



Sverige

(10) **SE 1350295 A1**

Sverige

(12) **Allmänt tillgänglig patentansökan (fullföljd internationell ansökan)**

(21) Ansökningsnummer: 1350295-0

(22) Ingivningsdag: 2011-09-13

(24) Löpdag: 2011-09-13

(41) Offentlighetsdatum: 2013-04-11

(43) Publiceringsdatum: 2013-06-11

(51) Int. Cl: **G01N 21/31** (2006.01)

(71) Sökande: Areva NC, 33 rue La Fayette, 75009 Paris, FR

(72) Uppfinnare: Magali Celier, Le Palais Sur Vienne, FR
Pascal Nardoux, Panazol, FR

(74) Ombud: BRANN AB, P.O. Box 12246, 102 26 STOCKHOLM, SE

(30) Prioritetsuppgifter: 2010-09-16 FR 1057407

(54) Benämning: Förfarande för mätning av urankoncentrationen i en vattenlösning genom spektrofotometri

BESKRIVANDE SAMMANFATTNING

Uppfinningen är relaterad till ett förfarande för mätning av urankoncentrationen hos en vattenlösning, inkluderande följande successiva steg:

a) elektrokemisk reduktion i riktning mot valens IV, av det uran som finns närvarande i vattenlösningen med en valens högre än IV, där denna reduktion utförs vid $\text{pH} < 2$ och genom att låta en elektrisk ström flöda genom lösningen,

b) mätning av absorbansen hos den erhållna lösningen efter fullföljandet av steget a) vid en vald våglängd mellan 640 och 660 nm och föredraget 652 nm, samt

c) fastställande av urankoncentrationen hos vattenlösningen genom härledning av urankoncentrationen med valens (IV) närvarande i den vattenlösning som erhållits efter utförandet av steget a) från det mätvärde på absorbans som erhållits i steget b).

Ingen figur.

Svensk patentansökan nr. 1350295-0

Titel: Förfarande för mätning av urankoncentrationen i en vattenlösning genom spektrofotometri

BESKRIVNING

TEKNISKT OMRÅDE

Uppfinningen relaterar till ett förfarande som möjliggör dosmätning av uran som finns närvarande i en vattenlösning.

Detta förfarande är tillämpligt i synnerhet för dosmätningen av uran som finns närvarande i vattenlösning för framställning av uranhaltiga koncentrat i vattenlösning för behandling av bestrålat kärnbränsle, i utflöden som innehåller uran härrörande från gruvproduktionsplatser eller från uranbearbetningsanläggningar och generellt i alla typer av vattenlösningar som innehåller uran, speciellt inom området kärnbränslecykeln.

TIDIGARE KÄND TEKNIK

Bland de tidigare kända teknikerna för dosmätning av uran i vätskemedier tillåter endast spektrofotometri att definitiva resultat uppnås i en industriell, begränsad kontext, och i synnerhet vid analys på plats och utanför laboratoriemiljön.

Dosmätningen av uran i ett vätskemedium genom spektrofotometri erhålls idag genom framställning av ett komplex med uran, och genom att därefter mäta absorbansen hos detta komplex, och därigenom deducera dess koncentration genom användning av Beer-Lamberts lag. Inom detta ämne kan man nämna den teknik som är känd under namnet "Brom-PADAP-metoden". Denna metod består i att bilda ett färgat komplex av uranyl-brom-PADAP i ett propanolmedium, följt av spektrofotometri vid en våglängd av 574 nm, vilket är lika med den maximala absorptionsvåglängden för komplexet.

Nackdelen med dessa mätmetoder genom spektrofotometri av ett urankomplex är att de är särskilt känsliga för närvaron av vissa anjoner

och/eller katjoner i lösningen, vilka orsakar störningar av mätningen av absorptionsen hos komplexet och därför kan störa mätningen av detta. Dessutom gör de bruk av ytterligare kemiska reaktioner som kräver tillsats av ett reagens.

Exempelvis är tekniken i "Brom-PADAP-metoden" som nämnts ovan särskilt känslig för järnkatjoner, som stör mätningar av absorptionsen hos uranyl-brom-PADAP komplexet om de finns närvarande i lösningen i en koncentration som är större än eller lika med 40 mg/l. Emellertid är joner, och i synnerhet järnkatjoner, mycket ofta närvarande i icke-försumbara mängder (dvs. större än 100 mg/l) i lösningar som innehåller uran, såsom utflöden som härrör från uranbearbetningsprocesser.

Uppfinnarna satte därför upp målet att utforma ett förfarande för mätning av urankoncentrationen i en vattenlösning, vilket inte har nackdelarna hos tidigare känd teknik, eller åtminstone inte är lika känsligt för närvaron av joner i lösningen, och som inte ska involvera tillsatsen av ytterligare kemiska reagens.

BESKRIVNING AV UPPFINNINGEN

Detta mål uppnås genom ett förfarande för mätning av urankoncentrationen i en vattenlösning, vilket inkluderar följande successiva steg:

a) elektrokemisk reduktion i riktning mot valens IV av det uran som finns närvarande i vattenlösningen med en valens högre än IV, där denna reduktion utförs vid $\text{pH} < 2$ och sker genom att låta en elektrisk ström flöda genom lösningen,

b) mätning av absorptionsen hos den erhållna lösningen efter fullföljandet av steget a), vid en vald våglängd mellan 640 och 660 nm och

c) fastställande av urankoncentrationen hos vattenlösningen genom härledning av urankoncentrationen med valens (IV) närvarande i den vattenlösning som erhållits efter utförandet av steget a), från det mätvärde på

absorbans som erhållits i steget b).

Om pH-värdet hos vattenlösningen initialt är högre än eller lika med 2, reduceras pH hos lösningen genom tillsats av en koncentrerad syra till denna, tills ett $\text{pH} < 2$ erhålls, exempelvis genom användning av svavelsyra.

Det förutsätts att pH-värdet hos vattenlösningen, så som det anges i denna beskrivning, är ett pH-värde uppmätt under standardbetingelser för temperatur och tryck, vilka är välkända för de personer som är kunniga inom området.

Från det absorbansvärde som erhålls i steget b) härleds lösningens urankoncentration genom fastställande av koncentrationen av uran med valens IV närvarande i den lösning som erhållits vid utförandet av steget a), genom tillämpning av Beer-Lamberts lag. Enligt Beer-Lamberts lag är absorbansen proportionell mot koncentrationen av analyserad substans i en lösning, och mot strålgångens längd i lösningen.

Den elektrokemiska reduktionen av det uran som finns närvarande i vattenlösningen utförs med fördel genom utförandet av följande successiva steg:

- distribuering av lösningen med $\text{pH} < 2$ i en första och andra avdelning av en elektrokemisk cell, där varje avdelning inkluderar en elektrod avsedd att vara i kontakt med den lösning som avdelningen innehåller, och där de första och andra avdelningarna är skilda från varandra genom en anordning som endast låter elektroner passera från en avdelning till den andra,
- applicering av en elektrisk ström mellan de båda elektroderna för att framkalla en oxidations-reduktionsreaktion, där uranet i den lösningsfraktion som finns i en av avdelningarna genomgår reduktion medan den andra lösningsfraktionen, som finns i den andra avdelningen, genomgår oxidation.

Det förutsätts att den anordning som tillåter passage av elektroner inte tillåter att de lösningsfraktioner som finns närvarande i de respektive

avdelningarna blandas med varandra.

Den anordning som tillåter passage av elektroner är med fördel ett sintrat material, exempelvis sintrat glas. Det kan exempelvis vara en vägg tillverkad av sintrat glas.

Steg b) av mätningen av absorbansen hos den lösning som erhållits vid utförandet av steget a) utförs med fördel genom att genomföra följande successiva steg:

- injektion av hela eller en del av den lösning som erhållits efter utförandet av steget a) i minst en mätcell, vars innandöme bildar en strålgång som är större än eller lika med 5 centimeter mellan en första och en andra ände av denna mätcell,
- genomsläppande av en ljusstråle av vald våglängd genom nämnda minst enda mätcell, där ljusstrålen går in vid den första änden och går ut genom den andra änden av mätcellen,
- detektering av denna ljusstråle vid dess utgång från mätcellen vid den andra änden.

Det förutsätts att den lösning som erhållits efter utförandet av steget a) är den fraktion av lösning som genomgått en reduktionsreaktion, dvs. den fraktion av lösning som finns i den avdelning i vilken reduktionsreaktionen har ägt rum.

Mätcellen finns i olika former. I fallet med små, användbara volymer finns det cirkulationstankar eller långa och utsträckta strålgångar på 1 till 10 cm och kapillärer på 10 cm till 5 m. Valet görs i enlighet med den önskade gränsen för kvantifiering och den typ av matris som ska analyseras.

Mätcellerna är med fördel två till antalet, och har strålgångar med olika längder för att utöka det dynamiska mätområdet.

Genom att man har två (eller flera) mätceller med strålgångar med olika längder blir det möjligt att välja att utföra absorbansmätningen i en mätcell med kort strålgång för höga koncentrationer och att använda en mätcell med längre strålgång för att mäta lägre koncentrationer. På detta sätt kan detekteringsbegränsningarna hos spektrofotometern reduceras. Ju längre

strålgång, desto lägre blir detekteringsgränsen. Genom att använda en mätcell med en strålgång på 5 cm och en mätcell med en strålgång på 2 meter kan man faktiskt mäta urankoncentrationer på mellan 1 och 1500 mg/l.

Den valda våglängden är med fördel den våglängd vid vilken absorptionskoefficienten hos uran (IV) är som högst. Vidare är fördelen med den valda våglängden även att den har färre störningar från de metallkationer som finns närvarande i lösningen. Denna våglängd är 652 nm.

Förfarandet enligt denna uppfinning inkluderar även med fördel ett steg där de första och andra avdelningarna i den elektrokemiska cellen rengörs, där detta steg genomförs genom injektion av en utspädd syra (till exempel en enprocentig utspädd syra) i var och en av avdelningarna, och applicering av ström mellan elektroderna, där denna ström appliceras i motsatt riktning i förhållande till den ström som appliceras för att utföra reduktionen av uranet i steget a). Strömmen appliceras i själva verket för att erhålla en oxidationsreaktion i den avdelning där en reduktionsreaktion ägde rum.

Förfarandet inkluderar även med fördel ett steg med rengöring av nämnda minst enda mätcell, där detta steg genomförs efter steget med detektering av ljusstrålen och utförs genom injektion av en enprocentig utspädd syra i nämnda minst enda mätcell.

Vattenlösningen är med fördel vald bland lösningarna för framställning av uranhaltiga koncentrat, de utflöden som produceras vid behandlingen av en uranhaltig malm, eller de utflöden som produceras vid behandlingen av ett bestrålat kärnbränsle.

Det mätförfarande som beskrivs ovan har fördelen att det inte föreligger något behov av att använda reagenser eller ytterligare kemiska steg. Till skillnad från förekommande mätmetoder enligt tidigare känd teknik, använder förfarandet enligt uppfinningen faktiskt inga reagenser, dvs. inga ämnen som är avsedda att reagera eller samverka med uranet.

Detta mätförfarande tillåter även urankoncentrationen i en vattenlösning att uppmätas för koncentrationer mellan 1 och 1500 mg/l.

Förfarandet enligt uppfinningen har också fördelen att det kan automatiseras.

Uppfinningen är därigenom också relaterad till ett förfarande för inline-mätning av urankoncentrationen hos en vattenlösning, inkluderande följande successiva steg:

- i) provtagning av en volym av vattenlösning,
- ii) mätning av urankoncentrationen hos denna volym av vattenlösning genom mätförfarandet så som beskrivet ovan,
- iii) upprepning av stegen i) och ii) (n-1) gånger för att erhålla n mätningar av urankoncentrationen hos vattenlösningen, där n är ett heltal större än eller lika med 2.

Man kommer här ihåg att en inline-mätning sker in situ och är ett automatiserat mätförfarande.

De n mätningarna kan utföras vid tidsintervaller som kanske eller kanske inte är regelbundna. Mätningarna kan även utföras kontinuerligt.

Båda förfarandena enligt uppfinningen (mätförfarandet och inline-mätförfarandet) kan användas vid gruvproduktionsplatser för analys av det vatten som härrör från behandlingsmetoderna och från utflöden.

Inline-mätförfarandet i synnerhet möjliggör övervakning i produktionslinjen av uranflöden med låga koncentrationer, framförallt för tekniken med övervakning enligt ISR (*In Situ Recovery*) av urankoncentrationen, etc.

KORT BESKRIVNING AV FIGURERNA

Uppfinningen kan bättre förstås, och andra fördelar och egenskaper kommer att framträda, vid läsning av följande beskrivning, vilken ges som ett icke begränsande exempel åtföljt av de bifogade figurerna, bland vilka:

- figur 1 representerar en schematisk sektionsvy framifrån av en elektrokemisk cell med två avdelningar,
- figur 2 innehåller olika absorbansspektra som funktion av våglängden,

erhållna enligt uppfinningens förfarande, med användning av en mätcell med en strålgång på 5 cm för olika koncentrationer (kalibrering),

- figur 3 innehåller olika absorbansspektra som funktion av våglängden, erhållna enligt uppfinningens förfarande, med användning av en mätcell med en strålgång på 10 cm för olika koncentrationer (kalibrering),

- figur 4 representerar en kalibreringskurva erhållen från spektrat enligt figur 2,

- figur 5 representerar en kalibreringskurva erhållen från spektrat enligt figur 3,

- figur 6 är ett schematiskt diagram över inline-analys enligt uppfinningen.

Det bör noteras att de olika elementen i figurerna 1 och 6 inte är skalenligt ritade.

DETALJERAD BESKRIVNING AV VISSA UTFÖRINGSFORMER

Mätförfarandet enligt uppfinningen inkluderar ett första steg av elektrokemisk reduktion av det uran som finns i vattenlösningen för analys, följt av ett andra steg med spektrofotometrisk analys av den lösning som erhållits vid utförandet av steget a) genom mätning av dess absorban.

Förfarandet enligt uppfinningen är baserat på analys av uran med valenstal IV (reducerad form) vid den våglängd för vilken absorbansen hos uran (IV) är som störst. En elektrokemisk reduktion utförs därför, för att det uran som är närvarande i vattenlösningen ska ändra sitt valenstal VI till ett valenstal IV. Efter detta utförs en spektrofotometrisk mätning vid 652 nm, vilket är lika med den maximala absorbansen hos uran med valenstal IV.

Om reduktionen utförs under en tillräckligt lång tidsperiod kommer faktiskt allt eller nästan allt uran som finns närvarande i lösningen att vara i sin reducerade form, dvs. i ett tillstånd med oxidationstalet IV. Genom mätning av absorbansen vid 652 nm bestäms koncentrationen av uran (IV), vilket, på grund av den elektrokemiska reduktionen, även är ekvivalent med

koncentrationen av allt uran som finns närvarande i lösningen.

En ytterligare fördel med förfarandet enligt uppfinningen är att få grundämnen absorberar vid 652 nm: genom utförandet av en spektrofotometrisk analys vid 652 nm blir uranets våglängd känsligare och föremål för färre störningar, vilket därför i viss utsträckning möjliggör att effekten av störningar orsakade av metallkationer på mätningen av absorbansen påtagligt reduceras.

Vi ska nu beskriva i detalj hur reduktionssteget och spektrofotometristeget genomförs.

Reduktionssteg:

För att utföra reduktionen används följande:

- en elektrokemisk cell med två avdelningar, vilken är dimensionerad enligt den användbara volymen för denna analys,
- en hjälpelektrod: en platinaelektrod,
- en arbetselektrod: en elektrod tillverkad av sintrat kol,
- en potentiostat som kan uppnå 1 Ampere;
- programvara och en dator som gör att potentiometern kan styras.

Som illustreras i figur 1 är den elektrokemiska cell, 1, som används för att utföra reduktionen en konventionell cell med två avdelningar. I denna representation erhålls de två avdelningarna 2, 3 genom placering av en separerande vägg 4 mellan de två motsatta väggarna i en avbalkning. För att tillåta elektroner att passera från lösningen i en avdelning till den andra, medan man förhindrar att de lösningar som finns närvarande i de två avdelningarna blandas, är åtminstone en del 5 av den separerande väggen 4 porös. Denna porösa del 5 är tillverkad av ett sintrat material, exempelvis sintrat glas.

Arbetselektroden 6 är placerad i en av avdelningarna (denna avdelning kallas därför "arbetsavdelningen"), medan hjälpelektroden 7 är placerad i den andra avdelningen.

Den vattenlösning som ska dosmätas introduceras i den elektrokemiska cellen och distribueras mellan de två avdelningarna i denna cell.

Det är viktigt att vattenlösningen har ett pH på lägre än 2 (detta är ett nödvändigt villkor för tillräcklig protonreduktion av uran). Därför utförs före initiering av oxidations-reduktionsreaktionen en kontroll av att pH i lösningen verkligen är lägre än 2, och om detta inte är fallet surgörs lösningen, exempelvis genom att koncentrerad svavelsyra hålls i den.

När en ström appliceras mellan elektroderna med hjälp av potentiostaten sker en oxidation i den avdelning som innehåller hjälpelektroden, medan en reduktion sker i den avdelning som innehåller arbetselektroden.

För att mätningen av uran (IV)-koncentrationen korrekt ska återspegla urankoncentrationen i den vattenlösning som ska dosmätas, är det viktigt att uranet är fullständigt reducerat. Det är därför viktigt att strömmen mellan elektroderna inte avbryts förrän reduktionen av uranet är fullständig. Därför är det nödvändigt att fastställa den minsta tidrymd som krävs för fullständig reduktion av det uran med valenstal VI som finns i volymen i arbetscellen. I detta syfte utförs tester i förväg med den vattenlösning som innehåller den högsta mängden uran bland de lösningar som ska dosmätas. Som en indikation är 20 minuter med en ström på 1 Ampere tillräckligt för att reducera en volym av 3,5 ml lösning med ett uraninnehåll på 1500 mg/l.

När allt uran har reducerats tas den lösning som genomgått reduktionen tillvara, och flyttas fram till delen för spektrofotometrisk analys. Beträffande den lösning som genomgått oxidation, avlägsnas även denna från dess avdelning, men den används inte. Den kan exempelvis evakueras till en avfallsbehållare. Den lösning som genomgått reduktionen kan förflyttas med användning av en sugkapillär av PTFE (Teflon®), placerad på tillräcklig höjd från botten, så att den inte drar upp några fällningar, i den avdelning som innehåller det reducerade uranet, vilket överför den lösning som innehåller uran (IV) till spektrofotometerns mätcell med användning av, exempelvis, en peristaltisk pump.

Sedan de tömts rengörs cellens avdelningar med fördel genom att exempelvis fyllas med 1 % spädd syra, och genom att applicera en ström vid elektroderna i motsatt riktning i förhållande till den ström som applicerats för att utföra reduktionen, på sådant sätt att en oxidationsreaktion sker i den avdelning där en reduktionsreaktion ägde rum, och en reduktionsreaktion sker i den andra avdelningen. Oxidationen möjliggör att all metallfällning som kan finnas närvarande i botten av avdelningen, och eventuellt på elektroden, återförs till lösningen i form av katjoner. Rengöringslösningen avlägsnas därefter från avdelningarna.

Efter rengöringen är avdelningarna i den elektrokemiska cellen återigen färdiga att användas, och kan återanvändas för att genomföra en reduktion av ett vattenlösningsprov.

Det bör noteras att det är viktigt att analysera den sköljningstid som krävs mellan två prover, i synnerhet om man önskar genomföra automatiska mätningar, och mätningar med regelbundna urandosmättningsintervaller.

Det bör också noteras att, utöver hjälpelektroden och arbetselektroden, den elektrokemiska cellen även kan innehålla en referenselektrod, vars roll kommer att vara att mer exakt styra reaktionen (övervaka potentialen), så som visas i figur 1 genom det utskott som är placerat i änden av elektrod 7.

Steg med mätning av absorbansen genom spektrofotometri:

Dosmätningen av lösningen utförs genom användande av en spektrofotometer.

För att genomföra dosmätningen behöver vi därför följande utrustning:

- en spektrofotometer som möjliggör att analys vid 652 nm kan utföras; spektrofotometerns ljuskälla kan exempelvis vara en halogenlampa,
- minst en mätcell avsedd att ta emot ett prov av den lösning som ska analyseras, varvid denna mätcell har en strålgång som är lämpad för de analytiska kraven,
- enkla optiska fibrer som möjliggör att en av ändarna av nämnda minst

enda mätcell kopplas till ljuskällan hos spektrofotometern, och den andra änden till spektrofotometerns detektor, för att därigenom erhålla en fjärrmätning utanför spektrofotometern för strålgångar med olika längder,

- eventuellt, förgrenade optiska fibrer, som ersätter de enkla optiska fibrerna om man önskar använda flera strålgångar samtidigt,
- eventuellt, en växlare, som är användbar då flera mätceller används, för att rikta spektrofotometerns ljus till en mätcell i stället för en annan; i detta fall förflyttas lösningsprovet samtidigt till var och en av mätcellerna och växlaren möjliggör att ljus passerar in i en av mätcellerna, och därefter till en annan, och så vidare, för att utföra oberoende inhämtningar, och därigenom utöka analysens dynamiska omfång.

För att förbättra detektionen måste strålgångens längd ökas, och effekten av detta är att reducera detekteringsgränsen. I stället för att använda de konventionella spektrofotometriska metoderna med användning av behållare med 1 cm strålgång, används därför LWCC (Liquid Waveguide Capillary Cells) med variabel längd (vilken kan vara upp till 5 m lång) och med liten inre volym.

För att validera det absorptionsmätvärde som erhålls med hjälp av spektrofotometern måste en kontroll göras att reduktionen är fullständig, dvs. att den lösning som injicerats i mätcellen innehåller enbart uran i dess oxidationstillstånd IV. För att genomföra detta kontrolleras frånvaron av uran med valens VI vid 420 nm (den våglängd vid vilken absorptionsen av uran med valens VI är som högst).

Det är också viktigt att kontrollera att den lösning som injicerats i mätcellen verkligen innehåller uran med valens IV. För att genomföra detta utförs en kontroll av att de fyra karakteristiska topparna för uran med valens IV verkligen är närvarande i absorptionspektrat, dvs. tre karakteristiska toppar med låga absorptionsvärden vid våglängderna 430, 485 och 548 nm, samt en huvudtopp med maximalt absorptionsvärde vid 652 nm.

Dessutom måste tiderna för överföring av lösningen mellan avdelningen i den elektrokemiska cellen och mätcellen fastställas, med insikt om att den interna volymen i mätcellen (som bildar strålgången) måste fyllas utan luftbubblor. För bättre stabilitet är det bäst att stoppa den peristaltiska pump som används för att förflytta lösningen in i mätcellen under inhämtandet av absorbanssignalen.

Omedelbar inhämtning av absorbtionsspektrat utförs med lämplig programvara mellan 300 nm och 900 nm.

Kalibrering av spektrofotometern:

För att fastställa urankoncentrationen i vattenlösningen mäts absorbansen för uran (IV). Emellertid är det, för att denna mätning ska vara korrekt, även av vikt att känna till absorbansen hos den spektrala bakgrunden hos lösningen som innehåller uran (IV). Genom att subtrahera detta värde för absorbansen hos den spektrala bakgrunden från värdet för den absorbans som erhålls vid 652 nm, erhålls värdet på nettoabsorbansen för uran IV, vilket värde kommer att användas för att fastställa urankoncentrationen hos den lösning som ska analyseras med hjälp av Beer-Lamberts lag.

Absorbansen hos den spektrala bakgrunden varierar enligt lösningens undersökningsmatris. Exempelvis, i fallet lösningar med ursprung från Kazakstan mäts absorbansen hos den spektrala bakgrunden vid 574 nm.

Det är också viktigt att genomföra kalibreringen i ett medium med en procentig svavelsyra, eftersom detta är det sura medium i vilket proverna för analys finns (fallet Kazakstan).

Syra spädd till 1 % introduceras först i strålgången för mätcellen, och inhämtandet hos spektrofotometern initieras i spektralläge, medan man blockerar ljuset från spektrofotometerns ljuskälla, för att fastställa källans bakgrundsbrus (även kallat mörkerströmmen).

Den mask som används för att blockera det ljus som härrör från UV-källan avlägsnas sedan, och, fortfarande i spektralläge, utförs

inhämtningen av spektrat för källan för att fastställa referensspektrum för denna källa.

När dessa steg har utförts ställs spektrofotometern i absorbanläge: apparaten är därefter redo att utföra inhämtningen av absorbansspektrat.

Standardmätningar:

För att veta koncentrationen hos en lösning måste en kalibreringskurva finnas tillgänglig som framställts under samma betingelser som gäller vid mätning av lösningen, och som i synnerhet är producerad med hjälp av en mätcell med fixerad strålgång.

I vår exemplifierande utföringsform utförs mätningar i en mätcell med 5 cm strålgång på standardprover som har de följande respektive urankoncentrationerna i ett sulfatmedium:

1000 mg/l (kurva 1), 750 mg/l (kurva 2), 500 mg/l (kurva 3), 250 mg/l (kurva 4), 100 mg/l (kurva 5), 75 mg/l (kurva 6), 50 mg/l (kurva 7).

Dessa absorptionsspektra som funktion av våglängden visas i figur 2.

Samma experiment genomfördes i en mätcell med en 10 cm strålgång med standardprover i ett enprocentigt sulfatmedium och inkluderade de följande urankoncentrationerna:

1000 mg/l (kurva 1), 750 mg/l (kurva 2), 500 mg/l (kurva 3), 250 mg/l (kurva 4), 100 mg/l (kurva 5), 75 mg/l (kurva 6), 50 mg/l (kurva 7) 30 mg/l (kurva 8), 30 mg/l (kurva 9), 20 mg/l (kurva 10).

Dessa absorptionsspektra visas i figur 3.

För var och en av dessa standardlösningar har lösningen reducerats, så som beskrivits i sektionen "Reduktionssteg". Det stipuleras att, med hänsyn till koncentrationerna i proverna och för en volym på 3,5 ml som ska reduceras, oxidations-reduktionsreaktionen genomförs över en tidsperiod på 20 minuter och lägger en ström på 1 Ampere mellan elektroderna.

När uranet har reducerats till uran (IV) introduceras det prov som innehåller det reducerade uranet till strålgången i mätcellen och spektrat

hämtas in.

Nettoabsorbansvärdet vid 652 nm beräknas för var och en av standardlösningarna.

Från dessa absorbansdata ritas kalibreringskurvan för absorbansen upp som funktion av koncentrationen, med hjälp av lämplig programvara, exempelvis en programvara av typen Excel®.

Som kriterium för acceptans av mätningarna måste korrelationskoefficienten vara nära 1, och ordinatan vid utgångspunkten måste vara nära noll.

Figurerna 4 och 5 visar resultaten för en kalibrering i ett enprocentigt svavelsyramedium för respektive 5 cm och 10 cm strålgångslängd.

Det stipuleras att hänsyn tas till matrisen för proverna, för att man ska kunna bortse från matriseffekter. Här togs det faktiskt hänsyn till en bakgrund vid 574,46 nm, med prover härrörande från Kazakstan.

Det kan observeras att de värden som erhöles var tillfredställande. Ett linjärt svar erhålls verkligen för strålgången på 5 cm (en rät linje $Y = 0,0007x - 0,0031$ och en korrelationskoefficient R^2 på 0,9992), och även för strålgången på 10 cm (en rät linje $Y = 0,0016x - 0,0232$ och en korrelationskoefficient R^2 på 0,9994).

De standardkurvor som erhöles på detta sätt kan därför användas.

Det noteras att den lägre detektionsgränsen för förfarandet enligt uppfinningen är 50 mg/l vid användning av en mätcell med 5 cm strålgång (figur 4), men denna gräns reduceras till 20 mg/l vid användning av en mätcell med 10 cm strålgång (figur 5). Denna detekteringsgräns kan därför sänkas till så lite som 1 mg/l för en strålgång på 200 cm.

Analys av prover med okänd urankoncentration:

För vart och ett av proverna utfördes först en reduktion av lösningen, följt av inhämtande av spektrat så som beskrivits ovan.

Från det spektrum som erhöles beräknades nettointensiteten hos absorbansen

vid 652 nm, och detta värde introducerades i kalibreringskurvan för att fastställa urankoncentrationen i detta prov.

Här kommer man ihåg att det är att föredra att före varje analys kontrollera att pH hos lösningen för analys är lägre än 2, och i motsatt fall att surgöra den med en koncentrerad syra, föredraget samma syra som den som användes vid utförandet av kalibreringen, dvs. i vår utföringsform svavelsyra.

Dessutom kan närvaron av flera gram per liter av metallkationer störa mätningen av absorbansen hos uran (IV). Det är därför nödvändigt att kontrollera utseendet hos absorbansspektrat som funktion av våglängden för att validera mätningen samt, om tillämpligt, välja den spektrala bakgrund som ska subtraheras.

Tabellen nedan visar en semikvantitativ analys av ett urlakningsutflöde härrörande från Kazakstan.

Grund- ämne	Koncentration (mg/l)	Grund- ämne	Koncentration (mg/l)
Al	10<<50	Rh	<0,1
Ca	50<<500	S	>500
Ce	10<<50	Si	10<<50
Fe	50<<500	Sr	10<<50
K	50<<500	U	10<<50
The	1<<10	V	1<<10
Li	1<<10	Y	1<<10
Mg	50<<500	Zn	1<<10
Mn	10<<50	Cl ⁻	143
Na	50<<500	NO ₃ ⁻	571
P	10<<50	PO ₄ ³⁻	<40

Pr	1<<10	SO₄²⁻	22900
Rb	1<<10		

Denna analys visar att denna lösning har en salinitet som är förhöjd genom närvaron av järn, kalcium, kalium, magnesium, natrium, sulfat, fosfat och nitrat.

Dosuppmätning av olika lösningar med ursprung från urlakningsutflöden härrörande från en producerande gruva i Kazakstan utförs med förfarandet enligt uppfinningen, med en mätcell som har 5 cm strålgång.

Proverna 1 till 13 är prover som tagits på platsen. De erhållna resultaten visas i tabellen nedan.

Provets referens	[U]_{uppmätt} (mg/l)	[U]_{teoretisk} (mg/l)	Skillnad
1	134	150	-10,7 %
2	381	406	-6,2 %
3	191	210	-8,9 %
4	340	306	11,0 %
5	536	515	4,0 %
6	600	642	-6,5 %
7	588	629	-6,6 %
8	356	310	14,7 %
9	385	346	11,2 %
10	645	619	4,2 %
11	49	51	-4,8 %
12	134	150	-10,7 %
13	625	780	-19,9 %

Vi använde även förfarandet enligt uppfinningen för att mäta urankoncentrationen i prover erhållna genom dopning av uran enligt uranmatrisens teoretiska uraninnehåll (prov 14), med hjälp av en mätcell med 10 cm strålgång.

De erhållna resultaten visas i tabellen nedan:

Provets referens	[U] _{uppmätt} (mg/l)	[U] _{teoretisk} (mg/l)	Skillnad
14	27	20	36,0 %
15	315	370	-14,7 %
16	107	120	-10,6 %
17	233	270	-13,8 %

Dessa resultat visar att mätmetoden enligt uppfinningen är pålitlig: skillnaden mellan den uppmätta koncentrationen och den teoretiska koncentrationen är mindre än 20 procent, förutom för de prover som har ett uraninnehåll nära detekteringsgränsen på 20 mg/l.

Automatisering:

Stegen i mätförfarandet enligt uppfinningen kan automatiseras, och det är därför möjligt att genomföra inline-analyser av urankoncentrationen. För detta syfte möjliggör en provtagningsanordning att ett lösningsprov förflyttas till den elektrokemiska cellen och till spektrofotometern.

I figur 6 visas ett möjligt exempel på integrering av stegen i förfarandet enligt uppfinningen.

Den lösning som ska dosuppmätas, exempelvis en lösning härrörande från en gruvproduktionskälla (ej visad), insamlas och förflyttas med en pump (ej visad) till de två avdelningarna 2, 3 i den elektrokemiska cellen 1, elektroden 7, 6, vilka är kopplade till en potentiostat 8.

Då reduktionen avbryts flyttas den lösning som innehålls i den avdelning där en oxidationsreaktion ägde rum till en uppsamlingsbehållare 9 genom att en ventil öppnas; beträffande den lösning som innehålls i den avdelning där en reduktionsreaktion ägde rum, så dras den upp av pumpen 15 och förflyttas samtidigt till två mätceller 10 och 11, varvid vardera cellen har olika längder på strålgången, exempelvis 10 cm och 200 cm. En växlare (ej visad) möjliggör att ljus från en lampa 12 passerar in i endera av strålgångarna, och därefter i den andra. Det är därigenom möjligt att utföra dosuppmätningen av prover med låg urankoncentration med den mätcell som har en lång strålgång, och att dosuppmäta höga koncentrationer med den andra mätcellen.

En programvara och en dator 14 möjliggör att data lagras och att signalen bearbetas.

Sköljning (exempelvis med enprocentig spädd svavelsyra) och oxidation av avdelningarna i elektrokemisk cell 1 genomförs medan den spektrofotometriska mätningen (den mätning som utförs av spektrofotometer 13) genomförs.

Sköljning med syra (exempelvis enprocentig spädd svavelsyra) genomförs i mätcellerna sedan lösningarna har överförts till uppsamlingsbehållaren 9.

En korrigering av bakgrundsbrus hos lampan, och en testkörning, utförs före varje analys.

PATENTKRAV

1. Förfarande för mätning av urankoncentrationen i en vattenlösning, inkluderande följande successiva steg:

a) elektrokemisk reduktion i riktning mot valens IV, av det uran som finns närvarande i vattenlösningen med en valens högre än IV, där denna reduktion utförs vid $\text{pH} < 2$ och genom att låta en elektrisk ström flöda genom lösningen,

b) mätning av absorbansen hos den erhållna lösningen efter fullföljandet av steget a) vid en vald våglängd mellan 640 och 660 nm och

c) fastställande av urankoncentrationen hos vattenlösningen genom härledning av urankoncentrationen med valens (IV) närvarande i den vattenlösning som erhållits efter utförandet av steget a) från det mätvärde på absorbans som erhållits i steget b).

2. Förfarande enligt patentkrav 1, vari den elektrokemiska reduktionen av det uran som finns närvarande i vattenlösningen utförs genom utförande av följande successiva steg:

- distribuering av lösningen med $\text{pH} < 2$ i en första (2) och andra (3) avdelning av en elektrokemisk cell (1), där varje avdelning inkluderar en elektrod (7; 6) avsedd att vara i kontakt med den lösning som avdelningen innehåller, och där de första och andra avdelningarna är skilda från varandra genom en anordning (5) som endast låter elektroner passera från en avdelning till den andra,

- applicering av en elektrisk ström mellan de båda elektroderna (7;6) för att framkalla en oxidations-reduktionsreaktion, där uranet i den lösningsfraktion som finns i en av avdelningarna genomgår reduktion medan den andra lösningsfraktion som finns i den andra avdelningen genomgår oxidation.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, vari anordningen (5) som tillåter passage av elektroner är ett sintrat material.
4. Förfarande enligt patentkrav 1, vari steget b) med mätning av absorptionsen hos den lösning som erhållits vid genomförandet av steget a) utförs genom utförande av följande successiva steg:
- injektion av hela eller en del av den lösning som erhållits efter utförandet av steget a) i minst en mätcell (10; 11), vars innandöme bildar en strålgång som är större än eller lika med 5 centimeter mellan en första och en andra ände av denna mätcell,
 - genomsläppande av en ljusstråle av vald våglängd genom nämnda minst enda mätcell (10; 11), där ljusstrålen går in vid den första änden och går ut genom den andra änden av mätcellen,
 - detektering av denna ljusstråle vid dess utgång från mätcellen vid den andra änden.
5. Förfarande enligt patentkrav 4, vari mätcellerna är två till antalet, och har strålgångar med olika längder.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 till 5, vari den valda våglängden är den våglängd vid vilken absorptionsen hos uran (IV) är som högst.
7. Förfarande enligt patentkrav 2 eller 3, vilket innefattar ett steg med rengöring av de första och andra avdelningarna i den elektrokemiska cellen, där detta steg genomförs genom injektion av en utspädd syra i var och en av avdelningarna, och av applicering av en ström mellan elektroderna, vilken appliceras i en motsatt riktning relativt riktningen på den ström som appliceras för att utföra reduktionen av uranet i steget a).
8. Förfarande enligt patentkrav 4 eller 5, vilket även innefattar ett steg med

rengöring av nämnda minst enda mätcell, där detta steg utförs efter steget med detektering av ljusstrålen, och erhålls genom injektion av en syra i nämnda minst en mätcell.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1 till 8, vari vattenlösningen är vald bland lösningar för produktion av uranhaltiga koncentrat, utflöden producerade under behandlingen av uranhaltig malm, eller de utflöden som producerats under behandlingen av bestrålat kärnbränsle.

10. Förfarande för inline-mätning av urankoncentrationen i en vattenlösning, inkluderande följande successiva steg:

- i) provtagning av en volym av vattenlösning,
- ii) mätning av urankoncentrationen hos denna volym av vattenlösning genom mätförfarandet så som beskrivet i något av patentkraven 1 till 9,
- iii) upprepning av stegen i) och ii) (n-1) gånger för att erhålla n mätningar av urankoncentrationen hos vattenlösningen, där n är ett heltal större än eller lika med 2.

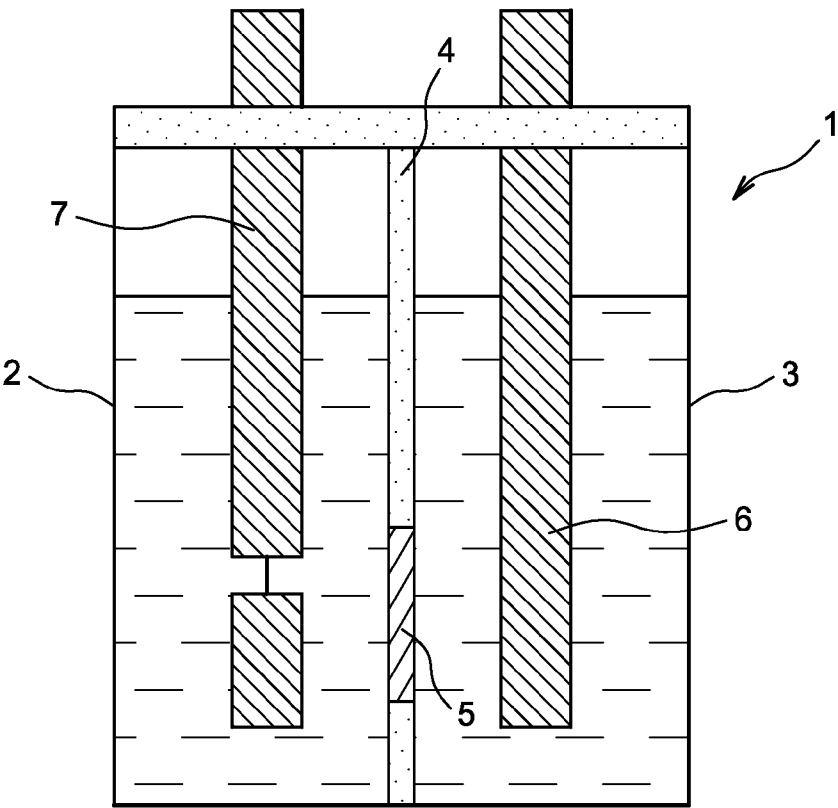


FIG. 1

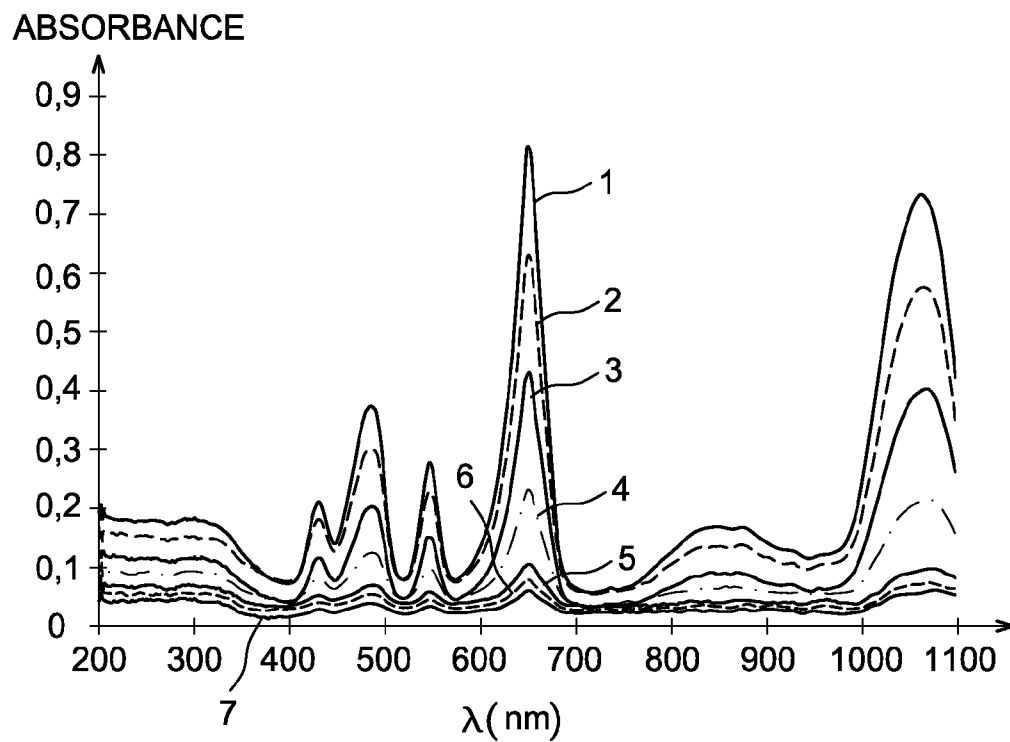


FIG. 2

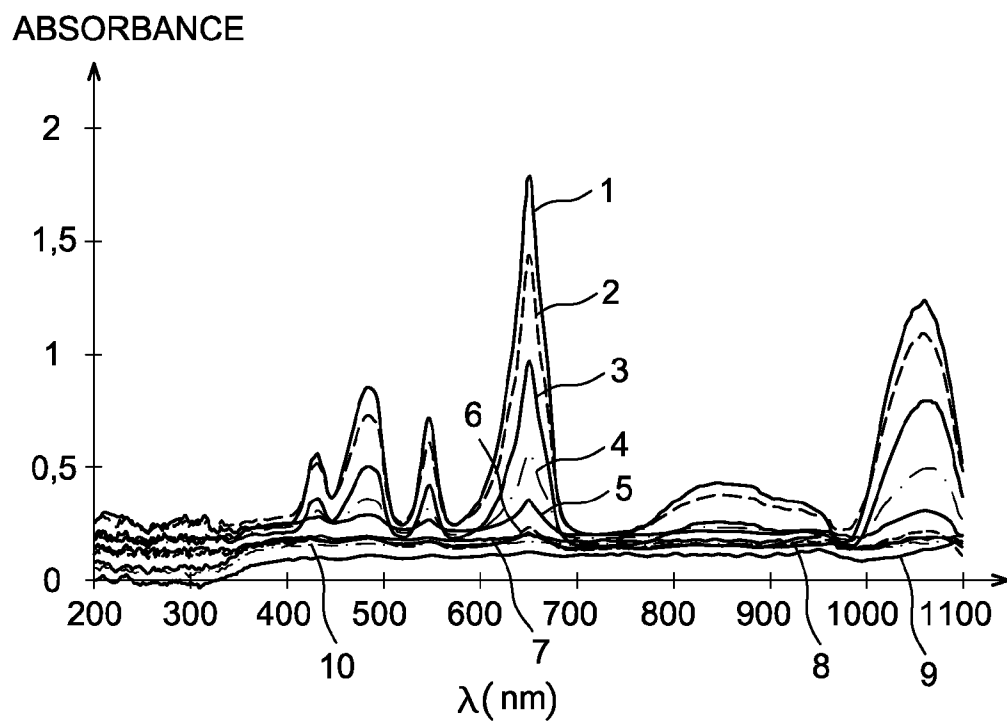


FIG. 3

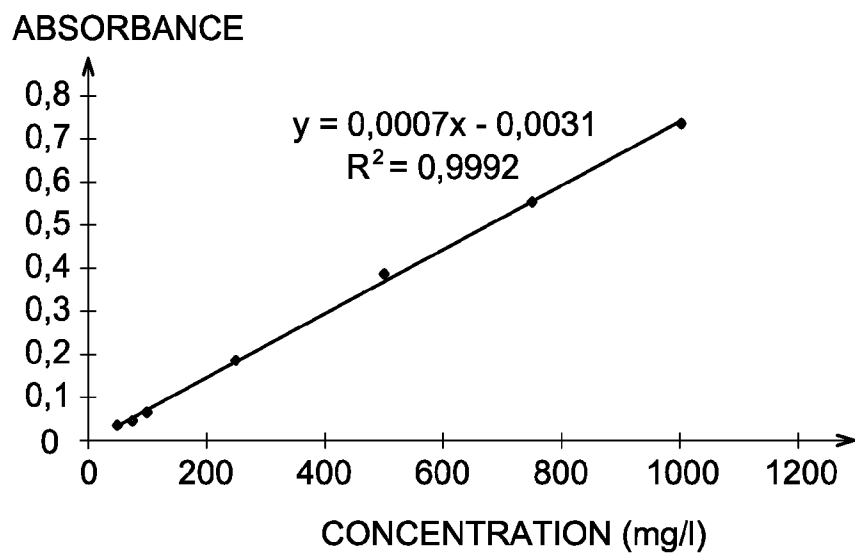


FIG. 4

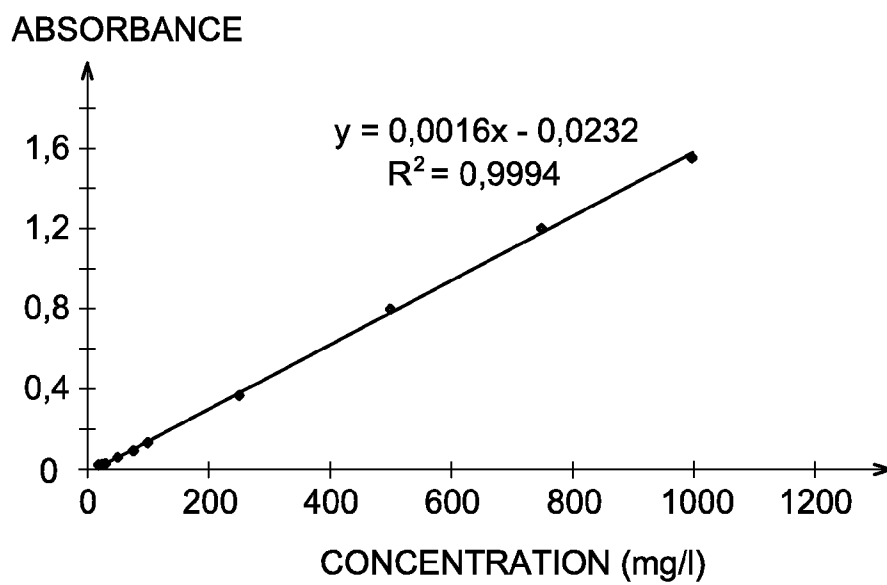


FIG. 5

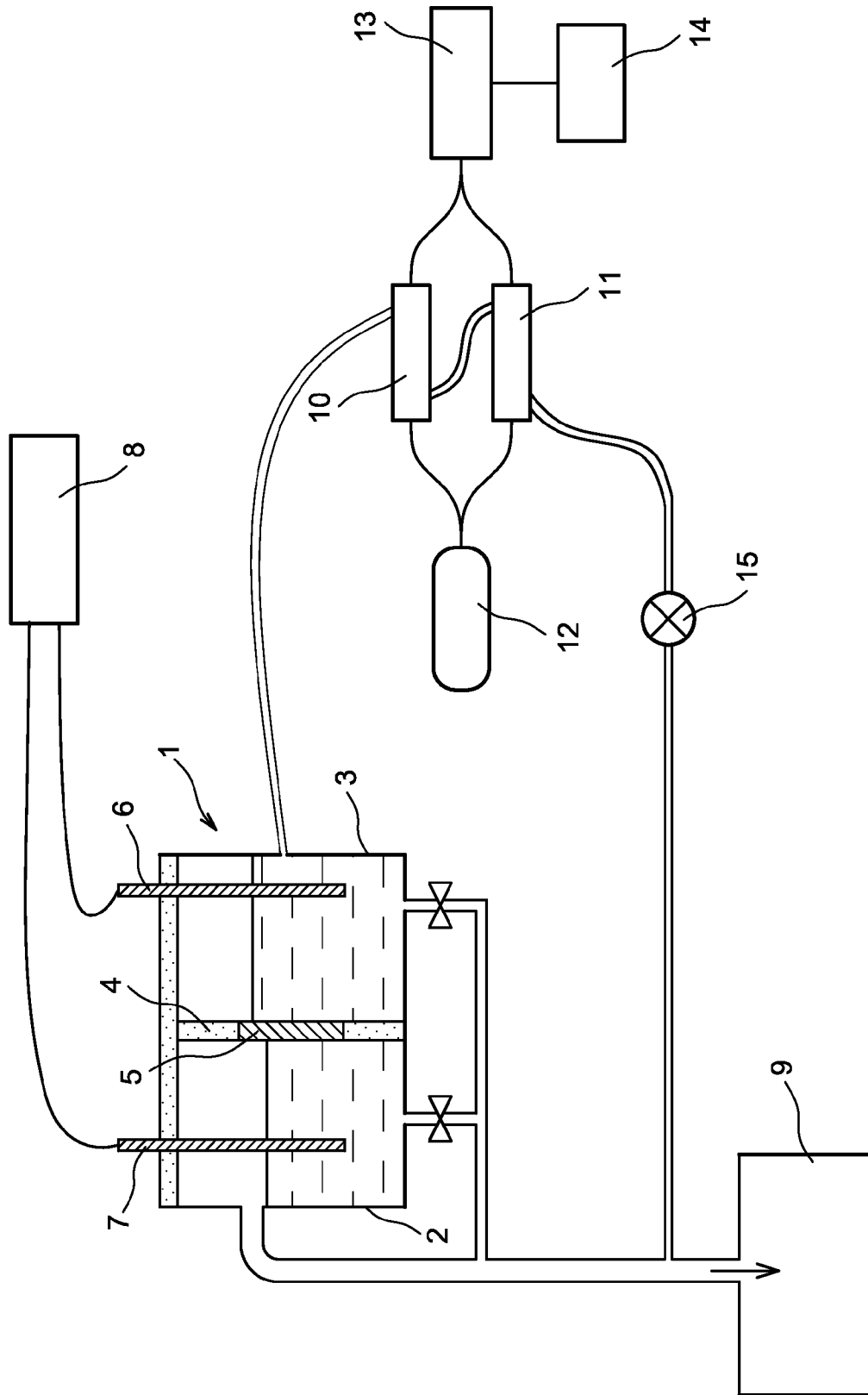


FIG. 6