

KfK 2709  
Oktober 1978

# Versuche zur schnellen und genauen Thoriumbestimmung mit potentiometrischer Endpunktbestimmung

E. Mainka, W. Coerd  
Institut für Radiochemie  
Projekt Spaltstoffflußkontrolle

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH  
ISSN 0303-4003

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie  
Projekt Spaltstoffflußkontrolle

KfK 2709

Versuche zur schnellen und genauen Thoriumbestimmung  
mit potentiometrischer Endpunktbestimmung

E. Mainka, W. Coerdts

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



Versuche zur schnellen und genauen Thoriumbestimmung mit  
potentiometrischer Endpunktbestimmung

Zusammenfassung

Es werden zwei Methoden beschrieben, die eine schnelle, leicht zu automatisierende Thoriumbestimmung ermöglichen.

Bei der potentiometrischen Titration mit NaF wird die ionensensitive Fluoridelektrode als Indikator benutzt. Die Analyse ist im pH Bereich 3 bis 4 ausführbar. Die Ausfällung von  $\text{Th}(\text{OH})_4$  muß verhindert werden, andererseits darf die Lösung auch nicht zu sauer sein, da sonst Fehlmessungen erfolgen.

Zur komplexometrischen Thoriumbestimmung wird mit ÄDTA Nitrat titriert, als Indikator wird die Kupfersensitivelektrode benutzt.

Der Vorteil dieser Methode ist, daß die Analyse neben großen Mengen Uran durchgeführt werden kann, was bei der NaF-Methode nicht möglich ist.

Experiments for Quick and Accurate Thorium Assay by Means  
of Potentiometric End Point Determination

Summary

Two methods are described which allow quick thorium assay easily to be automated.

In the potentiometric titration with NaF the ion sensitive fluoride electrode is used as the indicator. The analysis can be performed for pH values 3 to 4.  $\text{Th}(\text{OH})_4$  precipitation must be avoided although the acidity of the solution must not be too high since otherwise erroneous measurements will be obtained.

In the complexometric thorium assay EDTA is used for titration and the indicator is the copper sensitive electrode.

This method offers the advantage that the analysis can be performed in the presence of large amounts of uranium, which is excluded under the NaF method.



# Versuche zur schnellen und genauen Thoriumbestimmung mit potentiometrischer Endpunktbestimmung

E. Mainka und W. Coerdts

## 1. Einleitung

Im Zusammenhang mit der Kernbrennstoffbilanzierung sind schnelle und genaue Analysen von großer Bedeutung. Auch die leichte Automatisierung derartiger Verfahren gewinnt zunehmend an Interesse.

Potentiometrische Bestimmungsmethoden sind daher in der Kernbrennstoffanalytik bestens eingeführt. Das gilt sowohl für Uran (1) als auch für Plutonium (2,3). Thorium, das dritte wichtige Kernbrennstoffelement, wird z.Zt. bevorzugt komplexometrisch titriert, wobei die verschiedensten Indikatoren verwendet werden (4-7). Der Endpunkt dieser Titration wird visuell ermittelt. In Gegenwart von Uran ist durch die Eigenfärbung der Analysenlösung die Beobachtung des Farbumschlags erschwert. Wir haben deshalb die Möglichkeit potentiometrischer Bestimmungsmethoden untersucht.

## 2. Direkte potentiometrische Thoriumbestimmung mit einer fluoridsensitiven Elektrode

Literaturstudien zeigten, daß bereits eingehende Untersuchungen auf diesem Gebiet vorliegen (8-11). Allerdings ging es bei der angeführten Literatur um die Fluoridanalyse, während wir Thorium über die Fluoridverbindung bestimmen wollen. T. Eriksson und G. Johansson (8) empfehlen eine schnelle Thoriumtitration im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,25 M Thorium. Die Titration soll innerhalb von 10 min beendet sein, da so die parallel laufenden langsamen Reaktionen, die durch die Löslichkeit von  $\text{ThF}_4$  bei gegebenen Arbeitsbedingungen entstehen, noch keinen Einfluß haben. Der Potentialsprung erfolgt entsprechend der  $\text{M:F} = 1:4$  Stöchiometrie. Das gilt für Titrationsen in ungepufferten wäßrigen Lösungen.

Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde in einer Versuchsserie getestet.

### 2.1. Arbeitsbedingungen für die potentiometrische Thoriumbestimmung

5 ml einer 0,1M  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung werden auf 50 ml mit  $\text{H}_2\text{O}$  bidest. verdünnt. Die Lösung hat dann einen pH zwischen 2,5 und 3. Ist die Lösung vom Auflösungsprozeß saurer, so muß zunächst die Säure abgedampft werden und die Probe wird dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen. Der pH darf auf keinen Fall höher als 3 sein, da sonst die  $\text{Th}(\text{OH})_4$  Ausfällung beginnt, (pH 4) und die Bestimmung als  $\text{ThF}_4$  fehlerhaft wird. Titriert wird mit einer 0,2M NaF-Lösung. Die Arbeiten werden bei Zimmertemperatur ( $\sim 21^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

Zur automatischen Titration wird der Potentiograph E 536 der Firma Metrohm eingesetzt. Als Elektroden benutzen wir die Fluoridelektrode (94-09) und die Referenzelektrode (90-01 single function) von Orion. Der Titrant (NaF) wird mit einer automatischen Kolbenbürette Dosimat E 535 (Meterohm) zugegeben. Abbildung 1 zeigt eine Titrationskurve. Mit den festgesetzten Arbeitsbedingungen konnten im angegebenen Konzentrationsbereich Thoriumbestimmungen mit einer rel. Standardabweichung von  $\sim 0,5\%$  ausgeführt werden.

Die Meßergebnisse der Versuchsserie sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Bestimmung von Thorium in Gegenwart einer Urankonzentration gleicher Größenordnung ist unter den gegebenen Arbeitsbedingungen nicht möglich, da Uran wie Thorium mit Fluorid reagiert.

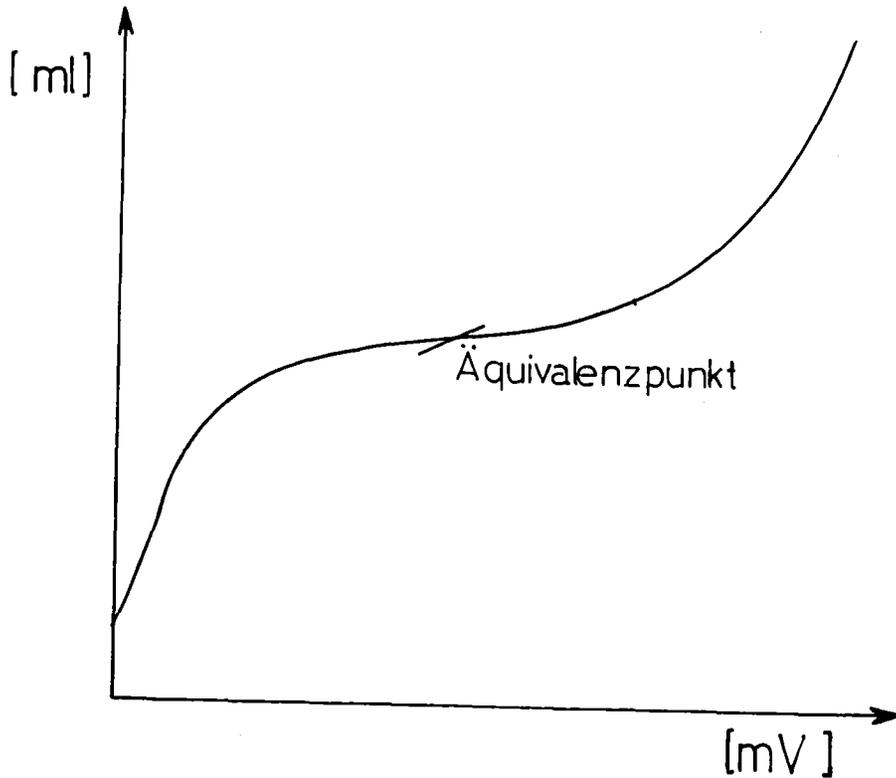


Abbildung 1: Thoriumtitrationskurve unter gegebenen Arbeitsbedingungen

Tabelle 1: Zusammenfassung der Meßergebnisse

Th-Menge eingesetzt (mg)	Th-Menge gefunden (mg)	Zahl der Messung	rel. Standard- abweichung (%)
116,02	115,32	10	0,55

In der Kerntechnik ist aber die Bestimmung von Thorium neben Uran ebenfalls von Bedeutung. Es wäre zu prüfen, ob die komplexometrische Thoriumanalyse mit potentiometrischer Endpunktbestimmung für diese Aufgabenstellung eingesetzt werden kann.

### 3. Direkte komplexometrische Thoriumbestimmung mit potentiometrischer Endpunktbestimmung

#### 3.1. Allgemeine Bemerkungen zur Methode

Neben der sehr genauen gravimetrischen Bestimmung von reinem Thorium ist das komplexometrische Verfahren am besten eingeführt. Für  $\sim 50$  mg Thorium Einwagen werden rel. Standardabweichungen von 0,1% angegeben. Der Titrationsendpunkt wird mit Hilfe eines Indikators visuell beobachtet. Es kann nicht Aufgabe dieses Berichtes sein, auf all die in der Literatur angegebenen möglichen Indikatoren einzugehen. Eine Zusammenstellung ist im Handbook of Analytical Chemistry (12) gegeben. Erwähnt werden soll, daß sich in der Praxis vor allem Xylenolorange (17) besonders bewährt hat.

Ein Methodenvergleich der Thoriumbestimmung in Gegenwart von Uran mit visueller bzw. potentiometrischer Endpunktbestimmung war das Ziel der folgenden Untersuchung.

#### 3.2. Versuche zur Festlegung optimaler Arbeitsbedingungen für die komplexometrische Thoriumbestimmung

Zur Festlegung der günstigsten Arbeitsbedingungen wurde die von Ross und Frant (13) vorgeschlagene einfache Arbeitstechnik eingesetzt. Sie beruht auf der Aufnahme einer Potentialkurve, die in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgenommen wurde. Die theoretischen Grundlagen für eine solche Arbeitsweise sind von C.N. Reilley and R.W. Schmid (14) dargelegt worden.

In den Messungen stellten wir uns Lösungen mit gleichem Anteil freier und komplexierter Ionen her. Anschließend wurde das Potential dieser Mischung in Abhängigkeit des pH-Wertes mit einer Cu-ionensens. Elektrode gemessen, wobei ein Tropfen einer Cu-ÄDTA-Lösung als Indikator zuvor zugesetzt worden war.

Zum Vergleich wurden die Potentialkurven einer  $10^{-3}$  M Cu-Lösung und einer entsprechenden Lösung mit ÄDTA-Überschuß ebenfalls in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 2 dargestellt.

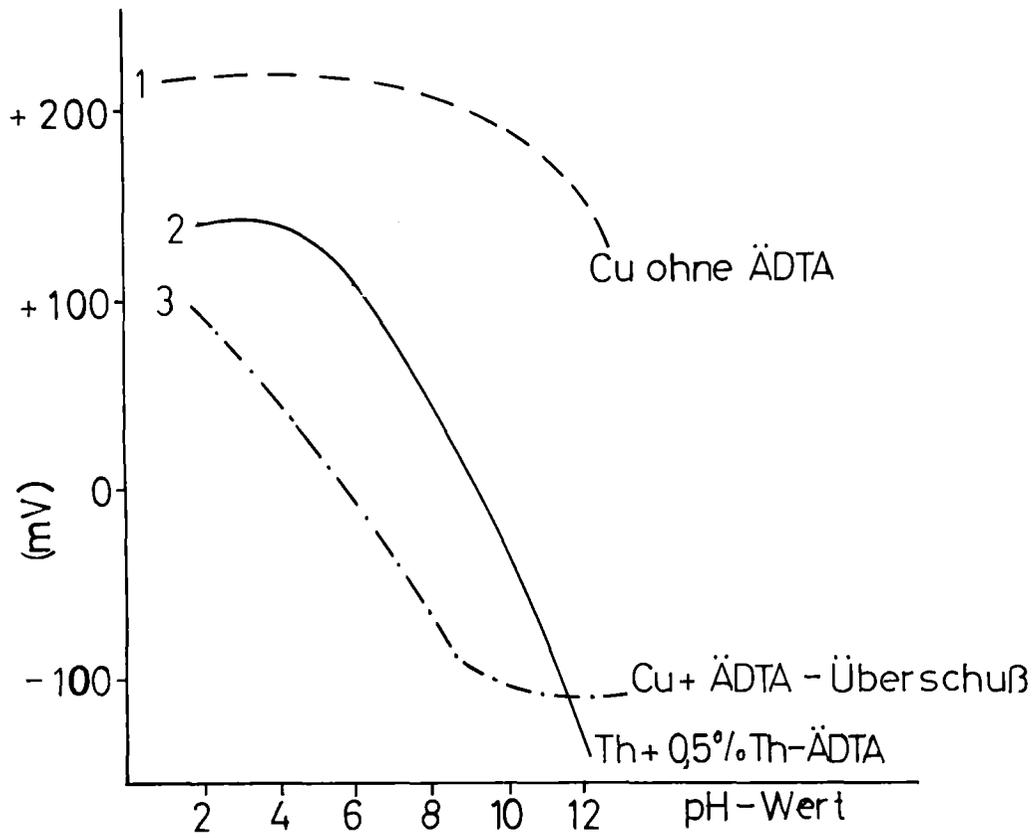


Abbildung 2: Beziehungen zwischen dem Indikator - Titrationspotential und dem pH-Wert

Wie aus Abbildung 2 zu ersehen ist, wird man den großen Potentialsprung bei pH Werten zwischen 4 und 5 erhalten, da hier der Vertikalabstand zwischen Kurve 2 und 3 am größten ist.

Zur Kontrolle, ob der größte Potentialsprung mit dem theoretischen Äquivalenzpunkt zusammenfällt, wurde eine Titrationskurve bei pH 4 aufgenommen (Abb. 3).

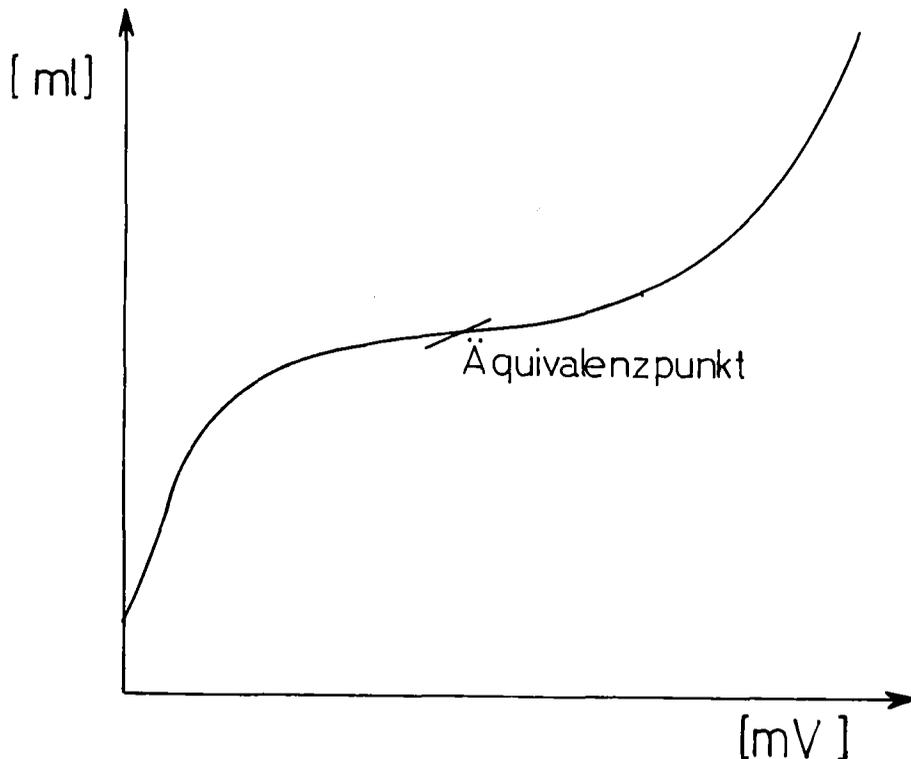


Abbildung 3: Komplexometrische Titrationskurve

Die Übereinstimmung von  $\Delta E$  (mV) max. der Titrationskurve und dem theoretischen Äquivalenzpunkt ist erwartungsgemäß gut.

### 3.3. Arbeitsbedingungen für die Komplexometrische Thoriumbestimmung

5 ml einer 0,1m  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung  
25 ml Acetatpuffer pH 4 werden auf 100 ml mit  $\text{H}_2\text{O}$  bidest. aufgefüllt  
(falls die Lösung im angegebenen pH-Bereich liegt, erübrigt sich der Acetatpuffer).

1 ml Cu-ÄDTA wird zugesetzt.

Die Titration erfolgt mit  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ÄDTA}$ , wobei die Cu-Ionensensitivelektrode als Indikator eingesetzt wird.

Zur automatischen Titration wird der Potentiograph E 536 der Firma Metrohm eingesetzt.

Da Thorium zur Hydrolyse neigt, muß darauf geachtet werden, daß bis zum Endpunkt die Lösung einen niedrigen pH-Wert hat, damit keine Verluste durch Ausfällen von  $\text{Th}(\text{OH})_4$  entstehen. So ist z.B. die Titration mit  $\text{Na}_4$  ÄDTA nicht möglich, da die alkalische Lösung sofort Hydrolyse von Thorium bewirkt.

#### 3.4. Der Einfluß von Uran auf die Thoriumtitration

Aus der Literatur ist zu entnehmen, daß U-VI in wäßrigen Lösungen mit EDTA nicht bestimmt werden kann (15-16).

Unsere Untersuchungen zeigten, daß mit den gegebenen Arbeitsbedingungen die Th-Bestimmung problemlos durchgeführt werden kann, selbst wenn der Urangehalt in der gleichen Größenordnung liegt.

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu testen, wurden 10 Analysen mit unterschiedlichem U-Gehalt durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

Th-Menge eingesetzt (mg)	U-Menge zugesetzt (mg)	Zahl der Messungen	Th-Menge gefunden (mg)
116,02	30	3	116,48
116,02	60	3	116,02
116,02	90	3	116,28
116,02	120	3	115,80

Die rel. Standardabweichung die sich aus den Daten ergibt, liegt bei  $\pm 0,26$  % und entspricht den Abweichungen der Meßmethode.

Die Anwesenheit von Fe stört und es muß sichergestellt sein, daß Fe nicht in der Analysenlösung ist, da sonst Fehlwerte gemessen werden. Mit den aufgezeigten Analysenmethoden sind schnelle Thoriumbestimmungen möglich, die auch leicht automatisch durchführbar sein sollten. Die komplexometrische Arbeitstechnik hat gegenüber der Titration mit NaF den Vorteil, daß sie auch in Gegenwart von Uran durchgeführt werden kann, Voraussetzung ist allerdings, daß Uran 6-wertig vorliegt.

Literatur

- (1) Titrimetric Determination of Uranium in product, Fuel and Scrap Materials after Ferrous ion Reduction in phosphoric Acid Part I  
A.R. Eberle, M.W. Lerner, C.G. Goldbeck and C.J. Rodden  
NBL 252 (1970) S. 1-25
- (2) Verbesserung und Teilautomatisation der oxidimetrischen Plutoniumkonzentrationsbestimmung  
E. Mainka, W. Coerdts und W. König  
KFK 1618, S. 151-153 (1972)
- (3) Analytical Method for the Titrimetric Determination of Plutonium using cuprous chloride as Reductant  
W. Davies and M. Toronsend  
TRG-Report 2463, 1-15 (1974)
- (4) Derivatives of 1,4-Dihydroxyanthraquinone as Metal Indicators in the Titration of Thorium with Disodium EDTA  
E.G. Owens II and I.M. Yde  
Analy. Chim. Acta 23, 321-324 (1960)
- (5) Chelometric Titrations using in Azoarsonic Acid Indicator  
J.S. Fritz, T. Oliver and D.I. Pietrzyk  
Analy. Chem. 30, 1111-1114 (1958)
- (6) Titrimetric Determination of Thorium  
J.S. Fritz and J.J. Ford  
Analy. Chem. 25, 1640-1642 (1953)
- (7) Xylenol Orange: New indicator for the EDTA-Titration  
J. Körbl and R. Pribil  
Chemist Analyst 45, 102-3 (1956)
- (8) T. Cviksson and G. Hohansson  
A Study of the optimal conditions for potentiometric Titration of Fluoride with Lanthanum and Thorium in unbuffered media  
Anal. Chim. Acta 52, S. 465-473 (1970)

- (9) A Study of the Lanthanum Fluoride Membrane Electrode for Endpoint Detection in Titration of Fluoride with Thorium, Lanthanum and Calcium  
J.J. Lingane  
Anal. Chem. 39, 881-887 (1967)
- (10) Verwendung einer fluoridspezifischen Elektrode bei automatisch-potentiometrischen Titrationsen  
C. Harzdorf  
Z. Anal. Chem. 245, 67-70 (1969)
- (11) Determination of Th-U and U-Zr alloy composition with a fluoride-selective electrode  
Fu-Chung Chang, Hui-Tuh Tsai and Shaw-Chii-Wu  
Anal. Chim. Acta 71, 477-481 (1974)
- (12) Handbook of Analytical Chemistry  
Tab. 3.35 Methods of the Determination of Inorganic cations by Visual EDTA Titration  
Th S. 3-188 bis 3-189
- (13) Chelometric Indicator Titration with Solid-State Cupric Ion-Selective Electrode  
J.W. Ross and M.S. Fraut  
Anal. Chem. 41, 1900-1902 (1969)
- (14) Chelometric Titration with Potentiometric Endpoint Detection  
Ch.N. Reilley and R.W. Schmid  
Anal. Chem. 30, 947-953 (1958)
- (15) Direkte komplexometrische Bestimmung von U IV mit EDTA und Methylthymolblau als Indikator  
R. Keil  
Z. Anal. Chem. 283, 357-367 (1977)
- (16) The Precise Compleximetric Titration of Uranium VI  
A. Brück und F. Lauer  
Anal. Chim. Acta 37, 325 (1967)