



Technische Mitteilung

TM-HL-255
PPR - 322

Abteilung: HL

Bearbeiter: Dr. S. Huwyler, J. Mitar /skh

Visum: *J. Peter*

Betrifft:

Titrimetrische Pu-Bestimmung unter Verwendung von Cu(I)-Chlorid als Reduktionsmittel

Datum: 29.4.75

7 Seiten

Zeichnungen

Zusammenfassung

Es wurde die Methode von DAVIES zur Bestimmung von Pu unter Verwendung von Cu(I)-Chlorid als Reduktionsmittel erprobt. Gegenüber der bisher verwendeten Methode von CHERRY bringt die neue Methode eine erhebliche Zeiterparnis und eine bessere Genauigkeit. Der Variationskoeffizient beträgt 0.2% bei einer Probengrösse von ca. 30 mg Pu.

Verteiler	Abteilung	Name	Expl.	Abteilung	Name	Expl.
	HL	Dr. J. Peter	1	ME	Dr. K.H. Buob	1
		Dr. K. Bischoff	1	DO	Bibliothek	3
		Dr. M. Güntensperger	1		Reserve	5
		Dr. S. Huwyler	1			
		G. Ledergerber	1			
		J. Mitar	1			
		Dr. B. Stofer	1			
	IN	P. Moser	1			
		L. Smith	1			
		F. Stierli	1			
		R. Stratton	1			

Die Methode, die bisher von der Gruppe Brennstoffchemie-Analytik für die Bestimmung von Pu verwendet wurde⁽¹⁾, beruht auf folgenden Reaktionen:

- a) Oxydation von Pu(IV) mit Ag_2O_2 im Ueberschuss zu Pu(VI)
- b) Zerstörung des Ueberschusses des Oxydationsmittels mit Sulfaminsäure
- c) Reduktion von Pu(VI) zu Pu(IV) mit Fe(II) im Ueberschuss
- d) Amperometrische Titration des Fe(II)-Ueberschusses mit K-Bichromat

Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Fe(II)-Lösung oxydationsempfindlich ist, weshalb täglich ihr Titer neu bestimmt werden muss.

Nachdem von DAVIES und TOWNSEND⁽²⁾ eine Methode entwickelt wurde, die mit Cu(I)-Chlorid als Reduktionsmittel arbeitet, schien es interessant, diese Methode auf Eignung für unsere Zwecke zu prüfen. Das Prinzip der Methode von DAVIES besteht darin, dass Pu(IV) mit einem Ueberschuss von Cu(I)-Chlorid zu Pu(III) reduziert wird in einer wässrigen Lösung, welche HCl, AlCl_3 und Sulfaminsäure enthält. Bei der Titration dieser Lösung mit K-Bichromat wird das überschüssige Cu(I)-Chlorid zu Cu(II)-Chlorid oxydiert. Nach Zugabe von Schwefel- und Phosphorsäure wird ein zweites Mal mit K-Bichromat titriert. Die Pu-Menge kann aus der zwischen den beiden Endpunkten verbrauchten Bichromat-Lösung berechnet werden.

In der folgenden Tabelle werden Resultate der Pu-Bestimmung nach der Methode von DAVIES⁽²⁾ verglichen mit denjenigen der Methode von CHERRY⁽¹⁾.

Tabelle 1 Pu-Bestimmung nach DAVIES und nach CHERRY

<u>Methode</u>	<u>CHERRY</u>	<u>DAVIES</u>
Einzelwerte	65.88	66.386
	66.273	66.161
	65.87	66.192
		66.518
		66.291
Mittelwert	66.0077	66.3096
Variationskoeffizient (%)	0.348	0.216
95%-Vertrauensbereich (%)	0.864	0.268

Um zu prüfen, ob die Mittelwerte der Bestimmungen nach den beiden Methoden signifikant voneinander abweichen, wurde der t-Test durchgeführt⁽³⁾. Die Testgrösse TAU berechnet sich wie folgt:

$$TAU = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \right| \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

mit $s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$

- wobei \bar{x}_1 = Mittelwert der Bestimmung nach Methode 1
 \bar{x}_2 = Mittelwert der Bestimmung nach Methode 2
 s_1 = Standardabweichung 1
 s_2 = Standardabweichung 2

Mit den Werten der obenstehenden Tabelle erhält man: $TAU = 2.338$.
 Vergleicht man diesen Wert mit dem entsprechenden Wert der $t(95)$ -
 Tabelle, so zeigt sich, dass die beiden Mittelwerte mit 95%-iger
 Wahrscheinlichkeit gleich sind.

Nach DAVIES beträgt die relative Standardabweichung bei der Bestim-
 mung von ca. 30 mg Pu 0.2%, wobei die Abweichung vom wahren Wert
 kleiner als 0.2 % ist.

In Tabelle 2 sind eine Reihe von Substanzen angegeben, die einzeln
 in der Probe vorhanden sein dürfen, ohne dass die Pu-Bestimmung
 dadurch gestört würde.

Tabelle 2 Nichtstörende Fremdsubstanzen

Aluminium(III)	300	mg
Kupfer(II)	40	
Eisen(III)	20	
Quecksilber (I)	0.05	
Quecksilber(II)	350	
Molybdän(VI)	100	
Palladium(II)	7	
Rhodium(III)	6	
Ruthenium(III)	5	
Silber(I)	20	
Selen(IV)	3	
Technetium(VII)	0.01	
Tellur(IV)	3	
Uran(VI)	200	
Vanadin(V)	6	
Azetat	1000	
Bromid	2	
Chlorid	500	
Fluorid	100	
Iodid	0.01	
Nitrat	1500	
Nitrit	140	
Oxalat	0.05	
Phosphat	20	
Sulphamat	750	
Sulphat	100	
Wasserstoffperoxid	15	

Im Anhang ist eine Vorschrift zur Durchführung der Methode von
 DAVIES angegeben.

Literatur

- (1) J. CHERRY
The determination of Pu by amperometric titration
PG Report 832 (W)

- (2) W. DAVIES, M. TOWNSEND
Analytical method for the titrimetric determination of
plutonium using cuprous chloride as reductant
TRG Report 2463 (D), April 1974

- (3) R. KAISER, G. GOTTSCHALK
Elementare Tests zur Beurteilung von Messdaten,
BI Hochschultaschenbücher Nr. 774

Analysemethoden Pu-Labor

Nr. 9: Pu-Bestimmung mit Cu(I)-Chlorid als Reduktionsmittel

1. Prinzip

Pu(IV) wird mit einem Ueberschuss von Cu(I)-Chlorid zu Pu(III) reduziert in einer wässrigen Lösung, welche HCl, AlCl₃ und Sulfaminsäure enthält. Die Lösung wird mit K-Bichromat titriert, wobei überschüssiges Cu(I) zu Cu(II) oxydiert wird. Nach Zugabe von Schwefel- und Phosphorsäure wird ein zweites Mal titriert. Dabei wird Pu(III) zu Pu(IV) oxydiert. Die Pu-Menge kann aus der zwischen den beiden Endpunkten verbrauchten Bichromatlösung berechnet werden.

2. Reagentien

- R 1: Saure Aluminiumchlorid-Lösung:
600 g Aluminiumchlorid-Hexahydrat in 1 Liter heissen Wassers auflösen. Abkühlen, 200 ml Salzsäure (Dichte 1.18) zugeben und mit kaltem Wasser auf 2 Liter verdünnen.
- R 2: 1.5 M Sulfaminsäure:
75 g Sulfaminsäure in 500 ml kalten Wassers auflösen.
- R 3: Grundlösung:
450 ml der sauren Aluminiumchloridlösung mit 50 ml der 1.5 M Sulfaminsäurelösung mischen. Diese Grundlösung muss wöchentlich frisch zubereitet werden.
- R 4: 0.2 M Cu(I)-Chloridlösung:
10 g Cu(I)-Chlorid in einer Mischung von 125 ml Salzsäure (Dichte 1.18) und 375 ml Wasser auflösen. Diese Lösung soll in einer Flasche aufbewahrt werden, die einen 5-10 cm langen Cu-Stab von ca. 5 mm Ø enthält.
- R 5: Schwefelsäure-Phosphorsäure-Mischung:
250 ml Phosphorsäure (Dichte 1.75) zu 125 ml Wasser zugeben. Vorsichtig unter Rühren 125 ml Schwefelsäure (Dichte 1.84) zufügen. Zu der heissen Lösung 0.2 - 0.3 g K-Bichromat zugeben, bis zur Auflösung rühren, dann mindestens 30 Min. stehen lassen. 10 ml Salzsäure (Dichte 1.18) einrühren und bis zum Kochen erhitzen. Einen leichten Luftstrom durch die Lösung perlen lassen, bis alles Chlor entfernt ist (mit einem nassen Stärke-Iodid-Papier prüfen!). Abkühlen, mit Wasser auf 500 ml verdünnen. Der Zweck dieser Vorbehandlung besteht darin, reduzierbare Verunreinigungen zu entfernen, die sonst einen hohen Blindwert verursachen würden.

3. Apparatur

- METROHM-Potentiostat E 436
- Pt-Elektrode
- ges. Kalomelelektrode

Einstellung des Potentiostaten: mV-Messung (s. Skizze auf der Innenseite der aufklappbaren Platte)

Knopf 1 : auf mV
2 : auf 500 mV-Bereich
2a: auf 900 mV-Bereich
3 : auf 7
4 : Automatik ein

4. Durchführung

- 25 ml R 3 in das Titriergefäß geben.
- Probelösung zugeben; diese soll mindestens 0.2 ml und höchstens 5 ml betragen und 20 - 40 mg Pu enthalten. Nicht mit Wasser verdünnen!
- Pt- und Kalomelelektrode eintauchen. Magnetrührer einschalten. Falls das Pu vorwiegend im IV- oder VI-wertigen Zustand vorliegt, beträgt das Potential ca. 750 mV.
- Tropfenweise die Cu(I)-Lösung zugeben, bis der Schreiber nach mehreren Sekunden Rühren maximalen Ausschlag anzeigt.
- Mit Bichromat-Lösung titrieren. 1. Endpunkt.
- 5 ml R 5 zugeben.
- Weitertitrieren mit Bichromat-Lösung. 2. Endpunkt.
- Pu berechnen aus dem Volumen Bichromat, das zwischen den beiden Endpunkten verbraucht wurde.

1 ml Bichromat (0.0268 N) \cong 6.3992 mg Pu