

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

März 1967

KFK 622  
EUR 3692 d

Institut für Heiße Chemie

Potentiometrische Titration von freier Säure und Plutonium  
in salpetersauren Plutoniumlösungen

H. Vogg



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1967

KFK 622

EUR 3692 d

Institut für Heiße Chemie

Potentiometrische Titration von freier Säure und Plutonium  
in salpetersauren Plutoniumlösungen<sup>+</sup>)

von

H. Vogg

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H. Karlsruhe

<sup>+</sup>) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der EUROPÄISCHEN ATOMGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H. KARLSRUHE auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

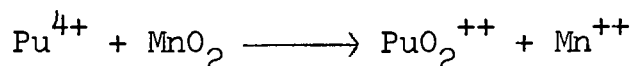


Die Bestimmung der freien Säure in Plutoniumlösungen stößt besonders dann auf Schwierigkeiten, wenn das Plutonium 4-wertig vorliegt, da durch Hydrolyse des  $\text{Pu}^{4+}$  die exakte Säurebestimmung gestört wird. Um den Einfluß der Plutonium(IV)-Hydrolyse auszuschalten, wenden alle bisher zur Säurebestimmung in Plutonium(IV)-Lösungen bekannten Verfahren entweder eine Komplexierung oder eine Abtrennung des Plutonium(IV) an. So schalten Pflug und Miner (1) die Hydrolyse des Plutonium(IV) durch Komplexierung mit Citrat aus, Campbell u. Adams (2) trennen das Plutonium vor der Säurebestimmung über Kationenaustausch ab, Smith (3) und Thiele, Bähr (4) benutzen zur Ausschaltung des Plutonium(IV) die Fällung mit Jodat. Die nachfolgend beschriebene Methode bedient sich der Oxidation des Plutonium(IV) zu Plutonium(VI) mittels Braunstein (5); die freie Säure kann dann neben  $\text{PuO}_2^{++}$ , das nicht stört, in einfacher Weise potentiometrisch mit Alkali titriert werden.

Motojima u. Izawa (6) beschreiben eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von freier Säure und Uran(VI), wobei nach Titration der Säure Wasserstoffperoxid zugegeben und dadurch eine der Uranmenge äquivalente Menge neuer  $\text{H}^+$ -Ionen freigesetzt wird, die wiederum titriert werden kann. Eine ähnliche Reaktion wird im folgenden auch für Plutonium näher untersucht.

### 1. Bestimmung der freien Säure

Grundlage des Verfahrens ist die Oxidation von Plutonium(IV) zu Plutonium(VI), worüber an anderer Stelle berichtet wurde (5). Entsprechend der Reaktionsgleichung für die Oxidation



ändert sich die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration dabei nicht, vorausgesetzt es handelt sich um stöchiometrischen Braunstein.

Wie in (5) gezeigt wurde, erfüllt ein über Cr/Ni-Stahl aus Kaliumpermanganat in 5 normal salpetersaurem Medium herge-

stellter Braunstein der Zusammensetzung  $\text{MnO}_{1,98}(\text{H}_2\text{O})_x$  diese Bedingung recht gut. Berücksichtigt man, daß in der Praxis stets relativ verdünnte Plutoniumlösungen mit Plutonium-Konzentrationen kaum größer als 0,3 molar auftreten, dann bringt die geringfügige Stöchiometrie-Abweichung des von uns verwendeten Braunsteins keine meßbare Veränderung der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration infolge Oxidation des Plutonium(IV) zu Plutonium(VI).

Eine weitere Voraussetzung für eine Konstanz der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration ist, daß der verwendete Braunstein in Säure sich nicht löst. Dies wurde für unser Produkt durch Löslichkeitsversuche mit Mn-54-markiertem Braunstein untersucht und in stationären Säulenversuchen tatsächlich kein störender Einfluß festgestellt.

Trotzdem darf von der Methode keine allzu große Genauigkeit erwartet werden. In der Arbeit über die Oxidation von Plutonium(IV) zu Plutonium(VI) war berichtet worden, daß zur quantitativen Oxidation des Plutonium(IV) vorzugsweise auf einer Braunsteinsäule gearbeitet wird. Dies hat zur Folge, daß bereits eine bekannte Säure vorgelegt sein muß, bevor die unbekannte Lösung aufgegeben wird und schließlich muß mit wiederum bekannter Säure bis auf ein bestimmtes Volumen eluiert werden. Auf diese Weise ist eine 5-fache Verdünnung kaum zu unterschreiten. Die Bestimmung selbst ist dann eine Differenzbestimmung zwischen bekannter und unbekannter Säure. Nimmt man obige Verdünnung und Verwendung von 0,5 n Salpetersäure als bekannte Säure an und ist die Titration (auch der bekannten Säure) auf 1/2 % genau, so ist die unbekannte Säure bei  $n = 0,5$  lediglich auf 3 %, bei  $n = 1$  auf 2,5 %, bei  $n = 2$  auf 1,5 % genau zu bestimmen. Dabei muß bei Verwendung von 0,5 n Salpetersäure als vorgegebener Säure nach (5) ein teilweiser Verlust des Plutoniums auf der Säule in Kauf genommen werden, so daß die unter Abschnitt 2 beschriebene Plutonium-Bestimmungsmethode gleichzeitig mit der Säurebestimmung in diesem Fall nicht angewandt werden kann. Dies ist erst möglich beim Einsatz von 2 n Salpetersäure als bekannter Säure; die

unbekannte Säure muß dann aber  $> 2$  n sein, um bei vorstehend gemachten Annahmen Ergebnisse mit einer Genauigkeit von wenigstens  $\pm 4\%$  zu erhalten.

Die Methode wurde daher nicht endgültig ausgearbeitet. Lediglich an einigen wenigen Plutonium-Lösungen mit bekannten Säurewerten zwischen 1,5 n und 3 n wurde die freie  $H^+$ -Ionenkonzentration nach der Braunsteinmethode bestimmt und Abweichungen nicht größer als 3 % festgestellt. Bei der Titration wurde das vorhandene  $PuO_2^{++}$  mit 2 m  $(NH_4)_2SO_4$  komplexiert (auf 1 mg Pu ca. 500  $\lambda$  2 m  $(NH_4)_2SO_4$ ). Nach Kraus und Dam (7) sowie W. Bähr (8) kann auf die Zugabe des Ammonsulfats allein für die Säurebestimmung auch verzichtet werden.

## 2. Bestimmung des Plutoniums

### 2.1. Titration von $PuO_2^{++}$ nach der Peroxidmethode

Vom Uran ist bekannt, daß es mit Wasserstoffperoxid reagiert nach der Gleichung



Von Motojima und Izawa (6) wurde die analytische Verwertbarkeit dieser Reaktion für eine Bestimmung des Urans näher beschrieben. Für Plutonium ist diese Reaktion unbekannt; im einzigen Plutoniumperoxid, dem  $Pu_2O_7$ , hat das Plutonium die Oxidationszahl +4 (9). Schließlich sind noch wasserlösliche Plutonium-Peroxidkomplexe der Zusammensetzung  $(Pu-O-O-Pu-OH)^{5+}$  bzw.  $[HO-Pu-O-O-Pu-OOH]^{4+}$  (10) beschrieben worden. Russische Autoren (11 u. 12) beschreiben die Reduktion von Plutonium(VI) durch Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration, wonach in stark saurem Medium Plutonium(IV) und in schwacher Säure Plutonium(V) erhalten werden soll.

In eigenen Versuchen haben wir zunächst in 3 n Salpetersäure gearbeitet und in verdünnten Lösungen (ca. 1 mg Pu/ml) eine Reduktion des Plutonium(VI) zu Plutonium(IV) und Bildung des

roten  $[\text{HO-Pu-OO-Pu-OOH}]^{4+}$ -Komplexes beobachtet. Im schwächer sauren Medium jedoch unterbleibt diese Reaktion. Arbeitet man bei  $\text{pH} > 5$ , so wurde nach der Peroxidzugabe ein Absinken des  $\text{pH}$ , also eine Freisetzung von  $\text{H}^+$ -Ionen festgestellt. Dies wurde nun quantitativ untersucht und zwar so, daß zu einer mit Ammonsulfat versetzten Plutonium(VI)-Lösung in einer potentiometrischen Titration  $n/20$  Natronlauge zugegeben wurde bis der erste Potentialsprung nach Neutralisation der freien Säure erreicht war. Die Lösung färbt sich dabei tief dunkelbraun. Anschließend wurden 2 Tropfen Wasserstoffperoxid zugegeben und weiter mit  $n/20$  Natronlauge bis zu einem zweiten Potentialsprung titriert. Durch Zugabe des Wasserstoffperoxids entfärbt sich die Lösung rasch und es tritt eine schwache Gasentwicklung ein. Nach und nach bildet sich dann eine Trübung, die bei größeren Plutonium-Konzentrationen zu einem grünlichen Niederschlag führt. Die Auswertung der Titrationskurven zeigte, daß die Differenz zwischen zweitem und erstem Potentialsprung der Plutonium-Konzentration proportional ist und zwar entsteht pro Pu-Atom 1  $\text{H}^+$ -Ion. Dieser Befund war reproduzierbar und galt auch für verschiedene Plutonium-Konzentrationen. An einem Cary-Spektralphotometer wurde versucht, den Reaktionsablauf näher aufzuklären. Wegen der bereits geschilderten Trübung der Lösung war dies lange Zeit ohne Erfolg, bis schließlich in sehr verdünnten Lösungen von ca. 0,1 mg Pu/ml das Spektrum des Plutonium(V), das von der zitierten russischen Arbeit her zu erwarten war, gefunden werden konnte.

Abbildung 1 zeigt das Ausgangsspektrum des Plutonium(VI) vor der Zugabe des Wasserstoffperoxids, Abbildung 2 gibt das aus der Literatur (13) bekannte Plutonium(V)-Spektrum wieder und Abbildung 3 ist das im Neutralbereich durch Wasserstoffperoxid-Zugabe zu Plutonium(VI) erhaltene eigene Spektrum.



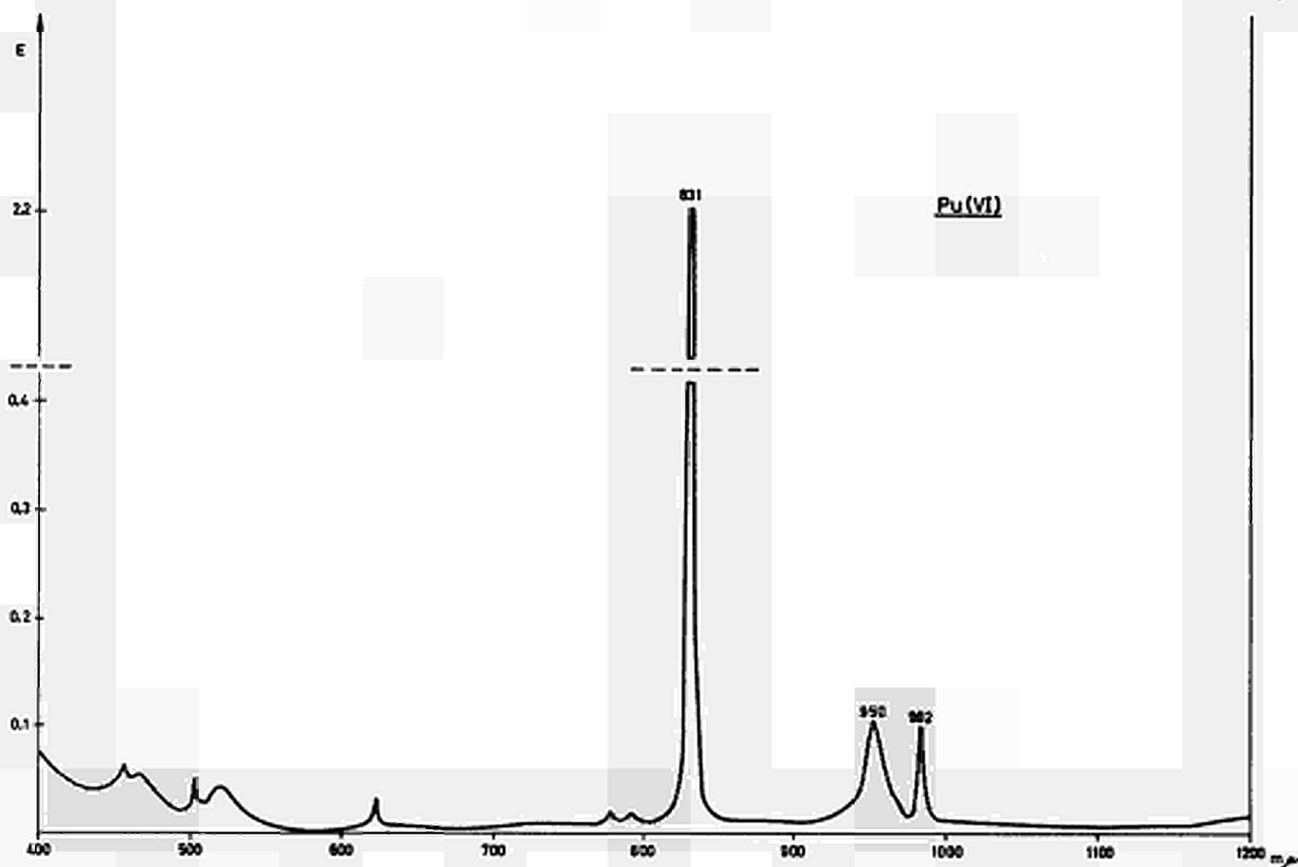


Abbildung 1: Ausgangsspektrum des Plutonium(VI) vor Zugabe von Wasserstoffperoxid

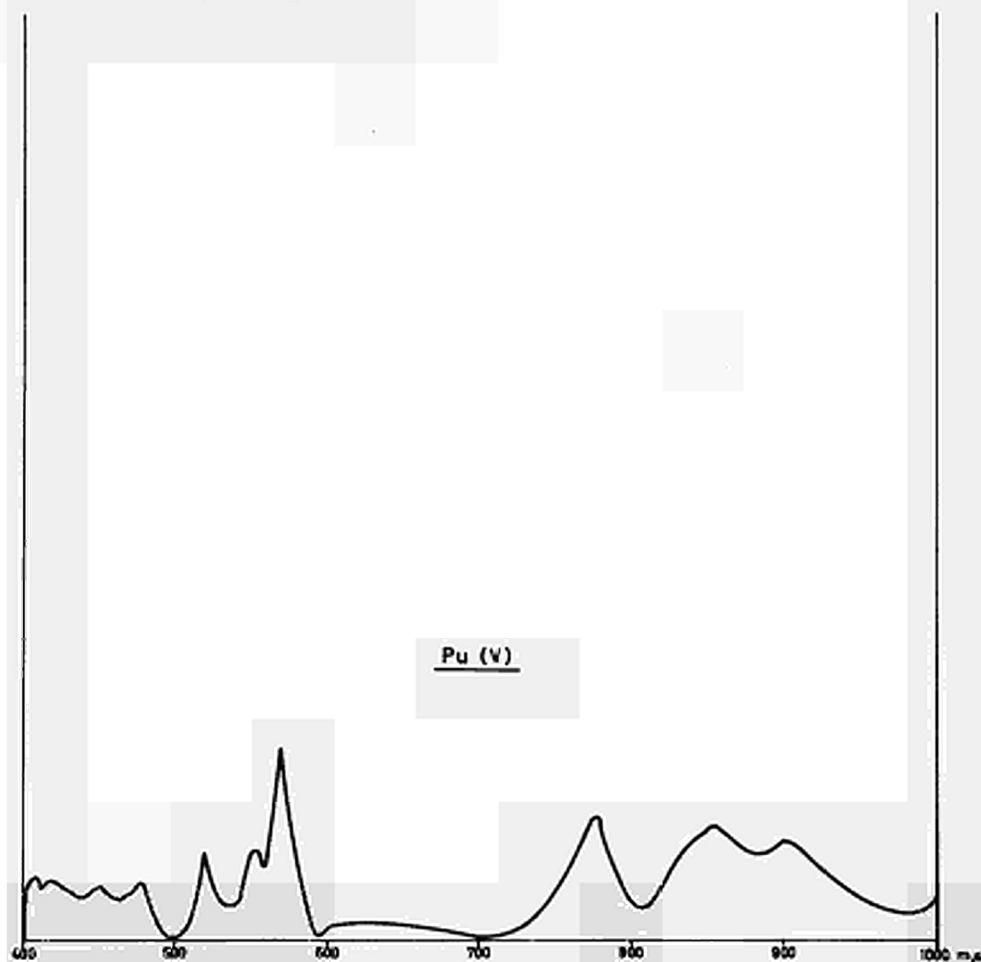


Abbildung 2: Plutonium(V) Spektrum nach (13)

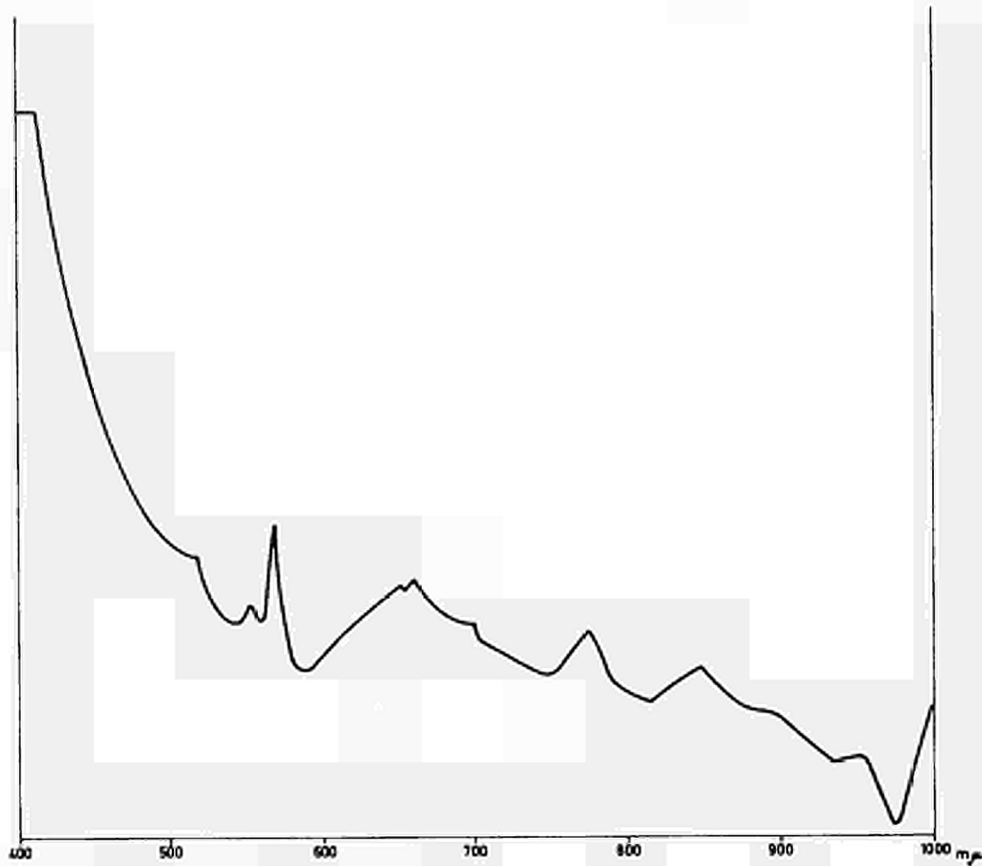
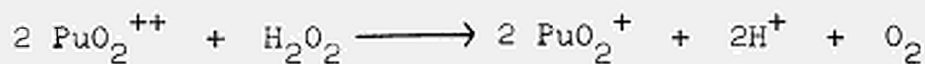


Abbildung 3: Erhaltenes eigenes Spektrum nach Wasserstoffperoxidzugabe

Die Übereinstimmung der Abbildungen 2 und 3 ist offensichtlich, vor allem wenn man bedenkt, daß im eigenen Spektrum durch eine geringfügige Trübung die einzelnen Peaks nicht ganz so gut sich herausheben können.

Es darf deshalb folgende Reaktion angenommen werden:



Zur Bestimmung des Plutoniums nach der Peroxidmethode wurde in 8 Versuchen für eine Plutonium-Lösung mit 4,6 mg Pu/ml (2 ml wurden jeweils analysiert) die relative Standardabweichung ermittelt (Tabelle 1). Das gefundene  $\sigma$  beträgt 0,9 %.

Tabelle 1:

Vers.	Verbrauch $\frac{n}{20}$ NaOH ml	mg Pu/ml
1	0,782	4,67
2	0,764	4,56
3	0,778	4,65
4	0,774	4,62
5	0,775	4,63
6	0,764	4,56
7	0,780	4,66
8	0,771	4,61

$$\sigma = 0,9 \%$$

In einer anderen Versuchsreihe für eine Plutonium-Lösung mit 4,3 mg Pu/ml wurde ein  $\sigma$  von 2,2 % gefunden. Im Mittel kann demnach eine Standardabweichung von ca. 1,5 % angenommen werden.

#### Arbeitsvorschrift

Bei Titration mit  $\frac{n}{20}$  NaOH werden 2 - 10 mg Pu zur Bestimmung eingesetzt. Die Pu-Konzentration soll 0,1 mg Pu/ml betragen und es muß während der Titration sehr gut gerührt werden.

Pro mg Pu wird der zu titrierenden Lösung ca. 1/2 ml 2 m  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung zugesetzt, anschließend die vorhandene freie Säure mit NaOH neutralisiert. Am besten geschieht dies so, daß mit stärkerer Lauge (ca. 1n) bis zum pH 3,6 - 3,7 eingestellt und dann mit  $\frac{n}{20}$  NaOH etwas über den Äquivalenzpunkt hinaus titriert wird. Nun werden 2 - 3 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben, wobei es sich empfiehlt, die Elektrode aus der Lösung herauszunehmen. Durch die Peroxidzugabe muß die vorher trübe und tiefbraune Pu-Lösung schwach rosa werden. Dann wird sofort mit  $\frac{n}{20}$  NaOH bis zum Erreichen des zweiten Potentialsprungs weitertitriert. Aus der Differenz der beiden Potentialsprünge wird der Pu-Wert errechnet. Verbrauch von 1 ml  $\frac{n}{20}$  NaOH entspricht 11,35 mg Plutonium. Die Auswertung der Potentialkurven wird mit dem Tangentenlineal von Metrohm vorgenommen.

Gleichermassen wurde für eine gemeinsame (U+Pu)-Lösung die Peroxidmethode angewandt unter Berücksichtigung der Tatsache, daß pro U-Atom  $2\text{H}^+$ -Ionen und pro Pu-Atom  $1\text{H}^+$ -Ion bei der Peroxid-Zugabe entstehen. Folgende Lösung wurde analysiert:

Pu 11,8 mg/ml; U 42,6 mg/ml.

Für je 100  $\lambda$  dieser Lösung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 2:

Vers.	Verbr. $\frac{n}{20}$ NaOH ml
1	0,829
2	0,827
3	0,824
4	0,834
5	0,811
6	0,828

Der Mittelwert beträgt 0,825, der errechnete Wert für die Summe der Einzelkomponenten beträgt 0,0997 (für Pu) und 0,716 (für U) = 0,815. Daraus folgt, daß bei Kenntnis einer der beiden Komponenten auch die Summe von U + Pu nach der Peroxidmethode mit für die meisten Probleme genügender Genauigkeit bestimmt werden kann.

## 2.2. Ferrimetrische Titration von $\text{PuO}_2^{++}$ -Lösungen

Um die absolute Genauigkeit der Plutonium-Bestimmung nach der Peroxidmethode zu kontrollieren, wurden Vergleichsanalysen durchgeführt und in diesen das Plutonium ferrimetrisch bestimmt. Dazu gibt es eine Reihe von Vorschriften (14, 15, 16, 17, 18). Plutonium wird mit Perchlorsäure oder Silber(II)-Oxid zur Oxidationsstufe +VI oxidiert und direkt mit Eisen(II)-Sulfat titriert oder mit Eisen(II)-Sulfat im Überschuß versetzt und mit Cer(IV)-Sulfatlösung zurücktitriert. Der Endpunkt der Titration wird potentiometrisch oder amperometrisch bestimmt.

Wir haben versucht, das durch Oxidation mit Braunstein entstandene 6-wertige Plutonium ebenfalls mit überschüssigem Eisen(II)-Sulfat zu  $\text{Pu}^{4+}$  zu reduzieren und den Überschuß an  $\text{Fe}^{2+}$  mit Cer(IV)-Sulfatlösung unter Verwendung von Ferroin (Eisen-II-o-Phenanthrolin) als Indikator zurückzutitrieren.

Der mögliche Einsatz von Ferroin ist aus der Literatur (19, 20, 21, 22, 23) ebenfalls bekannt, allerdings handelt es sich dabei in keinem Fall um salpetersaure Plutonium-Lösungen. Wir konnten feststellen, daß ein sehr exakter und leicht titrierbarer Farbumschlag von rot nach blaugrün im Äquivalenzpunkt stattfindet und daß auch mit dieser visuellen Methode für die Praxis genügend genaue Werte erhalten werden können. Wir ermittelten eine Standardabweichung von 1,4 %, die jedoch sicher noch zu verbessern geht, wenn man beispielsweise Spezialbüretten anstelle der von uns benutzten normalen Schellbachbüretten verwendet. Salpetersäure stört nicht, wenn die Konzentration in der zu titrierenden Lösung nach Verdünnung nicht größer ist als 0,1 normal.

#### Arbeitsvorschrift

Bei Bestimmung von ca. 2 - 10 mg Pu wird eine  $n/20$   $\text{FeSO}_4$ -Lösung in 0,3 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet, deren Faktor täglich ermittelt wird. Die zu titrierende Pu(VI)-Lösung wird soweit verdünnt, daß die Salpetersäurekonzentration nicht größer als 0,1 n ist. Dann werden einige ml halbkonzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben, um eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration von etwa 2 n zu erhalten.

Unter Rühren wird die  $n/20$   $\text{FeSO}_4$ -Lösung im Überschuß (pro mg Pu ungefähr 250  $\lambda$   $n/20$   $\text{FeSO}_4$ ) zugetropft. Da die Reduktion nicht sehr schnell verläuft, wird unter Rühren der Lösung 10 Minuten gewartet, dann werden einige Tropfen Ferroinlösung zugegeben, bis die Lösung rot gefärbt ist. Mit  $n/20$   $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  wird das überschüssige  $\text{Fe}^{++}$  zurücktitriert. Der Umschlag kommt sehr scharf bei schwach violett bis grünlich.

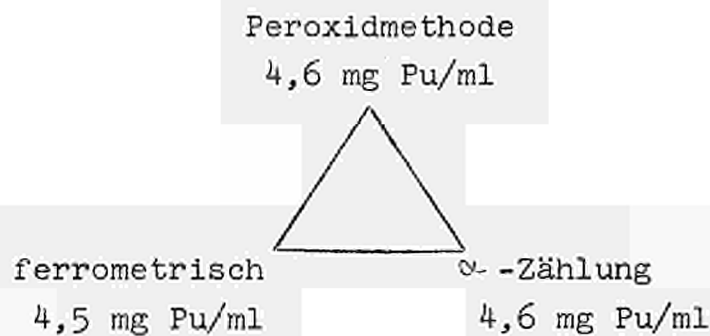
Eine deutliche Grünfärbung zeigt Übertitration an.

$$\text{mg Pu} = (x \text{ ml } n/20 \text{ FeSO}_4 \cdot f - y \text{ ml } n/20 \text{ CeSO}_4) \cdot \frac{2,79}{0,467}$$

Schließlich wurde noch untersucht, ob ferrometrisch mit Ferroin als Indikator Plutonium neben Uran analysiert werden kann. Dazu wurde eine Lösung, die 450 mg U/ml und 4,5 mg Pu/ml enthielt, analysiert. Auch hier ließ sich das Plutonium noch sehr gut titrieren; wir erhielten für diesen Fall eine relative Standardabweichung von 2,3 %. Bei Bestimmung von 1 %o Plutonium in Uran und Verwendung von  $n/100$  Maßlösungen wurden keine brauchbaren Werte mehr erhalten; die Ergebnisse schwankten dann um  $\pm 10$  %.

### 2.3. Vergleich verschiedener Plutonium-Analysenverfahren

Um Angaben über die absolute Genauigkeit der Verfahren nach 2.1 und 2.2 machen zu können, wurde das Plutonium für eine bestimmte Plutonium-Lösung a) nach der Peroxidmethode, b) ferrometrisch mit Ferroin und anschließend c) durch  $\alpha$ -Zählung ermittelt. Für jede Methode wurden je 3 Versuche durchgeführt und die Mittelwerte miteinander verglichen. Folgendes Ergebnis wurde dabei erhalten:



Vom gemeinsamen Mittelwert (4,57 mg Pu/ml) weichen die Peroxidmethode und die  $\alpha$ -Zählung um 0,7 %, die ferrometrische Bestimmung um 1,5 % ab.

Herrn Chemie-Ingenieur Härtel habe ich für seine sorgfältige experimentelle Mitarbeit zu danken.

Literatur

- 1) J.L. Pflug, F.J. Miner      The Determination of Free Acid  
in Plutonium Solutions  
Anal. Chim. Acta 23 (1960)  
362-367
  
- 2) M.H. Campbell, J.F. Adams      An Analysis for Free Nitric Acid  
and Total Nitrate Ion in Uranyl  
Nitrate and Plutonium Nitrate So-  
lutions  
Using a Cation Exchange Resin  
HW-76363 (1963)
  
- 3) M.E. Smith      The Determination of Free Acid in  
Plutonium Solutions  
LA-1864 (1955)
  
- 4) D. Thiele, W. Bähr      Acidimetrische Bestimmung der  
freien Säure und des Urans in  
salpetersauren Lösungen in Gegen-  
wart von Plutonium(IV)  
KFK-503 (1966)
  
- 5) H. Vogg      Oxidation von Plutonium(IV) zu  
Plutonium(VI) mittels Braunstein  
KFK-621 (1967)
  
- 6) K. Motojima, K. Izawa      Potentiometric Titration of Free  
Acid and Uranium in Uranium(VI)  
Solutions with Alkali  
Anal. Chemistry 36 (1964) 733-735
  
- 7) K.A. Kraus, J.R. Dam      Hydrolytic Behavior of Plutonium(VI)  
Acid-Base Titration of Plutonium(VI)  
The Transuranium Elements  
(Seaborg, Katz, Manning) IV, 14 B  
Part I (1949) 528 - 549

- 8) W. Bähr Institut für Heiße Chemie, Ges. für  
Kernforschung m.b.H., private Mit-  
teilung (1967)
- 9) K.M. Harmon, B.F. Judson, Reactor Handbook, Vol. II, Fuel  
W.L. Lyon, R.A. Pugh, Reprocessing (1961)  
R.C. Smith 447 - 449
- 10) R.E. Connick, W.H. McVey The Peroxy Complexes of Plutonium(IV)  
The Transuranium Elements  
(Seaborg, Katz, Manning) IV, 14 B  
Part I (1949) 445 - 465
- 11) P.I. Artyukhin, Disproportionation of Pu(IV) and  
V.I. Medvedovskii, Pu(V) in Nitric Acid Solutions  
A.D. Gel'man Russ.J. of Inorganic Chemistry,  
4 (1959) 596-599
- 12) A.D. Gel'man, V.P. Zajceva Preparation et Certaines Proprietes  
des Solutions Nitrique du Pu(V)  
Radiochimie, 7 (1965) 49-55
- 13) L.H. Gevantman, K.A. Kraus Chemistry of Plutonium(V)  
Stability and Spectrophotometry  
The Transuranium Elements  
(Seaborg, Katz, Manning) IV, 14 B  
Part I (1949) 500 - 518
- 14) G.R. Waterbury, C.F. Metz Precise Determination of Plutonium  
by Potentiometric Titration  
Anal. Chem. 31 (1959) 1144
- 15) W.D. Shults Controlled Potential Coulometric  
Titration of Plutonium  
ORNL - 2921 (1960)
- 16) W. Helbig Beitrag zur amperometrischen Pluto-  
niumbestimmung im Mikrogramm-Maßstab  
8. Anal. Chemie 182 (1961) 19



- 17) C.A. Seils Jr., R.J. Meyer,  
R.P. Larsen                      Amperometric Titration of Plu-  
   tonium(VI) with Iron(II)  
   Anal. Chem. 35 (1963) 1673
- 18) J.L. Drummond, R.A. Grant                      Potentiometric Determination of  
   Plutonium by Argentic Oxidation,  
   Ferrous Reduction and Dichromate  
   Titration  
   Talanta 13 (1966) 477
- 19) F. Barker                                      Titrimetric Determination of  
   Plutonium in Plutonium Nitrate  
   Solutions  
   (Silver Reductor-Ceric Sulphate  
   Methode)  
   WSL-M-692 A (1957)
- 20) J.F. Eichelberger                              Mound Laboratory Mounthly Progress  
   Report  
   MLM-1125 (1961)
- 21) C.E. Caldwell, L.F. Grill,  
R.G. Kurtz, F.J. Miner                      Volumetric Assay Method for Plu-  
   tonium Using Spectrophotometric  
   End Point Detection  
   Anal. Chem. 34 (1962) 346
- 22) P.V. Balakrishnam,  
A.S. Ghosh Mazumdar,  
R.N. Singh                                      Microtitration of Plutonium III  
   and Hydrogen Peroxide Present with  
   Plutonium IV in Hydrochloric acid  
   Solutions  
   Talanta, 11 (1964) 977
- 23) C.E. Caldwell                                      The Volumetric Determination of  
   Plutonium in Plutonium Fluoride  
   RFP-552 Quarterly Progress Report  
   (1965)





CDNA03692DEC