigkeit, der einfachen Manipulation und der Schwierigkeit bei manuellen Eingriffen im abgeschirmten Raum entschlossen wir uns, eine der thermochemischen Methoden heranzuziehen. Als geeignet erwies sich die thermometrische Titration. Zwecks sukzessiver Bestimmung beider Komponenten mit nur einem Reagens war erforderlich, daß bei dessen geringem Überschuß hinter dem Äquivalenzpunkt keine Störhydrolyse des Urans erfolgte. Das Reagens sollte neben seiner Stabilität und Löslichkeit in Wasser auch zugänglich und billig sein. Diesen Anforderungen entsprach Pyridin.

Die Säurebestimmung geht von der Neutralisationsreaktion des Pyridins mit der Säure aus. Uran wird nach der Reaktion



wieder durch Titration der freigewordenen Protonen mit Pyridin bestimmt. Die Vorteilhaftigkeit der Reaktion (A) ist durch den geeigneten pH-Wert der Lösung nach der Neutralisation und weiter dadurch gegeben, daß die Wärmetönung der Reaktion (A) so gering ist, daß sich die Lösungstemperatur nicht merklich ändert, so daß nach Ausscheiden des Niederschlags die Titration mit Pyridin unmittelbar erfolgen kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Lösungen

Zur Herstellung der Modellösungen gelangten analysenreine Präparate (Lachema, Brno, bzw. Merck, Darmstadt) zur Anwendung. Der Salpetersäuretiter wurde mit Bezug auf primäres Kaliumcarbonat eingestellt. Die Modellösung, die die Lösung des ausgebrannten Brennstoffs nach dem Lösen imitierte, enthielt stabile Isotopen der Spaltprodukte (ohne Tc und Pu), U und HNO_3 in der Wirklichkeit entsprechenden Konzentrationen. Das reine Pyridin wurde destilliert (Sdp. 115–115,5°C). Das Wasserstoffperoxid (2M wäßrige Lösung) wurde mit Hilfe von 8-Hydroxychinolinacetatspuren stabilisiert. Tri-n-butylphosphat wurde als 30%ige Lösung in mittels Kolonendestillation gewonnenem n-Dodekan verwendet.

Apparatur

Aus einem Vorratsbehälter fließt das Titriermittel in eine automatische 2,5 ml-Bürette (Typ ABU 1, Radiometer, Kopenhagen) und über einen Dreiweghahn in das mit einem Vakuummantel und einem Rührer versehene Titriergefäß. In die Lösung ist ein Thermistor 12 NR 15 ($\approx 7 \text{ k}\Omega$ bei 20°C) getaucht, dessen Austritt an den Schreiber EZ 3 (Laboratorní přístroje, Prag) geschaltet ist. Die Walze des Schreibers war durch ein Getriebe mit dem Antrieb der automatischen Bürette in der Weise verbunden, daß die Länge der Papierverschiebung der Menge des verbrauchten Reagens direkt proportional war.

Zwecks einwandfreien Verlaufs der Titration in der organischen Phase mußte vor der Titration dem Titriergefäß Wasser zugegeben werden, daß das Verhältnis der organischen und wäßrigen Phase maximal 1 : 1 betrug. Nach einigen Uranyltitrationen überziehen sich die Gefäßwände mit einem gelblichen Niederschlag. Zwecks Vermeidung von Fehlern bei der weiteren Titration

TABELLE I

Übersicht über die gewonnenen Ergebnisse

Bestimmung	Zahl der verschiedenen Konzentra- tionen	Konzentrationsbereiche M
Freies H^+ neben $0,1M-UO_2^{2+}$	4	0,01 — 0,5
UO_2^{2+}	6	0,005—0,2
Freies H^+ und UO_2^{2+}	5	0,04 — 2 (H^+) 0,01 — 0,1 (UO_2^{2+})
UO_2^{2+} neben $2M-Mg^{2+}$	3	0,005—0,04
UO_2^{2+} in org. Phase	3	0,01—0,5
Freies H^+ und UO_2^{2+}	1	0,5724
in der Brennstofflösung	1	0,2947

wird der Belag nach jeder Uranbestimmung mit einer Alkalidithionat- oder -sulfitlösung mit nachfolgendem zweimaligem Spülen mit Wasser entfernt.

Bei Konzentrationen unter 0,05M der zu bestimmenden Substanz ist es angezeigt, das Titrimittel mittels Standards von ungefähr gleicher Konzentration und im gleichen Volumen wie das der Probe mit Hilfe von drei Titrationen zu standardisieren. Als Standard für beide Komponenten diente eine Aminosulfonsäurelösung.

ERGEBNISSE

Die Reproduzierbarkeit der Messung wird durch die relative Durchschnittsstandardabweichung, die Korrektheit durch den relativen Durchschnittsfehler ausgedrückt.

Die ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der freien Säure und des Uranyls in Lösungen die sich bei der extraktiven Verarbeitung des ausgebrannten Kernbrennstoffs vorfinden, erfüllt die Anforderungen bezüglich der Geschwindigkeit und Korrektheit und ist für Serienanalysen geeignet. Der Überblick über die erreichten Ergebnisse ist in Tabelle I angeführt. Die Bestimmung beider Komponenten unter Benützung einer Reihe von exo- und endothermischen Reaktionen ist Gegenstand einer weiteren Mitteilung.

TABELLE I
(Fortsetzung)

Zahl der Bestimmungen	$S_{\bar{x}}^{-a}$ %	$e_{\bar{x}}^{-b}$ %
12	0,12—1,4 (0,49) ^c	-1,75 — +0,8
12	0 — 0,5 (0,18)	-0,13 — +2,0
20	(H ⁺) 0,12—1,03 (0,73)	-0,9 — +0,9 (H ⁺)
	(UO ₂ ²⁺) 0,13—1,0 (0,49)	-1,4 — +0,4 (UO ₂ ²⁺)
7	0 — 0,38 (0,18)	+0,2 — +2,0
6	0 — 0,13 (0,04)	0 — +2,0
20 (H ⁺)	(H ⁺) 0,05	-0,54 (H ⁺)
5 (UO ₂ ²⁺)	(UO ₂ ²⁺) 0,23	+0,37 (UO ₂ ²⁺)

^a Relative Durchschnittsstandardabweichung, ^b relativer Durchschnittsfehler, ^c Angabe in der Klammer bezeichnet den Mittelwert von $S_{\bar{x}}$.

LITERATUR

1. Koch G.: Z. Anal. Chem. 214, 99 (1965).
2. Talaš M.: diese Zeitschrift 30, 2726 (1965).
3. Miller F. J., Thomason P. F.: Anal. Chem. 31, 1498 (1959).
4. Guillot P.: CEA — N-1292, S. 25—28, Commissariat à l'Energie Atomique, Fontanay aux Roses, May 1970.
5. Markov V. K., Vernyj E. A., Vinogradov A. V., Elinson S. V., Klygin A. E., Mojsejev I. V.: Uran, *Metody Ego Opređenija*, 2. Ausgabe. Atomizdat, Moskau 1965.

Übersetzt von K. Grundfest.