



KfK 4812
Februar 1991

Verfahren zur kontinuierlichen Gadoliniumbestimmung in den salpetersauren Strömen der Kernbrennstoff- Wiederaufarbeitung

**A. Bertram-Berg
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4812

VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN GADOLINIUMBESTIMMUNG
IN DEN SALPETERSAUREN STRÖMEN DER KERNBRENNSTOFF -
WIEDERAUFARBEITUNG

Anne Bertram - Berg

von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe genehmigte
Dissertation

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein analytisches Verfahren zur kontinuierlichen Überwachung des Gadoliniumgehalts im Waschextraktionsschritt der Kernbrennstoffwiederaufarbeitung entwickelt und seine Eignung für diese Aufgabe unter prozeßrelevanten Bedingungen demonstriert. Als Detektionsmethode wurde die Fluorimetrie ausgewählt, da sie gegenüber der bisher eingesetzten ICP (Inductively Coupled Plasma) im Durchfluß ausgeführt werden kann.

Ähnlich der ICP werden fluorimetrische Messungen durch im UV absorbierende Substanzen wie Uran, Plutonium, Ruthenium und Nitrat sowie durch organische Verunreinigungen beeinflusst, so daß die Einführung einer wirksamen Vorreinigung der auf Gadolinium zu prüfenden Lösung notwendig war. Diesem Aspekt rechnertragend erwies sich die Gadoliniumbestimmung in der Waschextraktionskolonne als optimal, da der Hauptanteil störender Spalt- und Korrosionsprodukte gemieden und gleichzeitig eine schlüssige Aussage über die Gd - Verschleppung mit dem extrahierten Brennstoffstrom erreicht werden konnte.

Das entwickelte Verfahren beruht auf der Gd - Extraktion aus einer leichten 0,5 M HNO_3 - Phase in eine schwerere, aus 63 Vol% HDEHP in CHCl_3 bestehende Zwischenphase, gefolgt von einer Überführung in die schwere darunter befindliche Rückextraktionslösung aus 4 M H_2SO_4 . Nach der Abtrennung organischer Verunreinigungen wurde die Lösung fluorimetrisch untersucht.

Es konnte gezeigt werden, daß ein reproduzierbares Gleichgewicht zwischen Gd - Extraktion und - Rückextraktion eingestellt wird und über Stunden aufrecht erhalten werden kann. Durch Variation der HNO_3 - Dosierung und der Rührgeschwindigkeit ließ sich das Ausmaß der Extraktion steuern und durch Verringerung des Flußverhältnisses zwischen der schweren und der leichten wässrigen Phase eine Gd - Anreicherung im Rückextrakt und somit eine Verbesserung der Nachweisgrenze erreichen.

Abschließend wurde die Leistungsfähigkeit des entwickelten Verfahrens an einer Pulskolonne im Labormaßstab demonstriert. Die der Kolonne während des Betriebs laufend entnommene wässrige Phase wurde in einem miniaturisierten Mischabsetzer von Kernbrennstoffanteilen befreit und die Gd - Konzentration nach Durchlaufen der Extraktionsapparatur gemessen. Die Empfindlichkeit des analytischen Systems wurde durch Variation der Gd - Konzentration in der salpetersauren Waschlösung demonstriert. Sowohl der im Mischabsetzer extrahierte Kernbrennstoff als auch die an Gd abgereicherte wässrige Lösung des Extrak-

tionsapparates wurden in die Kolonne zurückgeführt. Da beide Ströme zusammen weit über 99 % des Aktivitätsinventars repräsentieren, konnte der restliche anfallende Abfall als leicht aktiv angesehen werden. Neben der erfolgreichen direkten Gd - Bestimmung in der Waschkolonne wurde somit auch das zusätzliche Ziel einer Minimierung des Abfalls erreicht.

METHOD FOR CONTINUOUS Gd - DETERMINATION IN THE HNO₃ - PROCESS STREAMS OF THE NUCLEAR FUEL REPROCESSING

SUMMARY

An analytical method for continuous Gd - concentration - surveillance in the wash-extraction step of the nuclear fuel reprocessing cycle was developed and its applicability demonstrated under relevant conditions.

As detection method Fluorimetry was chosen due to its advantage in relation to originally used ICP - OES of its feasibility for continuous flow analysis.

Similar to ICP, fluorimetric measurements are influenced by substances absorbing light in the UV - region like Uranium, Plutonium, Ruthenium and nitric acid, as well as organic contaminations. The purification of the solution in which Gd should be determined was therefore required. It proved to be most practical in the washing column, as the majority of the interfering fission- and corrosion products were avoided while a valid statement about Gd - spreading over the extracted fuel was attainable.

For this a combined extraction and stripping method was developed, based on the Gd - extraction from a light 0.5 M HNO₃ - phase into a heavier organic phase, consisting of 63 Vol% HDEHP in CHCl₃, followed by stripping the ion into the heavy phase of 4 M H₂SO₄. After the separation of organic contaminations the solution was analyzed fluorimetrically.

It was shown that a reproducible equilibrium between Gd - extraction and - back-extraction builds up, which can be maintained over hours. The extraction efficiency could be controlled by variation of the HNO₃ - velocity and stirring - intensity. By diminishing the ratio between the flowrate of the two aqueous phases a Gd - enrichment in the sulfuric acid was achieved, which improved its detection limit.

The efficiency of the method was demonstrated on a pulscolumn in laboratory scale. A small part of the washingsolution was taken continuously from the column, the nuclear fuel extracted in a miniaturized mixer - settler and the Gd - concentration measured after its separation in the extraction - apparatus. The sensitivity of the whole analytical system was demonstrated by variation of the Gd - content of the HNO₃.

The extracted nuclear fuel, as well as the HNO₃ - solution leaving the Gd - extrac-

tion apparatus were fed back into the pulscolumn. As both streams together contained about 99% of the whole activity, the remaining waste could be rated as low active. Beside the successful direct Gd - determination in the washing column the additional aim of producing only small amounts of waste was therefore achieved.

INHALTSVERZEICHNIS

	ZUSAMMENFASSUNG	Seite
1.0	EINLEITUNG	1
1.1	Allgemeine Problematik	1
1.2	Aufgabenstellung	5
2.0	GRUNDLAGEN	7
2.1	Fluorimetrie	7
2.1.1	Lumineszenz des Gadoliniumions	7
2.1.2	Lebensdauer angeregter Zustände	9
2.1.3	Quantenausbeute	10
2.1.4	Lumineszenzintensität	11
2.1.5	Lumineszenzlöschung	12
2.1.6	Filtereffekte	13
2.1.7	Ermittlung der Nachweisgrenze	13
2.1.8	Lumineszenzspektrum	14
2.2	Flüssig - Flüssig - Extraktion	15
2.2.1	Allgemeine Grundlagen	15
2.2.2	Extraktion der Seltenen Erden mit HDEHP	16
2.2.3	Extraktion mit Tributylphosphat	17
3.0	EXPERIMENTELLER TEIL	21
3.1	Reagentien	21
3.2	Herstellung simulierter Spaltproduktlösungen	22
3.3	Herstellung der Lösungen für die Lumineszenzmessungen	22
3.4	Herstellung der Lösungen für die Extraktions- versuche	23
3.5	Analytik	23
3.5.1	UV - VIS - Spektroskopie	23
3.5.2	Fluorimetrie	27

		Seite
3.5.3	γ -Spektroskopie	30
3.6	Durchführung von Lumineszenzmessungen	31
3.7	Ermittlung von Verteilungskoeffizienten	31
3.8	Aufbau und Betriebsweise des verwendeten Extraktionsapparates	31
3.8.1	Durchführung statischer Experimente mit der beschriebenen Apparatur	33
3.8.2	Durchführung dynamischer Versuche mit der beschriebenen Apparatur	34
3.9	Qualitätsbeurteilung der verwendeten Kunststoff- matten	34
3.10	Versuchsstand zur Demonstration der kontinuierli- chen fluorimetrischen Gadolinium - Bestimmung	36
3.11	Fehlerbetrachtung	38
4.0	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	43
4.1	Gd - Lumineszenz in reinen Medien	43
4.1.1	Einfluß des Mediums auf die Gd - Lumineszenz	43
4.1.1.1	Einfluß der Acidität	48
4.1.1.2	Einfluß der Komplexbildnerkonzentration	52
4.1.1.3	Temperatureinfluß	55
4.1.1.4	Einfluß der Anregungsintensität auf die Gd - Nachweisempfindlichkeit	56
4.2	Gd - Lumineszenz in prozeßrelevanten Medien	58
4.3	Statische Versuche zur Extraktion und Rückextraktion	64
4.3.1	Einfluß der HNO_3 - Konzentration auf die Extraktion	65
4.3.2	Einfluß der H_2SO_4 - Konzentration auf die Rückextraktion	66
4.3.3	Einfluß des Verdünners auf die Extraktion bzw Rückextraktion	69

	Seite	
4.3.4	Einfluß der HDEHP - Konzentration auf die Extraktion bzw. Rückextraktion	73
4.4	Statische Experimente zur Optimierung des Extraktionsapparates	76
4.4.1	Durchlässigkeit der Matten	77
4.4.2	Einfluß der Rührgeschwindigkeit	78
4.4.3	Zeitabhängigkeit	80
4.5	Dynamische Gd - Überführung im Wässrig - Organisch - Wässrig - System	82
4.5.1	Gleichgewichtseinstellung	82
4.5.2	Ansprech - und Gleichgewichtseinstellungszeit	82
4.5.3	Einfluß der Rührgeschwindigkeit	88
4.5.4	Einfluß der Verweilzeit der Aufgabephase	90
4.5.5	Abhängigkeit des Anreicherungsgrades vom HNO_3 - H_2SO_4 - Flußverhältnis	92
4.6	Kontinuierliche Bestimmung von Gadolinium in relevanten Prozeßströmen	93
4.6.1	Statische Experimente zum Extraktions- verhalten des Gadoliniums, Americiums und relevanter Spaltprodukte	94
4.6.2	Uran - Extraktion im Mischabsetzer	99
4.6.3	Demonstration der kontinuierlichen fluori- metrischen Gd - Bestimmung in einer Pulsko- lonne im Labormaßstab	100
5.0	SCHLUSSBETRACHTUNG	109
6.0	LITERATURVERZEICHNIS	111
7.0	TABELLENANHANG	117

1.0 EINLEITUNG

1.1 Allgemeine Problematik

Die aktuellste Methode zur Gewinnung spaltbaren Materials aus abgebrannten Brennelementen stellt die naßchemische Aufarbeitung dar. Hauptschritte dieses umfangreichen Prozesses sind in Abbildung (1) dargestellt / 1,2 /:

- Auflösung der zuvor abgeschnittenen bzw. abgesicherten Brennelementabschnitte in Salpetersäure sowie Dekontamination des anfallenden Abgasstromes von den freigesetzten radioaktiven Spaltgasen / 3,4 /.
- Klärung und Konditionierung der hochaktiven kernbrennstoffhaltigen Lösung und Aufnahme des extraktiven Reinigungsprozesses, in dem die Schwermetalle Uran und Plutonium von den begleitenden Spalt - und Korrosionsprodukten befreit und in Form ihrer Nitrate der Brennelementindustrie zugestellt werden / 2 /.
- Behandlung der anfallenden Prozeßabfälle; diese werden sowohl nach den von ihnen emittierten Strahlendosen in hoch -, mittel - und schwachaktive Abfälle als auch nach ihrer chemischen Zusammensetzung in organische und wässrige Abfälle unterteilt und entsprechend behandelt / 5,6 /.

Die sichere Abwicklung dieses komplexen Prozesses ohne Gefährdung für Betreiber und Umwelt setzt, wie unschwer zu erkennen ist, eine hochentwickelte Technologie und den Einsatz modernster Überwachungssysteme voraus. Unter den möglichen Unfallursachen ist das Auftreten kritischer Kernbrennstoffanordnungen einer der schwerwiegendsten / 7,8 /. Ihre absolut verlässliche Vermeidung in allen erdenklichen Situationen nimmt eine Schlüsselstellung bei den Sicherheitsbetrachtungen solcher Anlagen ein.

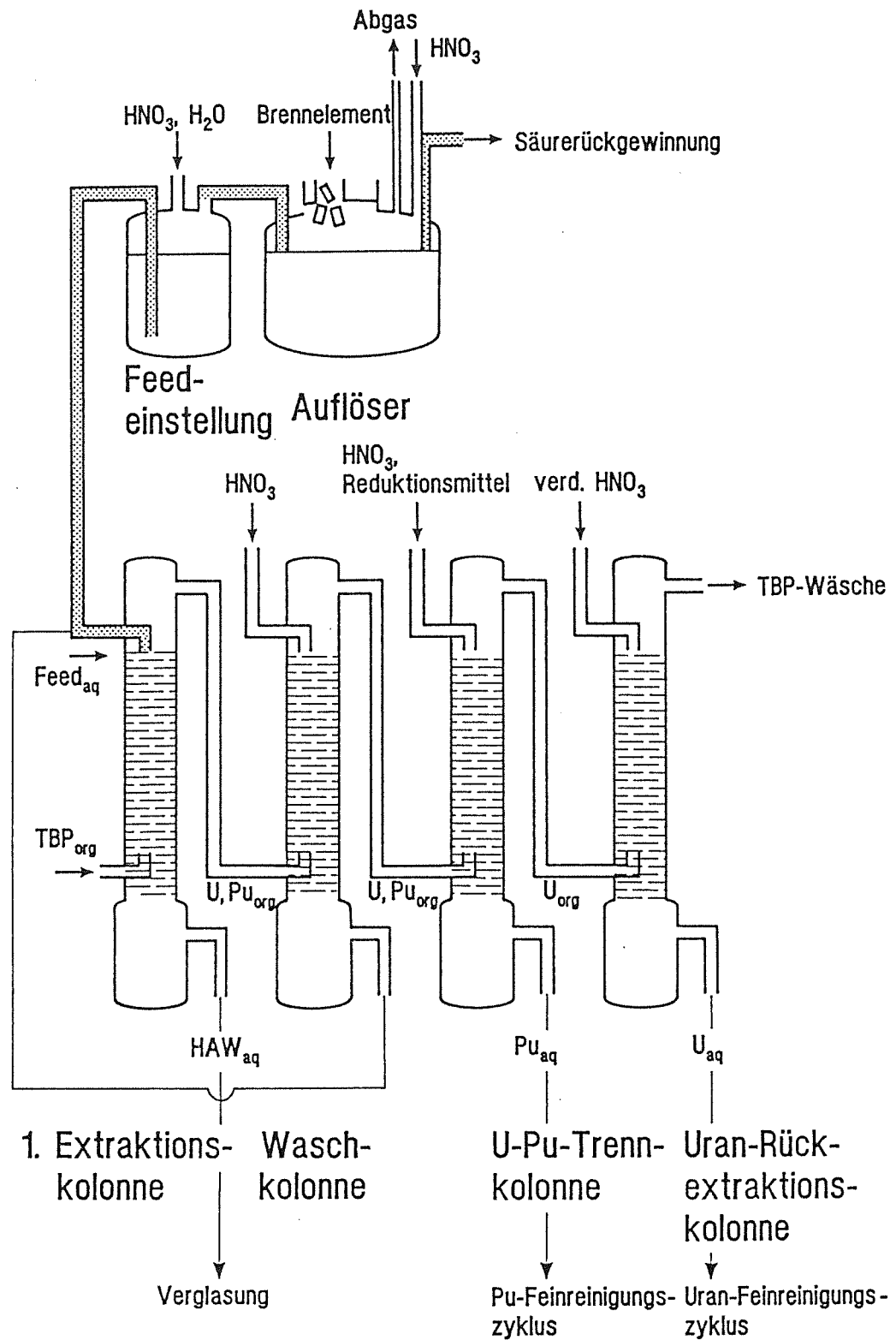


Abbildung (1): Schematische Darstellung des Kernbrennstoffwiederaufarbeitungsprozesses

Die Möglichkeit des Auftretens kritischer Anordnungen hängt von der Konzentration des spaltbaren Materials und der Oberfläche seiner Umhüllung ab; diese muß möglichst groß beschaffen sein, so daß die aus einigen Plutoniumisotopen emittierten Spontanspaltneutronen eine möglichst geringe Wahrscheinlichkeit haben, in der Lösung zu verbleiben und weitere Spaltungen zu induzieren / 9,10,11 /. Aus diesem Grund ist der Einbau von kugelförmigen Gefäßen aller Art in kernbrennstoffverarbeitenden Anlagen strikt untersagt. Der Ausschluß von Kritikalität durch die Einhaltung maximaler Spaltproduktkonzentrationen und Behältergeometrien großer Oberfläche läßt sich nicht in jedem Fall realisieren. Beispiele hierfür sind mögliche Pu - Akkumulationen in den entsprechenden Rückextraktionskolonnen und die Akkumulation von vorwiegend aus PuO_2 bestehenden Löserückständen im Auflöser. Die Kritikalitätssicherheit während des Extraktionsprozesses läßt sich durch den Einbau von Siebböden und Füllkörpern aus neutronenabsorbierendem Hafnium erreichen / 12,13 /. Diese Möglichkeit wird ebenfalls beim Bau von Brennelementauflösern genutzt. Der Ersatz bzw. die Ergänzung dieses heterogenen Neutronenabsorbers durch zur Auflösersäure zudosierte Beimengungen eines homogenen Neutronengiftes werden zur Zeit in Betracht gezogen / 14,15,16,17,18,19,20,21 /. Diese Variante eröffnet die Möglichkeit, flexibel auf die jeweiligen Bedingungen zu reagieren und gewährleistet eine permanente Kritikalitätsvorbeuge unter allen Bedingungen. Der einzusetzende Absorber muß neben einem hohen Einfangsquerschnitt für Neutronen eine weitere unerläßliche Eigenschaft aufweisen und zwar ein von Uran und Plutonium stark abweichendes Extraktionsverhalten, so daß er ohne zusätzlichen Separationsaufwand beim extraktiven Reinigungsprozeß quantitativ aus dem spaltbaren Material entfernt werden kann. Unter den möglichen homogenen Absorbern B, Cd und den Seltenen Erden nimmt Gadolinium eine herausragende Stellung ein. Die zwei Gadoliniumisotope, Gd-155 und Gd-157, die mit 14,8 bzw. 15,65% in natürlichem Gadolinium enthalten sind, haben mit 61000 und 254000 barn extrem hohe Einfangsquerschnitte für thermische Neutronen. Bor, das in der Kerntechnik am Häufigsten als Neutronenfänger eingesetzt wird, weist dagegen nur durchschnittlich 759 barn auf. Die Gd - Vergiftung der Lösung bedingt eine signifikante Konzentration des Gadoliniums in den aufzuarbeitenden Prozeßlösungen. Dadurch gewinnt die Einhaltung des spezifikationsbedingten Maximalgehalts von 8 Boräquivalenten Gadolinium (= 16 ppb) im Brennstoff entscheidend an Bedeutung / 22 /. Zur Erfüllung der Spezifikation muß ein geeignetes analytisches Ver-

fahren bereitgestellt werden, mit dem es möglich ist, Gadolinium an einer geeigneten Stelle der Anlage zu bestimmen.

In dem heute üblichen, in Abbildung (1) dargestellten, PUREX - Aufarbeitungsverfahren (Plutonium - Uranium -Recovery by Extraction), bei dem die hochaktive kernbrennstoff- und spaltproduktthaltige Lösung einer Tributylphosphat - Mehrstufenextraktion unterworfen wird, ist der entscheidende Punkt für die Gadolinium-Bestimmung nach Beendigung des ersten Extraktionszyklus erreicht / 2 /.

Im ersten Extraktionszyklus werden Uran und Plutonium als Nitratkomplexe in die organische Phase aufgenommen, während die Spaltprodukte und die aus der partiellen Auflösung von Strukturmaterialien stammenden Beimengungen von Zirkaloy und Edelstahlbestandteilen größtenteils in der wässrigen Phase zurückbleiben und als HAW (High Active Waste) der Verglasung zugeführt werden.

Zur Erhöhung der Dekontaminationsfaktoren schließt sich der Extraktion ein Waschschriff mit 3 M HNO_3 an. Dabei wird ein Großteil der mitextrahierten Verunreinigungen aus der organischen Lösung wieder entfernt.

Wie aus der vereinfachten schematischen Darstellung des Prozesses zu sehen ist, muß das Neutronengift Gadolinium, im Hinblick auf die geforderte Brennstoffspezifikation, bei der Waschextraktion aus der organischen Phase entfernt werden, bevor diese in den nachfolgenden Uran-Plutonium-Trennungszyklus eintritt und durch die darauffolgende Aufspaltung des Prozesses über die verschiedenen Teilschritte verschmiert wird.

Eine Kontrolle darüber, inwieweit Gadolinium im ersten Extraktionszyklus in die organische Phase aufgenommen wurde, muß durch eine Gehaltsbestimmung in der organischen Phase der Waschkolonne erfolgen.

In der Realität ist die direkte Messung im organischen Strom nicht möglich, da die dafür zur Verfügung stehenden Analysemethoden ICP-OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy) und Fluorimetrie keine Bestimmungen in den prozeßrelevanten organischen Lösungen erlauben. Eine praktikable Lösung des Problems bietet, bei Kenntnis der Verteilungsgleichgewichte , die Analyse der wässrigen Waschphase. Wegen der hier herrschenden hohen Strahlendosen gestalten sich Entnahme, Beförderung und Bearbeitung der für eine möglichst lückenlose Überwachung notwendigen zahlreichen Proben als kostspielig und arbeitsintensiv. Die Behebung dieser Nachteile ist nur durch die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens möglich, das folgende Kriterien erfüllt:

- Möglichkeit der kontinuierlichen Gehaltsbestimmung der interessierenden Spezies im Prozeßstrom.
- Problemlose Übertragung der erhaltenen Signale über längere Strecken bei Wahrung der Nachweisempfindlichkeit.
- Möglichst einfacher und kostengünstiger apparativer Aufbau.
- Niedrige Betriebskosten; hierbei spielt der anfallende, in der Regel radioaktive Sekundärabfall eine Schlüsselrolle.

Auf die Gadolinium-Bestimmung übertragen, erfüllt die Fluorimetrie in hohem Maße die gestellten Forderungen. Ihrer Einführung als analytisches Verfahren zur Überwachung des geschilderten Kernbrennstoff - Wiederaufarbeitungsprozesses stand, wie allen anderen in Frage kommenden Methoden auch, ihre hohe Störanfälligkeit bei Anwesenheit begleitender organischer und anorganischer Verbindungen entgegen. Demzufolge erfordert ihr Einsatz die kontinuierliche Überführung des Gadoliniums in eine von störenden Substanzen freie wässrige Lösung, in deren Strom die Analyse schließlich durchgeführt werden kann.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel war es, die Möglichkeit einer kontinuierlichen fluorimetrischen Gd - Bestimmung im ersten Extraktionszyklus der Kernbrennstoffwiederaufarbeitung zu untersuchen; hierdurch sollten die Grundlagen zur Einführung einer leistungsfähigen Methode zur kontinuierlichen Überwachung der unerwünschten Gd - Verschleppung in den Kernbrennstoffströmen bereitgestellt werden. Voraussetzungen für eine störungsfreie Bestimmung geschaffen werden. Im Hinblick auf zu erwartende Lumineszenzstörungen bzw. Überlappungen durch in den Prozeßströmen zum Teil in großem Überschuß vorhandene Begleitelemente sollten die Grundlagen eines Dekontaminationsverfahrens der auf Gd zu prüfenden Lösung bereitgestellt werden.

Hierzu gehörte vor allem, den Einfluß der für die Separation in Frage kommenden Reagentien auf die Detektionsmethode zu bestimmen.

Folgende Untersuchungen waren hierzu durchzuführen:

- Bestimmung des Einflusses anorganischer und organischer Lösungsmittel auf die Gd - Lumineszenz; hier sollten vor allem solche Reagentien berücksichtigt werden, die sich bei der Abtrennung und Reinigung von Lanthanoiden bewährt haben.
- Ermittlung des Einflusses möglicher Verunreinigungen sowie der Intensität des Anregungslichtes auf die Empfindlichkeit der fluorimetrischen Bestimmung.
- Ausgehend von den erhaltenen Daten sollte die Möglichkeit einer kontinuierlichen Gd - Abtrennung aus mit Störionen behafteten Prozeßlösungen untersucht werden, wobei die laufende Überführung des Gadoliniums von einer wässrigen Phase in ein für die fluorimetrische Bestimmung günstiges Medium erfolgen sollte.
- Hierzu sollte zunächst ein geeignetes Extraktionsreagenz ermittelt und die Abhängigkeit von Extraktion bzw. Rückextraktion des Gd und begleitender störender Ionen von verschiedenen Parametern wie Medium, Verdünner, Extraktionsmittelkonzentration und Temperatur untersucht werden.
- Die kontinuierliche Gd - Überführung sollte durch die Konstruktion eines Extraktionsapparates realisiert werden, dessen Extraktions- und Rückextraktionseigenschaften sowohl in statischen als auch dynamischen Versuchen ermittelt werden sollten.
- Demonstration des entwickelten analytischen Systems an einer im Labormaßstab aufgebauten Pulskolonne mit simulierter Prozeßlösung.

2.0 GRUNDLAGEN

2.1 Fluorimetrie

Der Begriff Fluorimetrie ist die allgemeine Bezeichnung für die sehr empfindliche und selektive spurenanalytische Methode, die auf der Desaktivierung elektronisch angeregter Moleküle, Atome oder Ionen unter Lumineszenz beruht.

Der Vorgang gliedert sich in zwei Teilschritte. Zunächst wird die Substanz durch elektromagnetische Strahlung geeigneter Wellenlänge angeregt und kehrt danach in ihren Grundzustand zurück, wobei sie die Anregungsenergie zum Teil als elektromagnetische Strahlung abgibt, die in einem photosensitiven Detektor analysiert wird. Anregung und Lichtemission sind für jedes Molekül charakteristisch und können zu dessen Identifizierung und quantitativen Bestimmung herangezogen werden.

2.1.1 Lumineszenz des Gadoliniums

Absorption und Lumineszenz der Lanthanoide im Wellenlängenbereich oberhalb 200 nm gehen auf Elektronenübergänge innerhalb ihrer 4f-Schalen zurück / 23,24,25 /.

In erster Näherung wird angenommen, daß die Rumpfelektronen auf die 4f-Elektronen gleichförmig einwirken und die Aufspaltung der entarteten Energieniveaus durch Spin-Bahn-Kopplung bewirkt wird / 23,25 /.

Liganden haben aufgrund der hohen Abschirmung der 4f-Niveaus durch die 5p, 6s-Elektronen nur einen geringen Einfluß auf die Aufspaltung / 26 /.

Innerhalb der f-Niveaus dürften nach den optischen Auswahlregeln keine Übergänge von elektrischem Dipolcharakter stattfinden. Magnetische Dipolübergänge sind dagegen erlaubt.

Die Intensität der Absorptionslinien läßt sich allerdings mit magnetischen Dipolübergängen allein nicht erklären, so daß aufgezwungene elektrische Dipolübergänge postuliert werden, von denen angenommen wird, daß sie durch Zumischen von energetisch höherliegenden Zuständen entgegengesetzter Parität möglich werden / 26,27 /.

Die lange Lebensdauer der angeregten Zustände und die nur geringe Quantenausbeute der Lumineszenz sind dieser Tatsache zuzuschreiben.

Gd^{3+} besitzt eine $4f^7$ -Konfiguration. Durch Spin-Bahn-Kopplung erhält man das in Abbildung (2) dargestellte Energieniveauschema / 27 /.

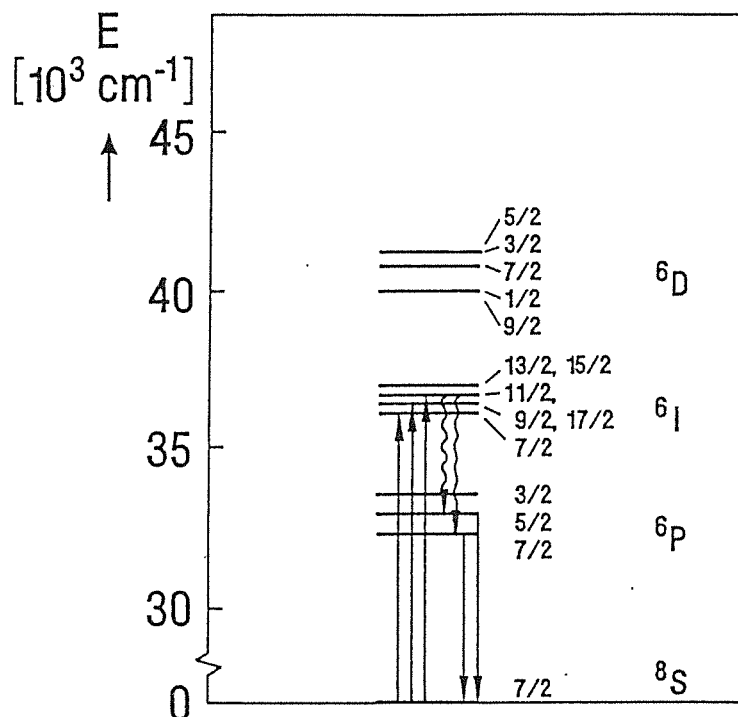


Abbildung (2): Energieniveauschema des Gd^{3+} in wässriger Lösung

Die Absorption des Anregungslichtes erfolgt unter Übergang der Elektronen vom 8S -Grundzustand in den angeregten 6I -Zustand, von dem sie strahlungslos in den angeregten 6P -Zustand übergehen. Die weitere Desaktivierung erfolgt entweder durch Lumineszenz oder durch strahlungslose Konkurrenzreaktionen.

Jedes Lanthanoid besitzt Energieniveaus, von denen aus die Desaktivierung unter Lichtemission eine relativ hohe Quantenausbeute aufweist, wobei diese mit der Größe des Energieunterschiedes zwischen Lumineszenzniveau und Grundzustand wächst / 28,29 /.

Gadolinium, das aufgrund seiner halbgefüllten 4f-Schale im Grundzustand beson-

ders stabil ist, weist eine große Energielücke zwischen diesen beiden Niveaus auf. Seine Lumineszenzquantenausbeute ist die höchste aller Lanthanoide.

Die langen Lebensdauern der angeregten Zustände erhöhen die Wahrscheinlichkeit für Wechselwirkungen mit anderen in der Lösung befindlichen Molekülen.

Lanthanoide mit nur geringem Energieunterschied zwischen Lumineszenzniveau und Grundzustand werden davon in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln besonders stark beeinflusst. In diesem Fall können OH - Schwingungen mit den angeregten Lumineszenzniveaus koppeln und einen Teil deren Energie übernehmen. Sie verringern so den Beitrag der Lumineszenz an der Desaktivierung der Ionen / 28,30, 31,32,33 /.

Durch den Einsatz komplexbildender Zusätze sowohl anorganischer als auch organischer Art kann dieser Effekt teilweise kompensiert werden. Die Liganden verdrängen dabei hydroxylhaltige Gruppen aus der ersten Koordinationssphäre der Ionen und verhindern damit eine wirksame Kopplung, was Lumineszenzerhöhung zur Folge hat / 28 /.

2.1.2 Lebensdauer angeregter Zustände

Im Idealfall kehrt eine elektronisch angeregte Spezies in einer Reaktion erster Ordnung in ihren Grundzustand zurück. Für diese Reaktion gilt das Geschwindigkeitsgesetz :

$$(1) \quad \frac{dN^*}{dt} = -k_f \cdot N^*$$

wobei N^* die Zahl der angeregten Moleküle und k_f die allgemeine Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls ist. Sie beinhaltet die Geschwindigkeitskonstanten aller Desaktivierungsreaktionen, neben der der Lichtemission k_L also auch die der Konkurrenzreaktionen, zusammengefaßt in k_K .

$$(2) \quad k_f = k_L + k_K$$

Die Zahl der angeregten Zustände N^* erhält man durch Integration von Gleichung (1):

$$(3) \quad N^* = N_0 \cdot e^{-(k_f t)}$$

oder

$$(4) \quad \ln N^* = \ln N_0 - (k_f t)$$

Die Lebensdauer des angeregten Zustands wird bei einer Reaktion erster Ordnung definiert als:

$$(5) \quad \tau = 1 / k_f$$

Die Lumineszenzlebensdauer ist somit durch Messung der Lumineszenzintensität bei festen Wellenlängen als Funktion der Zeit nach dem Anregungspuls bestimmbar. Die Steigung der Geraden, die sich aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Intensität als Funktion der Zeit ergibt, ist die Geschwindigkeitskonstante k_f , der Ordinatenabschnitt die Lumineszenzintensität zum Zeitpunkt des Anregungspulses.

2.1.3 Quantenausbeute

Nicht jedes absorbierte Photon wird als Lumineszenzphoton wieder abgegeben. Die Quantenausbeute wird deshalb als Quotient aus Fluoreszenzphotonen zu absorbierten Photonen definiert:

$$(6) \quad \Phi = Ph_L / Ph_a$$

mit Ph_L = Zahl der Lumineszenzphotonen
 Ph_a = Zahl der absorbierten Photonen

Entspricht jedem absorbierten Photon genau ein angeregter Zustand, so gilt:

$$(7) \quad \Phi = N_L / N^*$$

mit N_L = Zahl der lumineszierenden Zustände
 N^* = Zahl der angeregten Zustände

Mit Gleichung (1) folgt daraus:

$$(8) \quad \phi = k_L / k_f = \tau_f / \tau_L$$

Die Quantenausbeute kann äquivalent durch die Lebensdauern ausgedrückt werden. Die zweite Definition ist sinnvoller, sobald sich mehr als eine absorbierende Substanz in der zu untersuchenden Lösung befindet und dadurch mehr Photonen absorbiert werden als angeregte Zustände der zu untersuchenden Spezies entstehen.

2.1.4 Lumineszenzintensität

Die Lumineszenzintensität I_L ist über die Quantenausbeute ϕ mit der Absorption I_A verbunden:

$$(9) \quad I_L = I_A \cdot \phi$$

Für die Intensität der Transmission gilt in stark verdünnten Lösungen das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$(10) \quad I_T = I_0 \cdot e^{-(E(\lambda) c d)}$$

mit

- I_0 = Intensität des eingestrahnten Lichtes
- I_T = Transmission
- $E(\lambda)$ = Molarer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ
- c = Konzentration der absorbierenden Spezies
- d = optischer Weg

Da für die Intensität der Absorption I_A gilt:

$$(11) \quad I_A = I_0 - I_T - I_R$$

mit I_R = Intensität der Reflexion

und der Reflexionsterm vernachlässigt werden kann, solange die Konzentration

der Spezies viel größer ist als die Nachweisgrenze, folgt:

$$(12) \quad I_A = I_0 \cdot (1 - e^{-(E(\lambda) c d)})$$

Diese Gleichung geht durch Reihenentwicklung über in:

$$(13) \quad I_A = I_0 \cdot ((E(\lambda) c d) - 1/2 \cdot (E(\lambda) c d)^2 / (2!) + \dots)$$

Ist der Term $E(\lambda) c d$ sehr viel kleiner als 1, können die höheren Glieder der Reihenentwicklung vernachlässigt werden:

$$(14) \quad I_A = I_0 \cdot E(\lambda) c d$$

Mit (7) gilt dann für die Lumineszenzintensität I_L :

$$(15) \quad I_L = I_0 \cdot (E(\lambda) c d) \cdot \phi$$

In genügend verdünnten Lösungen ist die Lumineszenzintensität linear abhängig von der Konzentration der lumineszierenden Substanz und der Intensität des anregenden Lichtes.

2.1.5 Lumineszenzlöschung

Die Lumineszenzquantenausbeute eines Moleküls oder Ions kann durch Wechselwirkungen mit anderen Molekülen in der Lösung herabgesetzt werden. Dieser Vorgang wird als Lumineszenzlöschung bezeichnet.

Finden die Wechselwirkungen mit den angeregten Zuständen des Ions oder Moleküls statt, so spricht man von dynamischer Löschung. Sie ist daran zu erkennen, daß die Lumineszenzlebensdauer bei Zunahme der Quencherkonzentration abnimmt. Die Wechselwirkungen mit dem Grundzustand des lumineszierenden Moleküls oder Ions z.B. durch Verbindungsbildung, die dann zu einer nicht lumineszierenden Verbindung führt, wird als statische Löschung bezeichnet.

2.1.6 Filtereffekte

Als Filtereffekt allgemein wird die Herabsetzung der Lumineszenz durch die hohe Konzentration absorbierender Substanzen bezeichnet.

Ein "Innerer Filtereffekt" liegt dann vor, wenn die Konzentration der lumineszierenden Spezies in der Lösung so hoch ist, daß die strenge Linearität zwischen Konzentration und Lumineszenzintensität verletzt wird. Dieser Effekt kann durch Verdünnen der Lösung eliminiert werden. Neben dem Filtereffekt kann die lumineszierende Substanz auch Selbstabsorption zeigen. Das ist dann der Fall, wenn sich Absorptions- und Lumineszenzspektrum überlappen. In diesem Überlappungsbereich kann das Lumineszenzlicht von der Substanz wieder selbst absorbiert werden. Diesem Effekt kann nur durch Auswahl einer anderen Lumineszenzwellenlänge begegnet werden.

Fremdbestandteile der Lösung können ebenfalls zu einer Reduzierung der Lumineszenzintensität führen, wenn diese in der Lage sind, Anregungs- oder Lumineszenzlicht der zu untersuchenden Substanz zu absorbieren. Da sie die Nachweisempfindlichkeit stark herabsetzen können, müssen diese Bestandteile vor der Analyse abgetrennt werden.

2.1.7 Ermittlung der Nachweisgrenze

Bei jeder Analysenmethode ist die untere Grenze ihrer Verwendbarkeit durch den "Störpegel" gegeben. In der Fluorimetrie entsteht dieser einerseits durch elektronische Störsignale im photosensitiven Detektor, andererseits wird die Methode durch Reflexionseffekte begrenzt. Der Störpegel wird durch mehrmaliges Messen einer "Blindlösung", also einer Lösung ohne lumineszierende Substanz, statistisch ermittelt. Für den sicheren Nachweis eines Stoffes wird dann gefordert, daß sein Signal ein bestimmtes Vielfaches der aus den Blindproben ermittelten Standardabweichung darstellt, mathematisch / 34 /:

$$(16) \quad NG = \frac{3 \cdot \sigma_B \cdot c_S}{I_S - I_B}$$

NG = Nachweisgrenze in Konzentrationseinheiten

I_B = gemittelter Blindwert

$$\begin{aligned}\sigma_B &= \text{Standardabweichung der Blindwerte} \\ I_S &= \text{Meßwert der Probe S} \\ c_S &= \text{Konzentration der Probe}\end{aligned}$$

c_S muß dabei so gering gewählt werden, daß der Meßwert der Probe I_S und die Messung des Blindwerts I_B bei gleichen Meßbedingungen, z. B. Verstärkungen, durchgeführt wird.

2.1.8 Lumineszenzspektrum

Die Aufnahme des Lumineszenzspektrums erfolgt durch Anregung der zu untersuchenden Spezies in einer Lösung bei festgewählter Anregungswellenlänge.

Bei der Interpretation der Spektren müssen Einflüsse durch Streuung des Anregungslichtes (Rayleigh-Streuung, Ramanstreuung) und die Anwesenheit fremder Ionen oder Moleküle berücksichtigt werden.

Rayleigh- und Ramaneffekt treten immer dann auf, wenn ein monochromatischer Lichtstrahl auf eine Lösung mit polarisierbaren Molekülen trifft / 35 / .

Der Rayleigh-Effekt beschreibt elastische Stöße zwischen Photonen und Molekülen, die das Molekül ohne Veränderung seiner Polarisierbarkeit anregen. Der absorbierte Energiebetrag wird bei der Desaktivierung vollständig wieder abgegeben, allerdings jetzt gleichmäßig in alle Raumrichtungen.

Der Ramaneffekt tritt auf, wenn ein Molekül mit den eingestrahnten Photonen in Wechselwirkung tritt und dabei seine Polarisierbarkeit ändert. Kehrt es nach der Anregung aus seinem Grundzustand nicht in diesen zurück, sondern in einen höher angeregten Schwingungszustand, so ist die abgestrahlte Energie kleiner als die eingestrahlte:

$$(17) \quad E(\text{Nach}) = E(\text{Vor}) - E(\text{Vib})^* \quad (\text{Stoke-Linie})$$

Ein geringerer Teil der Moleküle, die aus einem bereits angeregten Schwingungszustand durch die eingestrahlte Lichtwelle angeregt werden, kehren dagegen in den Grundzustand zurück und strahlen dabei Licht höherer Energie aus als ursprünglich eingestrahlt wurde:

$$(18) \quad E(\text{Nach}) = E(\text{Vor}) + E(\text{Vib})^* \quad (\text{Anti-Stoke-Linie})$$

Jede Ramanlinie weist grundsätzlich den gleichen Energieabstand zur eingestrahlten Lichtenergie auf.

2.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion

2.2.1 Allgemeine Grundlagen

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion dient der Abtrennung eines Ions von Begleitsubstanzen durch Überführung aus einer wässrigen in eine organische Phase.

Unabhängig vom Extraktionsmechanismus ist der Verteilungskoeffizient K_D ein Maß für die Extraktion, indem er die Verteilung eines Metallions Me_1 auf zwei nicht mischbaren Phasen beschreibt / 36 /:

$$(19) \quad K_D = \frac{c_{\text{Me1(org)}}}{c_{\text{Me1(aq)}}} \frac{V(\text{aq})}{V(\text{org})}$$

Der Volumenquotient $V(\text{aq})/V(\text{org})$ wird Phasenverhältnis genannt. Die Metallkonzentrationen in beiden Phasen müssen experimentell ermittelt werden, z.B. durch Zusatz radioaktiver Indikatoren der zu untersuchenden Metalle, die gammaspektroskopisch bestimmbar sind. Für den Verteilungskoeffizienten K_D gilt dann:

$$(20) \quad K_D = \frac{\text{Aktivität}_{\text{Me1(org)}}}{\text{Aktivität}_{\text{Me1(aq)}}} \frac{V(\text{aq})}{V(\text{org})}$$

Befinden sich mehrere extrahierbare Spezies in der Lösung, so beschreibt der Trennfaktor α die Trennwirkung, die das Extraktionsmittel auf die Metalle ausübt. Er ist gegeben durch:

$$(21) \quad \alpha = \frac{K_D(\text{Me1})}{K_D(\text{Me2})}$$

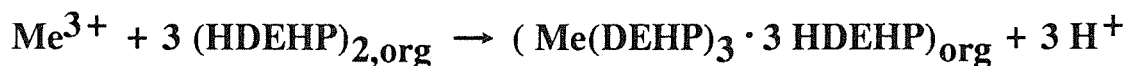
Eine gebräuchliche Größe zur Beurteilung der Qualität einer Trennung ist der De-kontaminationsfaktor DK. Er ergibt sich aus dem Ausmaß der Verunreinigung des Metalls 1 durch das Metall 2 vor und nach der Extraktion:

$$(22) \quad DK = \frac{(\text{Metall2 in Metall1})_{\text{v. Extraktion}}}{(\text{Metall2 in Metall1})_{\text{n Extraktion}}}$$

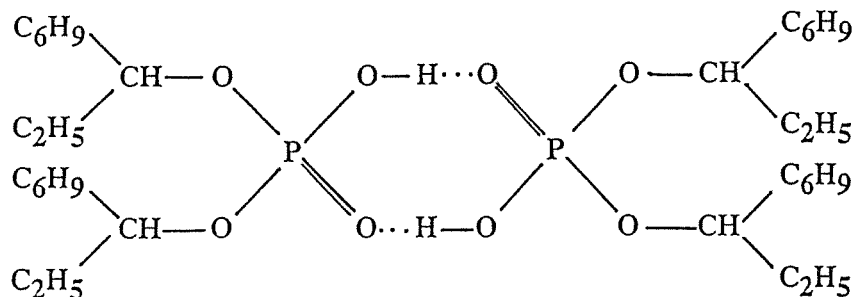
Die genannten Variablen sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, z.B. pH-Wert, Vorbehandlung der organischen Phase, Metallionenkonzentration und Temperatur. Sie müssen für jedes Extraktionssystem und Trennproblem untersucht werden.

2.2.2. Extraktion der Seltenen Erden mit HDEHP

HDEHP (Bis-2ethyl-hexyl- Phosphorsäureester) ist das für die Lanthanoidenextraktion geeignetste Extraktionsmittel. Es ist eine neutrale phosphororganische Verbindung, die als flüssiger Kationenaustauscher bei nicht zu hoher Metallionenkonzentration und niedrigem pH die Seltenen Erden nach folgendem Mechanismus extrahiert / 37,38 /:



Das extrahierte dreiwertige Metallion ist dabei über die Sauerstoffatome an drei dimere HDEHP-Moleküle gebunden:



Über Wasserstoffbrücken verbundenes, dimeres HDEHP weist weit bessere Extraktionseigenschaften auf als monomeres HDEHP / 39,40 /. Bei Verdünnung des

Extraktionsmittels mit polaren organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, die die Wasserstoffbrücken zum Teil spalten, sinkt deshalb das Extraktionsvermögen drastisch.

Grundsätzlich steigt die Extraktion mit der Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung, bei zu hohem pH polymerisiert allerdings das Extraktionsmittel zu einer gelartigen Substanz, desgleichen bei zu hoher Metallbeladung / 41 /.

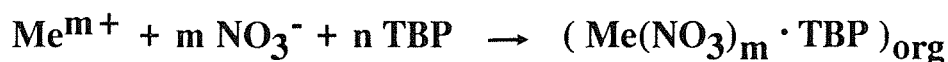
Innerhalb der Lanthanoidenreihe steigen die Verteilungskoeffizienten für die Extraktion in HDEHP aus Mineralsäuren mit zunehmender Ordnungszahl / 42,43, 44,45 /.

Eine vollständige Trennung der Lanthanoiden von den in Mineralsäuren ebenfalls mitextrahierten Actinoiden gelingt in dem Carbonsäuregemisch Milchsäure / DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure). Bei dieser als Talspeak - Prozeß bezeichneten Trennung werden die Lanthanoiden weit besser extrahiert als die Actinoiden, insbesondere bei höheren pH - Werten / 44,46 /.

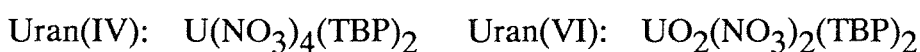
2.2.3 Extraktion mit Tributylphosphat

Tributylphosphat ist eine neutrale phosphororganische Verbindung, die vier bzw. sechswertiges Uran und vierwertiges Plutonium aus salpetersaurer Lösung leicht extrahiert, das dreiwertige Ruthenium und das vierwertige Zirkonium nur in geringem Maße, während die dreiwertigen Lanthanoide sehr schlecht extrahiert werden / 47 /

Der Extraktionsvorgang wird allgemein durch folgende Gleichung beschrieben / 2,48 /:

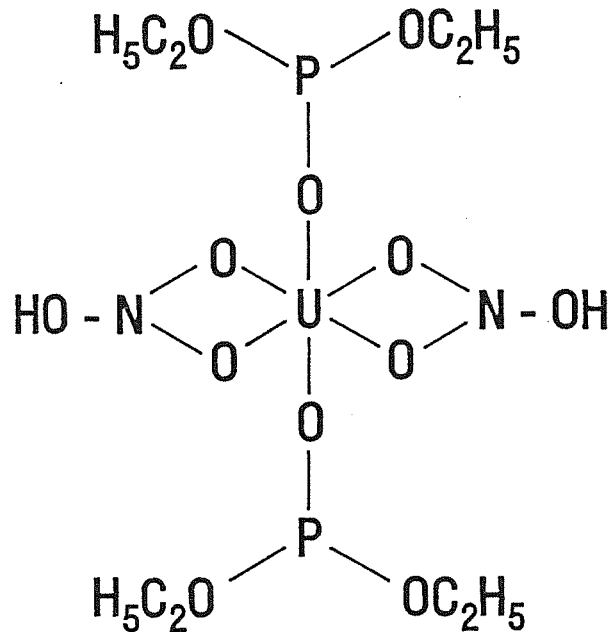


Es werden nur neutrale Verbindungen extrahiert. Die in der organischen Phase gelösten Urankomplexe haben folgende Zusammensetzung / 49,50 /:



Die Trialkylphosphatgruppen sind in diesen Verbindungen über die Phosphorylsauerstoffatome und die Sauerstoffatome der Nitratgruppen als zweizählige Li-

ganden an das Uran gebunden / 51 /.



Salpetersäure wird von TBP ebenfalls extrahiert / 52,53 /. Vor der Durchführung von Extraktionsversuchen muß das TBP mit Salpetersäure gesättigt werden / 54 /, um die Einhaltung einer gewählten HNO_3 - Konzentration zu gewährleisten.

Die Extrahierbarkeit des Urans und des Plutoniums steigt bis zu einer Salpetersäurekonzentration von 5 M an und sinkt dann aufgrund der konkurrierenden HNO_3 - Extraktion wieder ab / 49,54,55,56,57,58 /.

Die für die Uran- und Plutoniumextraktion optimalen Bedingungen werden im Prozeß nicht eingesetzt, da bei der gemeinsamen U^{VI} und Pu^{IV} - Extraktion zwei unerwünschte Effekte auftreten. Zum einen verdrängt das bei optimalen Bedingungen sehr leicht extrahierbare Uran^{VI}, das gegenüber Pu^{IV} im Überschuß vorliegt, das Plutonium aus der organischen Phase / 59,60 /, und zum anderen kann es bei zu hoher Metallbeladung des Extraktionsmittels zur Ausbildung einer zweiten organischen Phase kommen / 61,62 /. Daneben ist zu berücksichtigen, daß der Verteilungskoeffizient des Zr^{IV} mit der HNO_3 - Konzentration anwächst / 63 /, während der Ru^{III} - Verteilungskoeffizient sinkt / 56,64 /. Die Extraktions-

bedingungen müssen aus diesem Grund sorgfältig ausgewählt werden. Die gemeinsame Abtrennung von U^{VI} und Pu^{IV} wird deshalb meist aus 3 M HNO_3 und bei einer Extraktionsmittelkonzentration von 30 Vol% TBP in Kerosin durchgeführt. Als Folge der nicht vollständigen Beladung der organischen Phase mit Uran ist allerdings eine leicht erhöhte Mitextraktion der Seltenen Erden und einiger Spaltprodukte in Kauf zu nehmen, die umso größer wird, je geringer der Urangehalt der wässrigen Aufgabelösung ist / 60 /.

Die vollständige Uranabtrennung aus der wässrigen Lösung kann unter diesen Bedingungen nur durch Mehrstufenextraktion erreicht werden, die in Pulskolonnen / 60 / oder Mischabsetzern / 65,66,67,68 / ausgeführt wird.

Bei der Konzipierung neuer Anlagen gewinnt der Einsatz von Pulskolonnen zunehmend an Gewicht. Hier wird die beladene wässrige Einspeiselösung der Kolonne von oben aufgegeben, während die leichte und unbeladene organische Phase von unten der wässrigen entgegenströmt. Die Phasenvermischung erfolgt durch pulsierende Bewegung in der mit Siebböden versehenen Kolonne. Dabei belädt sich die organische Phase mit Metallionen und tritt am Kopf der Kolonne aus, während die abgereicherte wässrige Phase am Fuß der Kolonne ausströmt.

3.0 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Reagentien

Die verwendeten Lanthanoidoxide stammten von der Firma Johnson & Matthey und wiesen eine Reinheit von 99,99 % auf.

Alle anderen anorganischen Chemikalien waren Produkte der Firma Merck und von p. A. Qualität.

Das eingesetzte HDEHP der Firma Aldrich Chemie hatte eine Reinheit von 97,0 % und konnte ohne zusätzliche Reinigungsschritte verwendet werden.

Das TBP der Firma Merck mußte dagegen vor der Verwendung von Degradationsprodukten befreit werden.

Für die Konzentrationsbestimmung bei den Verteilungsexperimenten wurden radioaktive Isotope der untersuchten Elemente zugesetzt; folgende Indikatoren wurden angewandt: Gd-153, Ce-144, Eu-152, Zr-95, Ru-106 und Am-241. Sie wurden, mit Ausnahme des Am - 241, von der Firma Amersham-Buchler geliefert und vor dem Einsatz durch Eindampfen der chloridhaltigen Lösung und Wiederaufnahme in Salpetersäure in ihre Nitratform überführt.

Die für Absorptions - und Lumineszenzmessungen eingesetzte Pu^{4+} - Lösung war durch nachgebildetes Am - 241 verunreinigt, das vor der Verwendung abgetrennt werden mußte. Hierzu wurde das Plutonium aus 6 M HNO_3 - Lösung an einer mit TBP beladenen Festbettkolonne quantitativ zurückgehalten. Anschließend wurde die Kolonne mit dem zehnfachen Eigenvolumen 3 M HNO_3 gewaschen, um die verbleibenden Am - Kontaminationen zu beseitigen. Die Elution des Plutoniums erfolgte mit 0,1 M HNO_3 , seine Gehaltsbestimmung erfolgte durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

Das beschriebene Plutoniumreinigungsverfahren stellt eine moderne Variante der Flüssig - Flüssig - Extraktion dar. Das Extraktionsmittel wird an einer makroporösen Polystyrol - Divinylbenzol - oder Polyacrylmatrix ohne funktionelle Gruppen absorbiert und als extraktionschromatographische Kolonne eingesetzt / 69,70,71 72,73,74 /.

Das verwendete Am - 241 wurde aus dem Durchlauf des Plutoniumreinigungsschrittes entnommen und der Rückstand der zur Trockne eingedampften Lösung in HNO_3 aufgenommen.

Die für die kombinierten Extraktions- bzw. Rückextraktionsversuche benötigten Hochdruckpolyethylenmatten wurden von der Firma Reichelt-Chemie bezogen; sie wiesen unterschiedliche Porositäten und Dicken auf.

3.2 Herstellung simulierter Spaltproduktlösungen

Es wurden spaltproduktthaltige Uranlösungen hergestellt, die den Einspeiselösungen im ersten Extraktionszyklus entsprachen. Dabei wurden neben Gadolinium nur die Elemente berücksichtigt, die in nennenswerten Anteilen von TBP mitextrahiert werden.

Ausgehend von einem 4%igen Abbrand und einem U-235 Anreicherungsgrad von 3% im Kernbrennstoff, wurden für Zirkonium und Ruthenium folgende Uran : Spaltproduktverhältnisse in Gewichtsprozent eingesetzt:

$$\text{U : Zr} = 166 : 100 \text{ Gew\%}$$

$$\text{U : Ru} = 139 : 100 \text{ Gew\%}$$

Die zugrunde gelegten Spaltausbeuten und der Gd - Gehalt von 12 g Gd / kg Uran waren der Literatur entnommen / 7,75 /.

Zur Herstellung der Lösungen wurden die entsprechenden Nitratsalze in 3 M HNO_3 gelöst und die jeweiligen radioaktiven Indikatoren zugesetzt.

Das verwendete Uranylнитrat wies einen hohen Anteil an Zerfallsprodukten auf und mußte vor der Verwendung gereinigt werden.

Dazu wurde das in 3 M HNO_3 gelöste Uranylнитrat in eine frisch bereitete Mischung aus 30 Vol% TBP in Kerosin extrahiert und mit 0,02 M HNO_3 rückextrahiert. Die wässrige Lösung wurde zur Trockne eingedampft und in 3 M HNO_3 aufgenommen. Die Uran-Gehaltsbestimmung erfolgte photometrisch.

3.3 Herstellung der Lösungen für die Lumineszenzmessungen

Die Gadoliniumlösungen für die statischen Versuche zur Ermittlung der Lumineszenzlebensdauern und Nachweisgrenzen in reinen Medien wurden durch Auflösen

von Gadoliniumoxid in HCl, Eindampfen der Lösung und Aufnahme in den entsprechenden hochreinen Reagentien hergestellt.

Sämtliche Glasgeräte für diese Versuche wurden vor der Verwendung mehrfach mit Chromschwefelsäure und bidestilliertem Wasser gereinigt und anschließend vier Stunden mit heißem Wasserdampf behandelt.

Im Gegensatz dazu wurde der Einfluß prozeßrelevanter Ionen und Medien im Hinblick auf realistische Analysenbedingungen in nur mit Wasser gereinigten Glasgeräten und mit Chemikalien von p.A. - Qualität untersucht.

3.4 Herstellung der Lösungen für die Extraktionsversuche

Zur Ermittlung der Verteilungskoeffizienten der Seltenen Erden in HDEHP wurden organische Lösungen unterschiedlichen HDEHP- und Chloroform- bzw. Kerosingehalts durch Mischen hergestellt. Die wässrigen Phasen enthielten 0,01 Mol Gadolinium in unterschiedlichen Salpetersäurekonzentrationen und die radioaktiven Indikatoren Gd-153, Eu-152, Ce-144 und Am-241. Zur Ermittlung des Extraktionsverhaltens der Elemente Gd, Zr, Ru, Am und Uran in TBP-Kerosinmischung wurden dagegen die aus den Spaltausbeuten errechneten Trägermengen und die entsprechenden Indikatoren in 3 M HNO₃ gelöst.

Vor der Verwendung mußte das TBP von Degradationsprodukten gereinigt werden. Dazu wurde es zweimal mit 0,5 M Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt und anschließend mit 3 M HNO₃ voräquilibriert.

Die dynamischen Extraktions- bzw. Rückextraktionsversuche wurden mit einer 0,01 molaren Gadoliniumstammlösung durchgeführt, der nur die Indikatoren Gd-153 und Ru-106 zugesetzt waren. Die jeweiligen Konzentrationen wurden dann durch Verdünnen der Stammlösung mit 0,5 M HNO₃ hergestellt.

3.5 Analytik

3.5.1 UV-VIS-Spektroskopie

Die Absorptionsspektren der in Frage kommenden Ionen von Gd, U, Ru, Pu und

Nitrat im Wellenlängenbereich von 200 bis 600 nm wurden mit dem UV-VIS-Spektrometer 552 der Firma Perkin-Elmer in Quarzküvetten mit 10 mm Schichtdicke aufgenommen.

In den Abbildungen (3) bis (8) sind die entsprechenden Absorptionsspektren dargestellt.

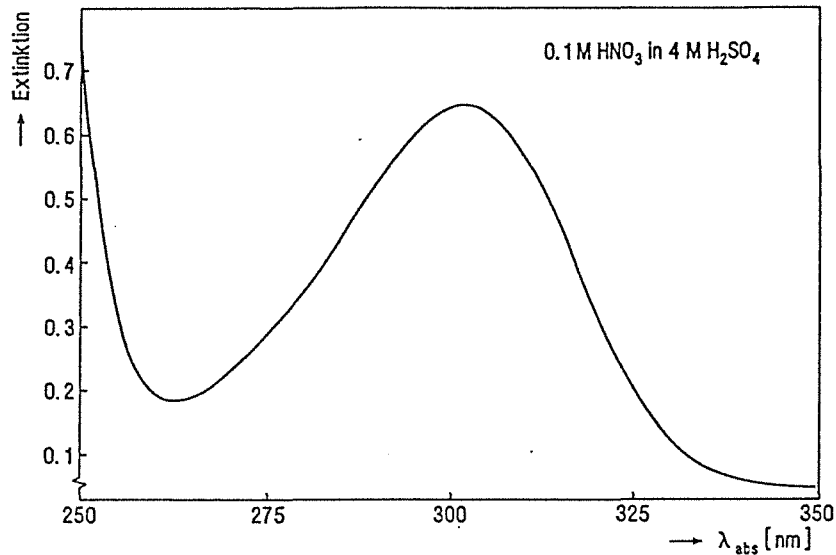


Abbildung (3): UV - VIS - Spektrum von HNO₃ in 4 M H₂SO₄

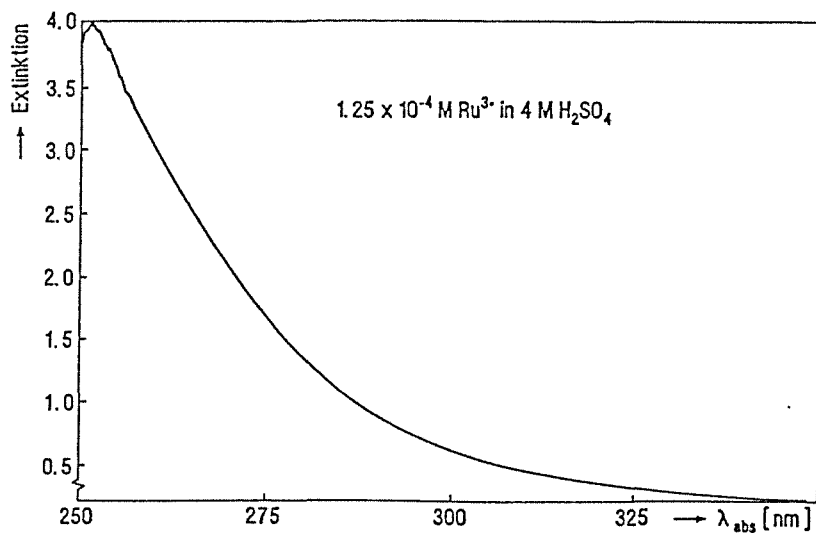


Abbildung (4): UV - VIS - Spektrum von Ru³⁺ in 4 M H₂SO₄

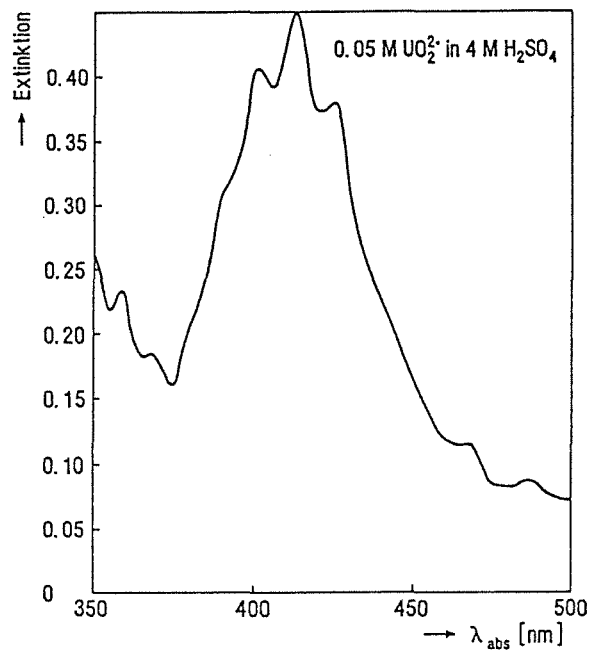


Abbildung (5) : UV - VIS - Spektrum von UO_2^{2+} in 4 M H_2SO_4

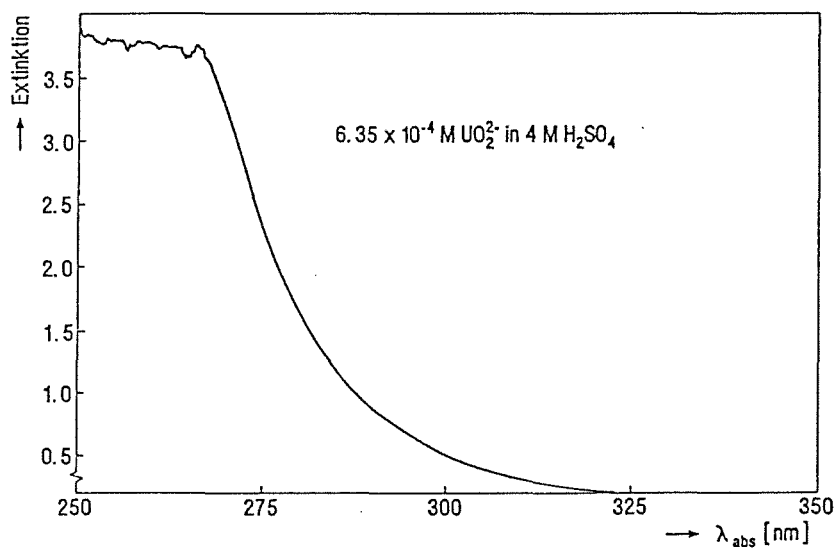


Abbildung (6) : UV - VIS - Spektrum von UO_2^{2+} in 4 M H_2SO_4

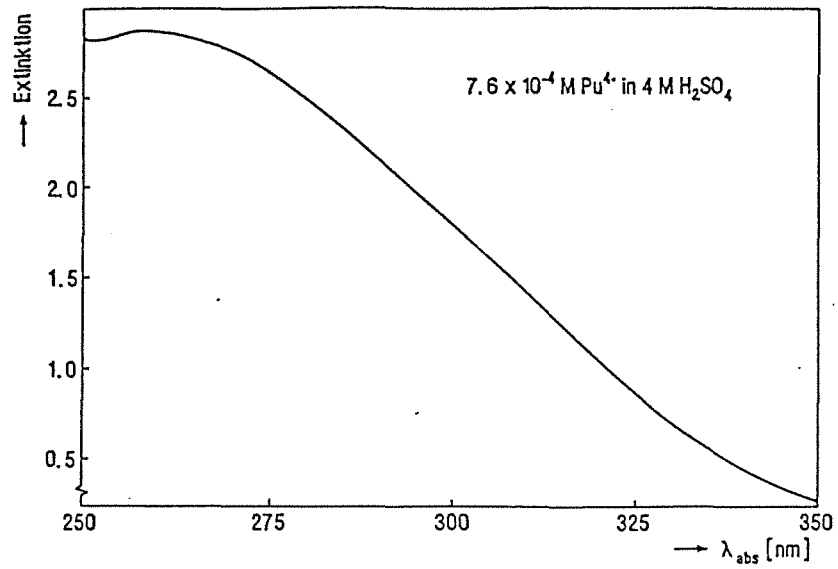


Abbildung (7) : UV - VIS - Spektrum von Pu⁴⁺ in 4 M H₂SO₄

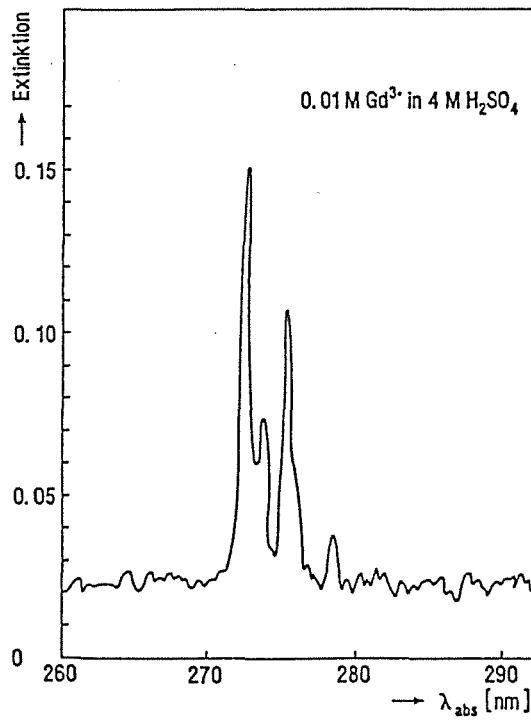


Abbildung (8) : UV - VIS - Spektrum von Gd³⁺ in 4 M H₂SO₄

Der für die Gadoliniumbestimmung entscheidende Wellenlängenbereich lag zwischen 270 und 320 nm. Die photometrische Uranbestimmung erfolgte mit Hilfe dessen Hauptabsorptionsbande bei 416 nm.

Im Falle des Gadoliniums wurde die intensivste Absorptionsbande bei 273 nm zur Anregung der Lumineszenz verwendet.

3.5.2 Fluorimetrie

Die Lumineszenzmessungen wurden an einem gepulsten LS - 5 - Fluorimeter der Firma Perkin-Elmer durchgeführt, das Lebensdauerbestimmungen bis in den Millisekundenbereich erlaubt.

Für die statischen Messungen wurden thermostatisierbare Quarzküvetten mit 10 mm Schichtdicke verwendet, die dynamischen Versuche wurden mit einer Durchflußküvette der Firma Perkin-Elmer mit 1 mm Schichtdicke vorgenommen.

Spektrenaufnahme, Lebensdauermessungen und die Bestimmung von Nachweisgrenzen wurden zusätzlich an einem am Institut entwickelten gepulsten Laserfluorimeter mit KDP-Frequenzverdoppler durchgeführt / 76 /.

In Abbildung (9) ist das Lumineszenzspektrum des Gd^{3+} - Ions in Schwefelsäure bei Anregung mit Licht von $\lambda = 273$ nm dargestellt.

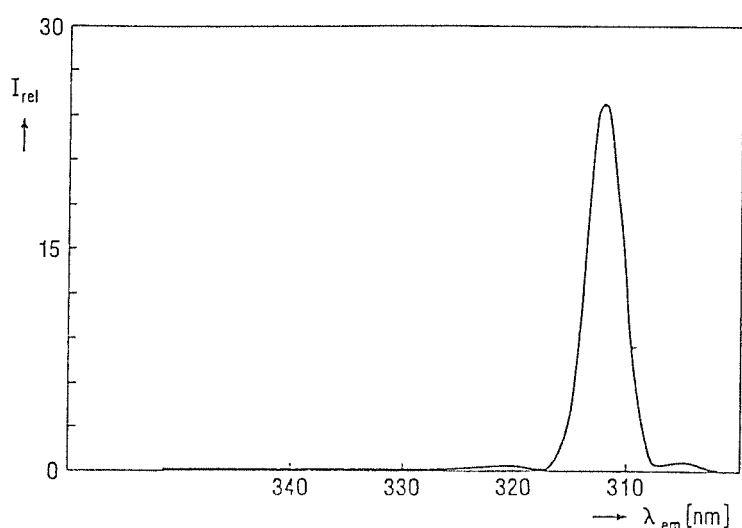


Abbildung (9): Lumineszenzspektrum von Gd^{3+} in H_2SO_4 ;
 $c(Gd^{3+}) = 0,001$ M; $\lambda(ex) = 273$ nm, $\lambda(em) = 312$ nm;
 $s(ex) = 2,5$ nm, $s(em) = 5,0$ nm; (s = Spaltweiten)

Es zeigt nur eine intensive Bande bei 312 nm, die zur Lebensdauer- und Konzentrationsbestimmung herangezogen wurde.

Sämtliche Konzentrationsbestimmungen erfolgten entweder durch Vergleich des Intensitätsmeßwertes mit den Punkten einer Eichgeraden oder durch Aufstockung der zu analysierenden Lösung mit einem Standard bekannten Gd - Gehaltes.

In statischen Versuchen wurde dazu die Lumineszenzintensität bei 312 nm als Funktion der Zeit nach dem Anregungspuls aufgenommen und die Intensität I_0 zum Zeitpunkt des Pulses durch Extrapolation der Abklinggeraden nach Gleichung (4) ermittelt.

Mit dieser Methode können Beeinträchtigungen der Lumineszenzintensitätsmessungen durch in der Lösung vorhandene organische Spuren vermieden werden. Wie in Abbildung (10) dargestellt ist, erhöht die kurzlebige organische Fluoreszenz bei Messungen unmittelbar nach dem Anregungspuls die Lumineszenzintensität.

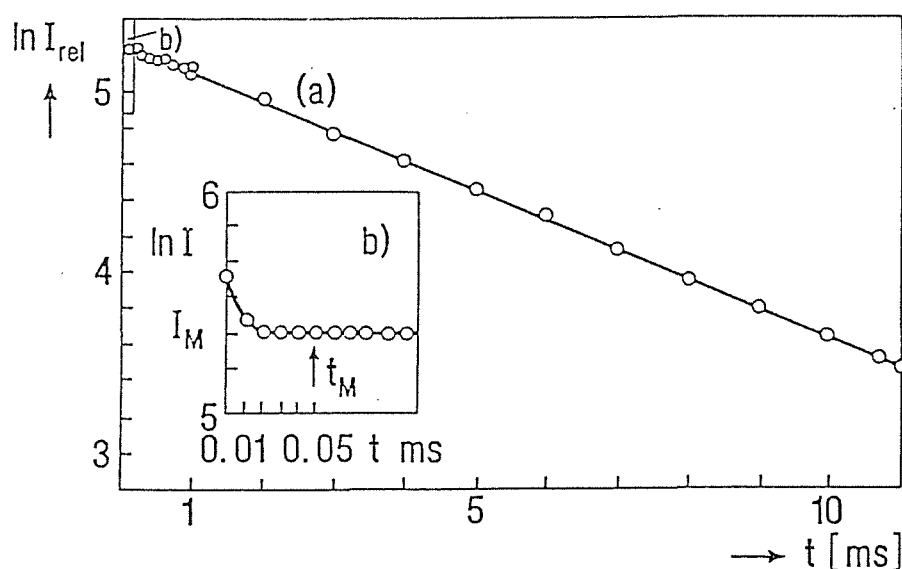


Abbildung (10): Gd - Abklingkurve in EDTA (pH = 6); $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,001 \text{ M}$,
 $c(\text{EDTA}) = 0,005 \text{ M}$, $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$; (s = Spaltweiten)

Diese kann eliminiert werden, indem nach Aufnahme der Lumineszenzabklingkurve dieser Anfangsbereich nicht zur Extrapolation herangezogen wird, oder indem die feste Lumineszenzintensität zu einem Zeitpunkt t_M erfolgt,

bei dem diese Fluoreszenz wieder abgeklungen ist.

Diese Vorgehensweise wurde bei den dynamischen Messungen angewandt, die mit dem Fluorimeter der Firma Perkin & Elmer durchgeführt werden mußten. Die Aufnahme von Abklingkurven hätte aus meßtechnischen Gründen eine Verweilzeit der zu untersuchenden Lösung von 5 Minuten verlangt. Die tatsächlich einstellbare Verweilzeit lag aber bei nur 1 s. So konnten zwar Störungen durch organische fluoreszierende Substanzen eliminiert werden, dagegen nicht die Einflüsse löschender Ionen, da nur zeitaufgelöste Messungen eine sogenannte "Quenchkorrektur" erlauben, wie in Abbildung (11) dargestellt ist. Die Lebensdauer wird durch den Zusatz lumineszenzquenchender Substanzen wie NiSO_4 herabgesetzt.

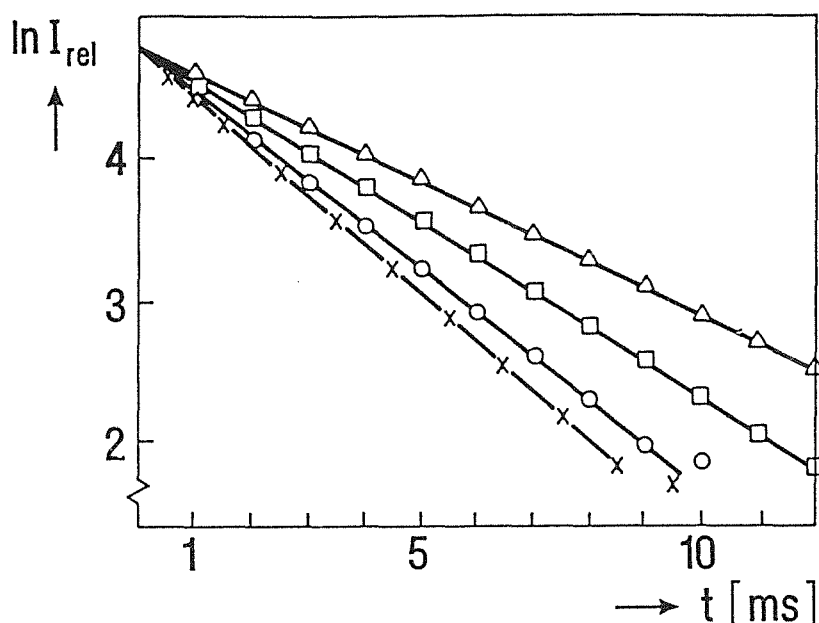


Abbildung (11): Abhängigkeit der Lumineszenzabklingkurve von der Menge des zugesetzten NiSO_4 ; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,001 \text{ M}$, $c(\text{DTPA}) = 0,005 \text{ M}$ ($\text{pH} = 5,0$), $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$; $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$; ($s = \text{Spaltweiten}$)

- \triangle : 1,16 ppm NiSO_4
- \square : 11,6 ppm NiSO_4
- \circ : 16,2 ppm NiSO_4
- \times : 42,0 ppm NiSO_4

Wird die Lumineszenzintensität zu einem festen Zeitpunkt t_M gemessen, werden je nach NiSO_4 - Zusatz unterschiedlich hohe Intensitäten bei konstanter Gd - Konzentration erhalten. Werden die Abklingkurven auf den Zeitpunkt des Anregungspulses verlängert, so wird eine von der Quencherkonzentration in der Lösung unabhängige Gd - Lumineszenzintensität erhalten.

3.5.3 γ - Spektroskopie

Die Aktivitätsmessung der wässrigen und organischen Lösungen erfolgte in 10 ml Polyethylenfläschchen durch einen Reinstgermaniumdetektor mit nachgeschaltetem Vielkanalanalysator der Firma Canberra mit einer Auflösung von 1,9 keV bei 1332 keV.

Die Konzentrationen der einzelnen Nuklide wurden aus den erhaltenen Impulszahlen durch Vergleich mit Standardlösungen ermittelt. Lösungen, die viel Uran enthielten, mußten stark verdünnt werden, da Uran - Strahlung stark absorbiert. In Abbildung (12) ist das Gammaskpektrum einer Mischung aller verwendeten Nuklide dargestellt.

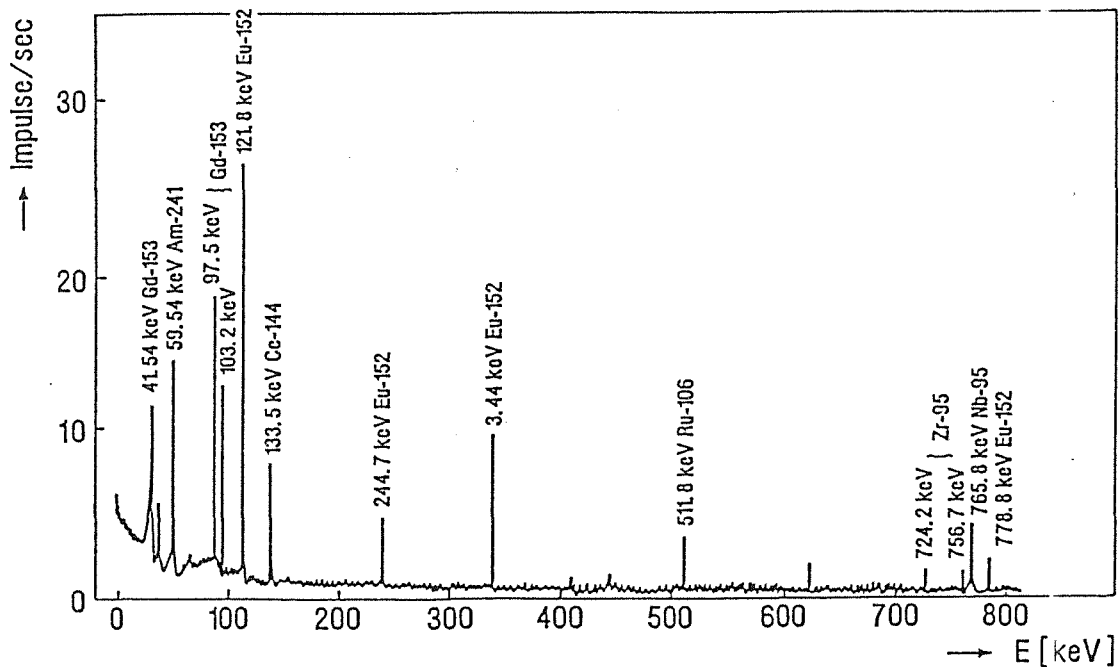


Abbildung (12): Gammaskpektrum eines Gemisches aus Gd - 153, Am - 241
Eu - 152, Ce - 144, Ru - 106/Rh - 106, Zr - 95/Nb - 95

3.6 Durchführung der Lumineszenzmessungen

a) statische Versuche

Von der zu untersuchenden Lösung wurden 3 ml in Quarzküvetten einpipettiert und die Lumineszenzintensität nach dem beschriebenen Verfahren gemessen.

b) dynamische Versuche

Die Durchflußversuche wurden ausschließlich in schwefelsaurem Medium unterschiedlichen Gadoliniumgehaltes durchgeführt. Die wässrige Lösung wurde mit Hilfe einer Pumpe durch die Durchflußküvette mit 10 mm Schichtdicke befördert, wobei die Lumineszenzintensität 0,03 ms nach dem Anregungspuls aufgezeichnet wurde.

Die Lösung wurde nach Durchlaufen der Küvette aufgefangen und die Gadoliniumkonzentration zusätzlich gammaspektroskopisch bestimmt.

3.7 Ermittlung der Verteilungskoeffizienten

Für statische Verteilungsexperimente wurde die beladene wässrige und die unbeladene organische Phase in ausgewählten Volumenverhältnissen durch Schütteln eine festgelegte Zeit lang innig gemischt und in Glassäulen getrennt. Jeweils 3 ml jeder Phase wurde in ein 10 ml Polyethylenfläschchen einpipettiert und die Metallkonzentration gammaspektroskopisch bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der Extraktion wurde durch Verteilungsversuche in einem thermostatisierten Wasserbad ermittelt. Die Temperatur war nach oben durch die Verdampfung des organischen Lösungsmittels begrenzt.

3.8 Aufbau und Betriebsweise des verwendeten Extraktionsapparates

Grundprinzip des Apparates ist die vertikale Positionierung einer extraktionsmittelhaltigen stationären organischen Phase zwischen zwei mobilen wässrigen Lö-

sungen.

Der obere wässrige Strom enthält den zu extrahierenden Stoff, der nach der Extraktion in die schwere organische Phase, durch Rückextraktion in den unteren wässrigen Strom gelangt.

In Abbildung (13) ist die zylindrische Vorrichtung dargestellt:

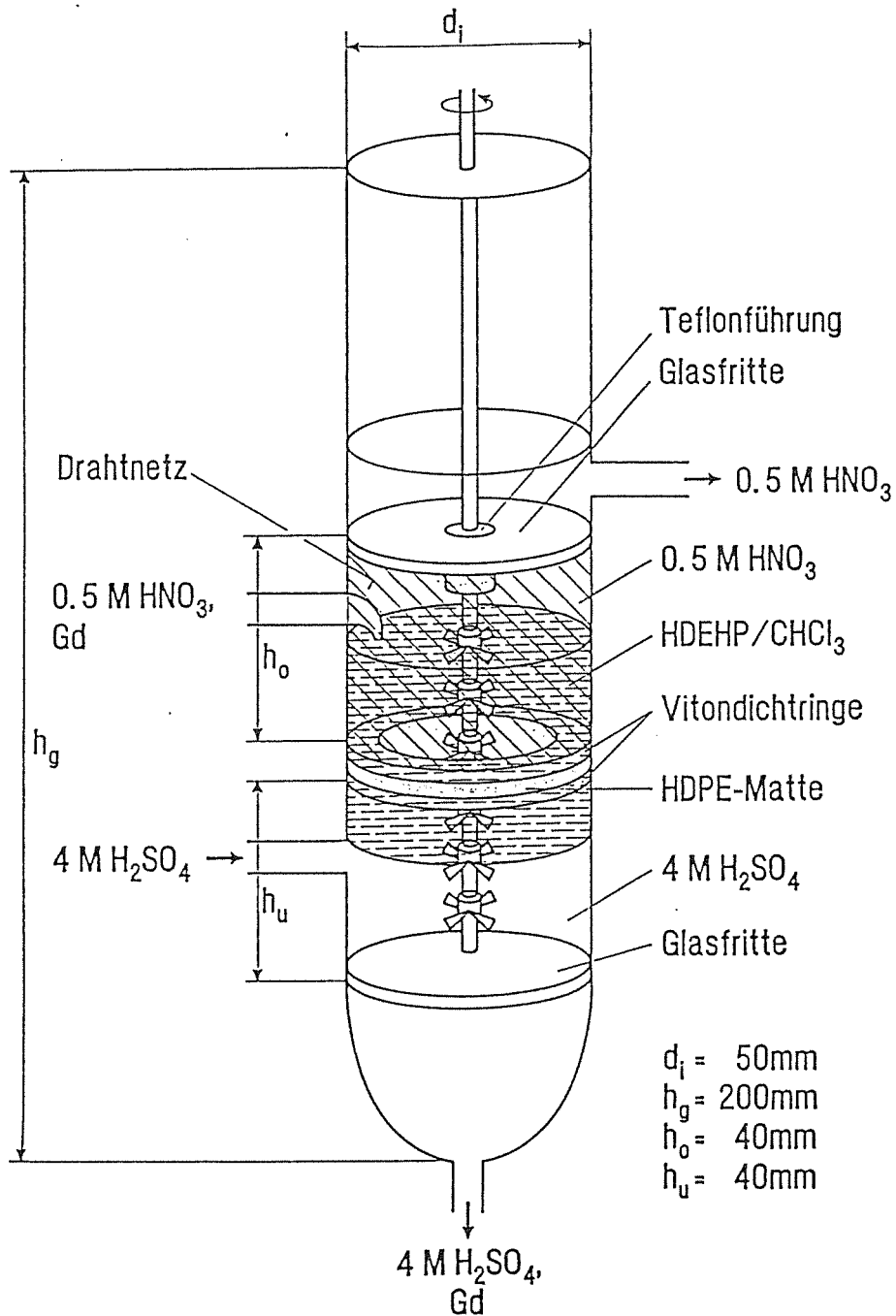


Abbildung (13) : Extraktionsapparatur zur kontinuierlichen Gd - Abtrennung

Sie besteht aus zwei voneinander durch eine hydrophobe, nur für die organische Phase durchlässige Matte getrennten Glaszylindern, die über zwei Vitondichtringe mit Hilfe einer Plexiglasverschraubung verbunden sind.

Der Ablaufstutzen der jeweiligen mobilen Phase ist von der Vermischungszone durch feinkörnige Glasfritten getrennt. Sie verhindern ein Austreten organischer Tropfen aus den intensiv gerührten Vermischungszonen in die abgeführten wässrigen Ströme.

Die Eintrittsöffnungen der laufend zudosierten wässrigen Phasen münden oberhalb und unterhalb der Matte. Zur Gewährleistung einer möglichst innigen Vermischung der beladenen Einspeiselösung mit der organischen Phase müssen Wandkriecheffekte vermieden werden. Dazu wird die Eintrittsöffnung des oberen wässrigen Stromes möglichst tief in den Zylinder hineingeführt und ein Drahtgeflecht im oberen Teil des Zylinders an der Glaswand angebracht.

Die Durchmischung der beiden Zonen erfolgt über jeweils drei Rührköpfe, die an einer gemeinsamen Rührerwelle befestigt sind und durch ein von 0 bis 2000 Umdrehungen/ min variierbares Rührwerk der Firma IKA angetrieben werden.

Die Zudosierung der wässrigen Ströme erfolgt über Dosierpumpen des Typs Lewa M5 mit nachgeschalteten Durchflußmeßgeräten. Während die obere Lösung den Apparat über einen Überlauf verläßt, erfolgt die Entnahme der unteren über eine Pumpe des gleichen Typs.

3.8.1 Durchführung statischer Experimente mit der beschriebenen Apparatur

Die Abhängigkeit der Extraktion bzw. Rückextraktion von der Art der verwendeten Matten und der Rührerdrehzahl wurden ermittelt, indem jeweils 15 ml 4 M H_2SO_4 , 15 ml HDEHP/ CHCl_3 -Mischung und 10 ml beladene Salpetersäure mit Hilfe geeichter Spritzen in die Apparatur eingegeben wurden. Das im Vergleich zur HNO_3 - Lösung höhere H_2SO_4 - Volumen war notwendig, um die Befüllung des unteren zylindrischen Teiles oberhalb und unterhalb der Glasfritte zu gewährleisten, wobei nur die 10 ml oberhalb der Fritte in direkten Kontakt mit der organischen Phase treten konnten.

Die Lösungen wurden eine bestimmte Zeit lang bei verschiedenen Rührergeschwindigkeiten bewegt, danach zur Trennung der wässrigen von den organischen Phasen 5 min ruhen gelassen und jeweils ein Teil der wässrigen Lösungen abgezogen. Zur Eliminierung organischer Spuren wurden die Lösungen mit

einer Spatelspitze eines makroporösen organischen Adsorbers (SM - 7) versetzt, filtriert und jeweils 3 ml der sauberen wässrigen Lösungen auf ihre Metallkonzentration untersucht.

3.8.2 Durchführung dynamischer Versuche mit der beschriebenen Apparatur

Zur Inbetriebnahme der Apparatur wurde der Glaszylinder durch den unteren Ablaufstutzen mit 4 M H_2SO_4 bis knapp über die Glasfritte gefüllt, die organische Lösung durch den unteren Zudosierstutzen zugegeben und die Position der organischen Lösung durch weitere H_2SO_4 - Zugabe von unten festgelegt. Der Rest der Apparatur wurde mit 0,5 M HNO_3 bis zum oberen Auslaufstutzen aufgefüllt. Durch diese Art der Füllung können störende Luftpolster unter den Fritten und der Matte minimiert werden.

Zur Einstellung stabiler Ströme mußten alle drei Pumpen gleichzeitig angeschaltet und die Schwefelsäurepumpen bei konstanter Salpetersäuredosierung solange abgestimmt werden, bis die Durchflußmeßgeräte konstante Volumenströme anzeigten. Die Stabilität der Dosierung konnte zusätzlich an der Stellung der organischen Phase im Zylinder verfolgt werden. Veränderte sie sich innerhalb einer Stunde nicht, so wurde mit der Aufgabe der gadoliniumhaltigen Lösung begonnen. Zur Bestimmung der Extraktion und Rückextraktion wurden die ausströmenden Lösungen beider wässrigen Phasen in 50 ml Polyethylenfläschchen aufgefangen, das aufgefangene Volumen gemessen und die Metallkonzentration gamma-spektroskopisch bestimmt.

Ruthenium wird unter den gewählten Bedingungen nicht extrahiert und eignete sich aus diesem Grund als Indikator dafür, ob Salpetersäure in die untere wässrige Rückextraktionslösung eingesickert war.

3.9 Qualitätsbeurteilung der verwendeten Kunststoffmatten

Die verwendeten Trennmatten unterschieden sich in Material, Porosität und Dicke. Für die kombinierte Extraktion Rückextraktion war ihre Durchlässigkeit von entscheidender Bedeutung

Zur Beurteilung ihrer Durchlässigkeit wurden Versuche in der in Abbildung (14)

dargestellten Vorrichtung durchgeführt:

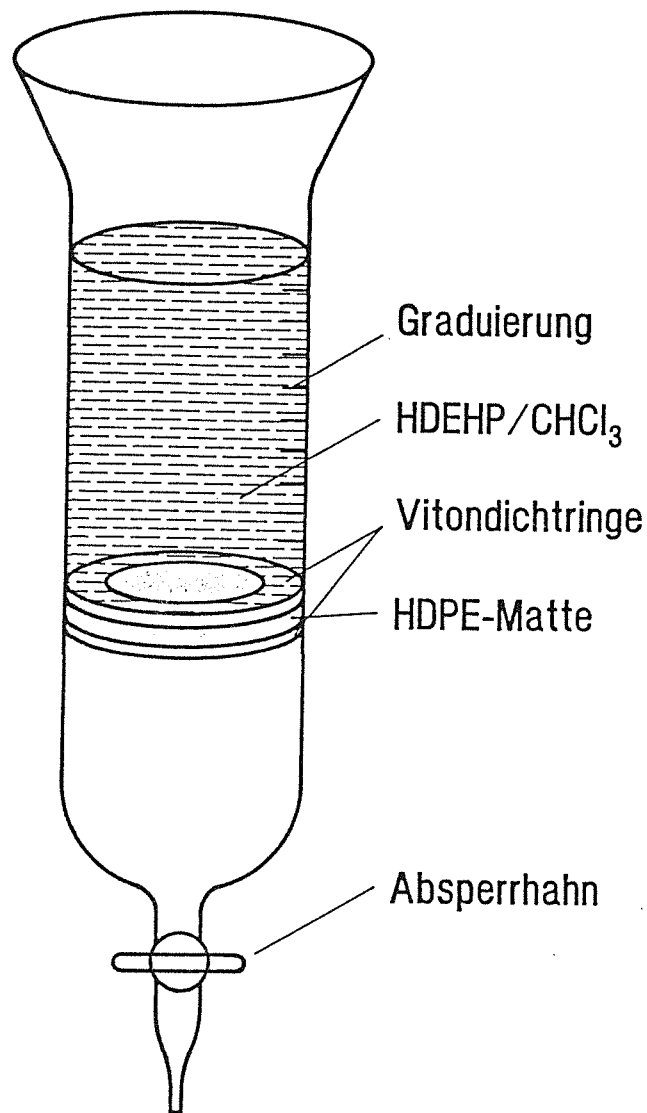


Abbildung (14): Glasapparatur zur Ermittlung der Durchlässigkeit einzelner Polyethylenmatten

Sie bestand aus zwei, durch die zu untersuchende Matte getrennten Glaszylindern, die über Vitondichtringe und eine Plexiglasverschraubung dicht miteinander verbunden waren. Der obere Zylinder war graduiert, der untere Zylinder konnte durch einen Teflonhahn abgesperrt werden.

25 ml der verwendeten Extraktionsmittellösung wurden in den oberen Zylinder

eingefüllt, der Hahn geöffnet und mit einer Stoppuhr die Zeit gemessen, die benötigt wurde, um 15 ml der organischen Lösung durch die Matte ablaufen zu lassen. Aus diesen Daten konnte eine Durchlässigkeitsreihe der Matten ermittelt werden.

3.10 Versuchsstand zur Demonstration der kontinuierlichen fluorimetrischen Gadolinium - Bestimmung

Der Aufbau des Experimentierstandes ist in Abbildung (15) schematisch dargestellt.

Nach der Pulskolonne sind der Mischabsetzer, zwei chromatographische Säulen, die Gadoliniumextraktionsapparatur und das angeschlossene Fluorimeter angeordnet. Die eingesetzte Siebbodenkolonne bestand aus drei über Edelstahlprobenahmeeinheiten verbundenen Glassegmenten von jeweils 480 mm Länge und einem Innendurchmesser von 54 mm. Sie waren mit 10 Siebbodenplatten mit einem freien Querschnitt von ca. 23 % versehen. An beiden Enden der Kolonne waren Glasdekanter mit einem jeweiligen Fassungsvermögen von 3,5 l angebracht. Die Abdichtung sämtlicher Verbindungselemente am Apparat erfolgte mit Viton - X - Ringen. Die Dichtungshalterohre waren so gearbeitet, daß sie exakt zu den verbindenden Komponenten paßten und die Kunststoffdichtungen auf den planen Oberflächen liegen konnten. Die straffe Fixierung der zu verbindenden Teile, einschließlich der Zwischendichtungen, wurde durch verschraubbare Klemmflansche erreicht. Die zur Vermischung der beiden Phasen notwendige Pulsation erfolgte über eine hydraulische Doppelmembran-Edelstahleinheit mit externem Antrieb der Firma Lewa. Hublänge und Frequenz waren über die Antriebseinheit einstellbar. Während der gesamten Versuchsserien wurde in Anlehnung an einschlägige Erfahrungen eine Pulsationsfrequenz von 60 P/min und ein Hub von 4 mm eingestellt / 77 /. Die organische und die wässrige Phase wurden während der Versuche durch einstellbare Membranpumpen der Firma Prominent im Kreis geführt. Die Abnahme des wässrigen Teilstromes erfolgte an der Probenahmeinheit zwischen dem zweiten und dritten Säulensegment durch eine Membranpumpe des gleichen Typs / 78 /. Sie war an der Ausgangsseite mit einem bei 3,7 bar öffnenden Rückschlagventil versehen, um sicher zu stellen, daß die Pulskolonne durch den Druck des hohen Flüssigkeitsspiegels nicht entleert wurde. Der über die Probenahmeinheit entnommene wässrige

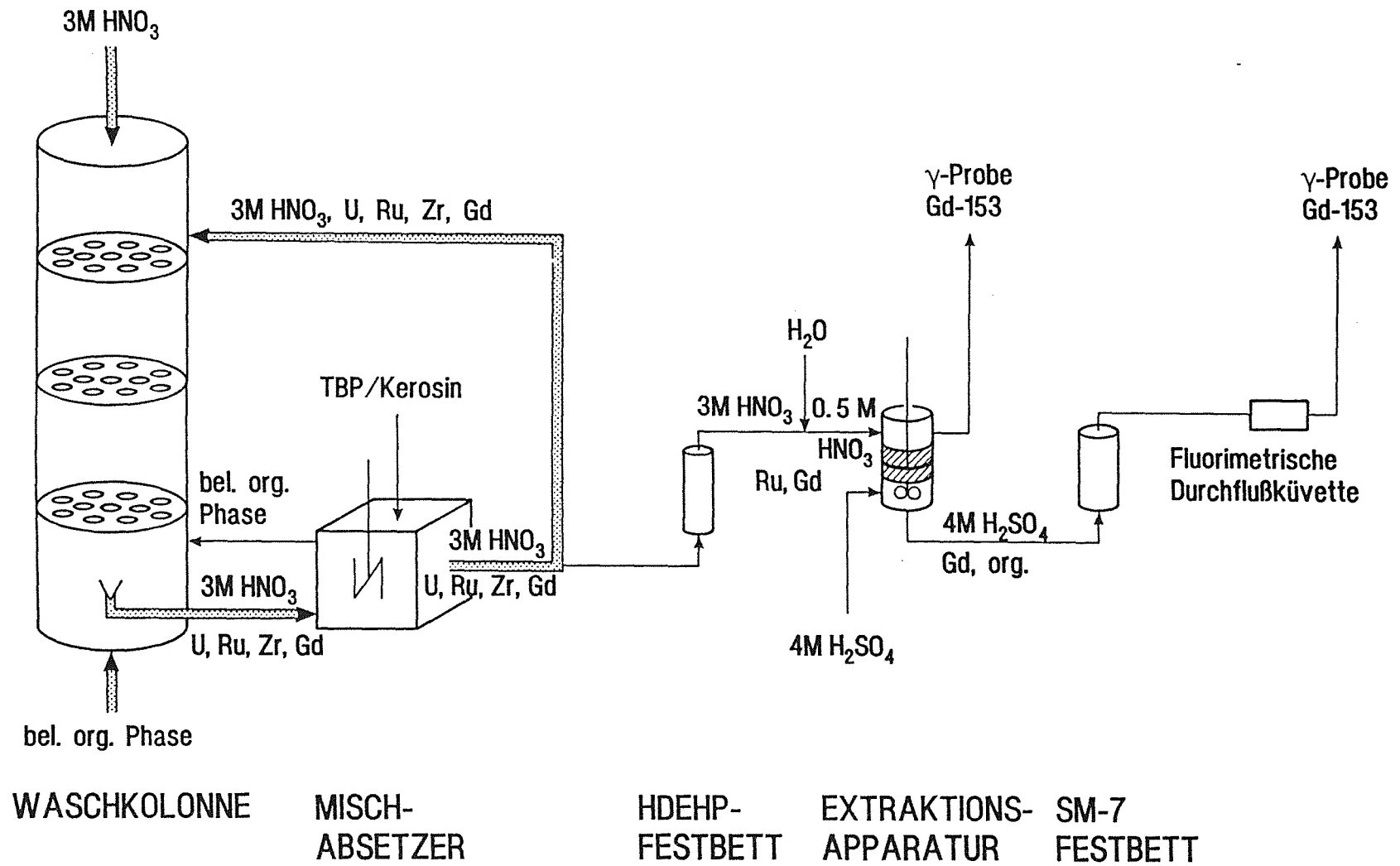


Abbildung (15): Schema der kontinuierlichen fluorimetrischen Gd - Bestimmung in der wässrigen Lösung einer Uran - Waschkolonne

Teilstrom wurde zur Reduzierung des Urangehaltes der Lösung in einen einstufigen Mischabsetzer eingeleitet, dem laufend Extraktionsmittel der Zusammensetzung 30 Vol% TBP in Kerosin zudosiert wurde. Sein Gesamtfassungsvermögen betrug 100 ml, das Phasenflußverhältnis wässrig : organisch wurde auf 1:3 eingestellt. Die beladene organische Phase und der überwiegende Teil der wässrigen Lösung wurde über nachgeschaltete Überlaufgefäße mit Hilfe von Membranpumpen des Typs Prominent in die Waschkolonne zurückgeführt, wobei die Pumpen ebenfalls an der Austrittsseite mit 3,7 bar Rückschlagventilen versehen waren. Ein kleinerer Teilstrom der wässrigen Lösung wurde dem Überlaufgefäß mit Hilfe einer Lewa - Membranpräzisionspumpe entnommen und zur vollständigen Eliminierung des Uran - bzw. Zr - Anteils durch eine mit HDEHP in CHCl_3 beladene Festbettkolonne geleitet. Diese von Uran und Zirkonium vollständig befreite Lösung wurde im nächsten Schritt durch Zudosierung von Wasser auf eine HNO_3 - Molarität von 0,5 M eingestellt und in die Gadoliniumextraktionsapparatur eingespeist. Die austretende, an Gd abgereicherte HNO_3 - Lösung wurde in Kunststoffflaschen aufgefangen und ihr Gadoliniumgehalt mit Hilfe des zugesetzten Gd-153 gammaspektroskopisch verfolgt. Die gadoliniumhaltige H_2SO_4 - Lösung wurde zur Beseitigung mitgeschleppter organischer Verunreinigungen an einer mit Polyacrylmatrix gefüllten Säule gereinigt und der Gd - Gehalt fluorimetrisch und gammaspektroskopisch bestimmt.

3.11 Fehlerbetrachtung

Der Fehler bei der fluorimetrischen Gd - Bestimmung wurde stets durch mehrmaliges Wiederholen der jeweiligen Messungen bestimmt. Aus den n Meßergebnissen wurde nach Gleichung (23) der Mittelwert \bar{x} gebildet,

$$(23) \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

mit n = Zahl der Messungen

X_i = jeweiliger Meßwert

und die Standardabweichung σ nach Gleichung (24) berechnet / 73 /.

$$(24) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n - 1)}}$$

Der relative Fehler in % ergab sich dann nach Gleichung (25):

$$(25) \quad F (\%) = 100 \% \cdot \sigma / \bar{X}$$

Die Gd - Lumineszenzintensität zum Zeitpunkt des Anregungspulses wurde durch lineare Regression der Lumineszenzabklingkurve ermittelt, wobei das verwendete Perkin - Elmer - Gerät eine maximale Zeitverzögerung von 12 ms erlaubte.

Unter der Voraussetzung, daß die Lebensdauern 4 ms nicht überschritten, und die Messungen in temperierten Küvetten durchgeführt wurden, ergab sich ein Meßfehler um 5 %, wobei der Korrelationskoeffizient der linearen Regression mindestens $r = 0,999$ betrug.

Messungen bei langen Lebensdauern waren mit einer wesentlich höheren Unsicherheit behaftet, da die Abklingkurven nicht mehr durch Verfolgung mindestens dreier Halbwertszeiten der Lumineszenz ermittelt werden konnten. In diesen Fällen wurden Fehler bis zu 15 % erreicht.

Lumineszenzdurchflußmessungen wiesen einen Fehler von ca. 9 % auf, was darauf zurückzuführen ist, daß der Einfluß quenchender Ionen in der Lösung nicht mehr eliminiert werden konnte, da Lebensdauermessungen bei dem verwendeten Gerät eine zu lange Zeit in Anspruch nahmen.

Photometrische Konzentrationsbestimmungen weisen mit 0,1 % ein Fehlerminimum bei Extinktionen zwischen 0,2 und 1 auf. Für die photometrischen Uranbestimmungen wurden die Proben soweit verdünnt, daß in diesem Extinktionsbereich gemessen werden konnte.

Die maßanalytischen Säurebestimmungen wurden mit einer Genauigkeit von ca. 1 % durchgeführt.

Die Ermittlung der Extraktions- und Rückextraktionsverteilungskoeffizienten er-

folgte γ -spektroskopisch durch Messung der Impulsraten der organischen und wässrigen Phasen bei vorgegebener Meßzeit. Da Zählvorgänge einer Poisson - Verteilung folgen, ergab sich die Standardabweichung nach Gleichung (26):

$$(26) \quad \overline{\sigma} = \sqrt{\overline{\text{IMP}}}$$

mit $\overline{\text{IMP}}$ = Mittelwert der Zählraten

Der relative Fehler war somit:

$$(27) \quad F (\%) = 100 \% \cdot \sqrt{\overline{\text{IMP}}} / \overline{\text{IMP}}$$

Der Fehler der Impulsraten war für die verwendeten Nuklide unterschiedlich hoch. Insbesondere die Gd - 153 und Am - 241 - Linien mit geringen Gammaenergien lagen bei dem verwendeten Ge - Detektor im Bereich hohen Untergrunds und wiesen Fehler um 5 % auf. Durch Verlängerung der Meßzeiten konnte der Fehler um 1 bis 2 % gesenkt werden. Die anderen Nuklide zeigten auch bei niedrigeren Meßzeiten nur Fehler um 2 %.

In den Experimenten zur Ermittlung des Uran - Einflusses auf die Extraktion des Gadoliniums, Americiums und der Spaltprodukte in einem TBP - Kerosingemisch wurden weit höhere Fehler erreicht. Die geringe Extraktion und der hohe Urananteil machten sich hier besonders stark bemerkbar. Die ohnehin geringen Impulszahlen wurden durch die hohe Abschirmwirkung des Urans weiter gesenkt, so daß außerordentlich verdünnte Lösungen für die Messungen verwendet werden mußten. Auf diese Weise lag der Fehler bereits bei der Ermittlung der Impulszahlen bei ca. 10 %.

Die Verteilungskoeffizienten wurden nach Gleichung (20) durch Division zweier mit Meßfehlern behafteter Größen ermittelt. Der Fehler mußte nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt werden:

$$(28) \quad \left(\frac{\sigma_{K_D}}{K_D} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_{\overline{\text{IMP}}_{\text{org}}}}{\overline{\text{IMP}}_{\text{org}}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\overline{\text{IMP}}_{\text{aq}}}}{\overline{\text{IMP}}_{\text{aq}}} \right)^2$$

Für die Verteilungsversuche mit HDEHP lag damit der Fehler für Gd und Am bei

10 % , für die Spaltprodukte bei knapp 5 %, während im Falle der TBP - Extraktionsversuche Fehler bis zu 20 % in Kauf genommen werden mußten.

Für die statischen und dynamischen Extraktionsversuche in der verwendeten Extraktionsapparatur war ein Fehler durch die Vielzahl der die Extraktion und Rückextraktion beeinflussenden Faktoren nur abschätzbar. Durch wiederholte Messungen bei absolut gleichen Bedingungen für Strömungsgeschwindigkeiten, Rührgeschwindigkeiten und Zusammensetzung der wässrigen und organischen Phasen wurden Werte für die Extraktion und Rückextraktion erzielt, die um knapp 8 % schwankten.

4.0 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Gadolinium-Lumineszenz in reinen Medien

4.1.1 Einfluß des Mediums auf die Gadoliniumlumineszenz

Im Hinblick auf die Aufgabenstellung kam es zunächst darauf an, ein wässriges System zu ermitteln, in dem eine störungsfreie Gadoliniumbestimmung mit niedriger Nachweisgrenze möglich ist.

Hierzu wurde versucht, die nur schwache Lumineszenz des hydratisierten Gadoliniums durch Verdrängung der Wassermoleküle aus der ersten Solvathülle des Ions mit Hilfe solcher komplexbildender Substanzen zu erhöhen, die für eine potentielle Gd - Abtrennung in Frage kamen. Sie mußten folgende Bedingungen erfüllen:

- Gute Wasserlöslichkeit.
- Weder Absorption noch Lumineszenz im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 350 nm, um die Gadoliniumlumineszenz weder zu absorbieren noch zu überdecken.
- Keine Energieniveaus, die mit denen des ${}^6P_{7/2}$ - Niveaus des Gadoliniums vergleichbar sind, um Energieübertragungsreaktionen auszuschließen.

Die angegebenen Kriterien wurden zwar von den meisten anorganischen Lösungen erfüllt, beschränkten aber den Kreis der verwendbaren organischen Substanzen auf wenige Säuren.

Zur Beurteilung ihrer Eignung als Lumineszenzverstärker wurde eine Vergleichslösung mit 0,01 mol Gadolinium in 1 M Perchlorsäure gewählt. Das ClO_4^- - Ion ist so voluminös, daß es das Gd^{3+} nicht solvatisieren kann. In Perchlorsäure liegt Gadolinium deshalb in hydratisierter Form vor.

Tabelle (1) zeigt die Lebensdauern τ und Intensitätsverhältnisse der untersuchten 0,01 molaren Gadoliniumlösungen in Anwesenheit von Schwefelsäure, Ameisen-

säure, α -Hydroxi-Isobuttersäure (α -HIBA), Zitronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), N - Hydroxi- ethylethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Diehtylentriaminpentaessigsäure (DTPA), und Carbonatlösung im Vergleich zu einer Gadoliniumlösung gleicher Molarität in Perchlorsäure. Die Messungen erfolgten am LS-5 - Fluorimeter der Firma Perkin & Elmer, an dem die Anregungs- und Emissionswellenlängen in nm - Schritten einstellbar waren.

Komplexbildner	Komplex $\frac{\text{Komplex}}{\text{Gd}^{3+}}$	pH	λ (ex) [nm]	λ (em) [nm]	τ [ms]	$\frac{I(\text{Komplex})}{I(\text{HClO}_4)}$
HClO ₄	1000	0,0	273	312	1,07	1,0
H ₂ SO ₄	900	0,0	273	312	3,20	1,1
Acetat	100	5,4	273	312	1,46	1,3
α -HIBA	10	5,2	273	312	0,98	1,3
Citrat	100	5,2	273	312	6,02	1,9
EDTA	20	5,6	274	313	6,18	1,8
NTA	20	5,6	274	313	6,50	2,0
HEDTA	20	5,6	273	313	5,36	2,0
DTPA	20	5,4	274	313	5,62	2,0
CO ₃ ²⁻	1000	10,3	274	313	2,94	2,5
CO ₃ ²⁻	2000	10,8	274	313	2,63	2,5
CO ₃ ²⁻	3000	11,1	274	313	2,37	2,5

Tabelle (1): Lebensdauern τ und Intensitätsverhältnisse einiger Gd³⁺ - Komplexe im Vergleich mit Gd³⁺ in HClO₄, ermittelt mit dem Fluorimeter LS - 5 der Firma Perkin - Elmer

Absorptions- und Lumineszenzspektren des Gd³⁺ -Ions verschoben sich nach der Komplexierung in Richtung höherer Wellenlängen, die Lebensdauern der angeregten Zustände nahmen zu und die Lumineszenzintensitäten erhöhten sich.

Die Abbildung (16) zeigt die Absorptionsspektren des hydratisierten und des durch DTPA komplexierten Gadoliniums übereinander. Es wurde mit kleinstmöglichen Spaltweiten gearbeitet, um eine hohe Auflösung zu erzielen. Die Lumineszenzspektren in den Abbildungen (17) und (18) wurden mit dem Laserfluorimeter und unterschiedlich hohen Verstärkungsfaktoren aufgenommen, um auch Banden niedriger Intensität sichtbar zu machen.

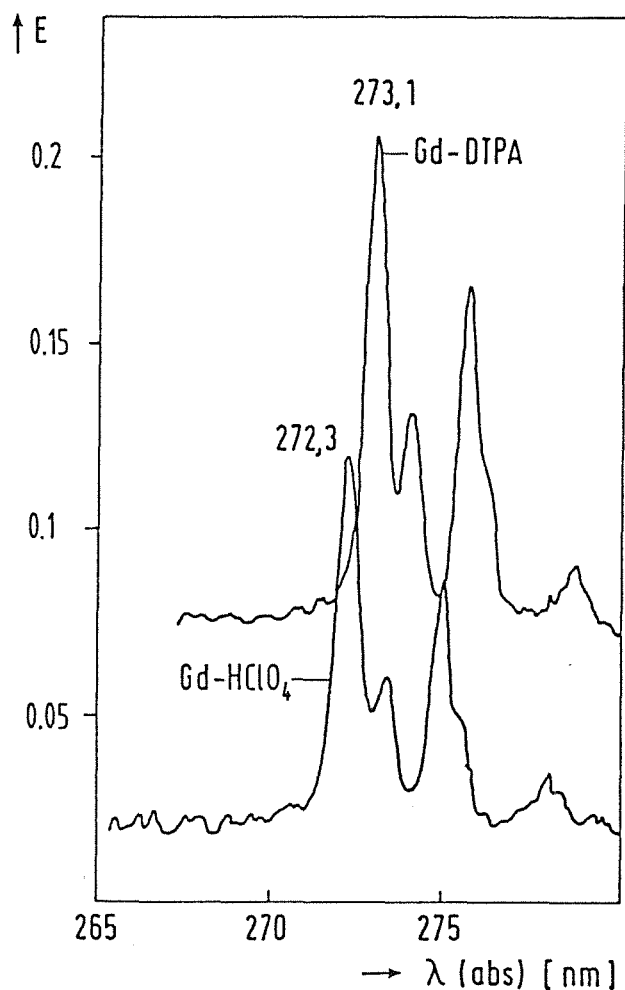


Abbildung (16): Absorptionsspektren des Gd^{3+} in Schwefelsäure und DTPA - Lösung (pH = 5,0) bei einer Spaltweite von 0,1 nm; die Spektren wurden aus Anschauungsgründen übereinander angeordnet.

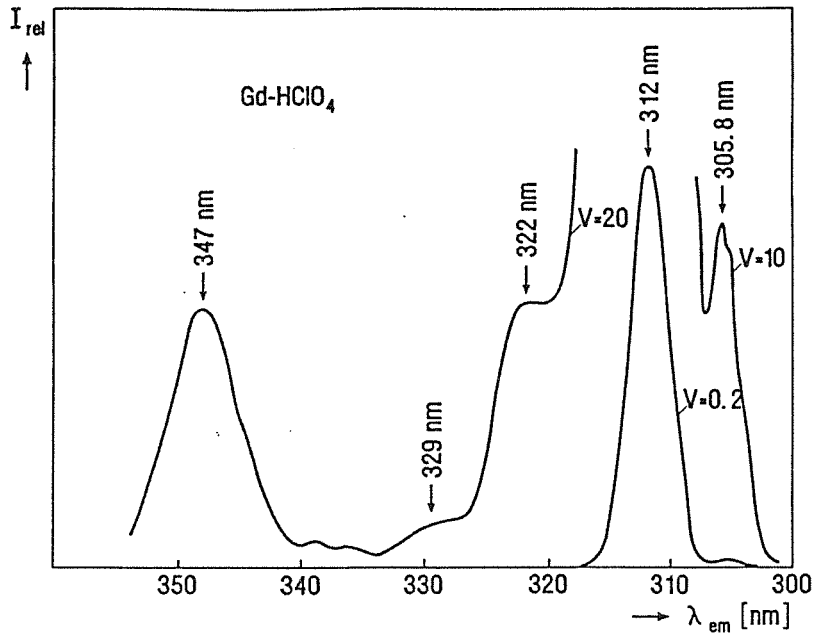


Abbildung (17): Lumineszenzspektrum des Gd^{3+} in $HClO_4$
 $\lambda (ex) = 273 \text{ nm}$,

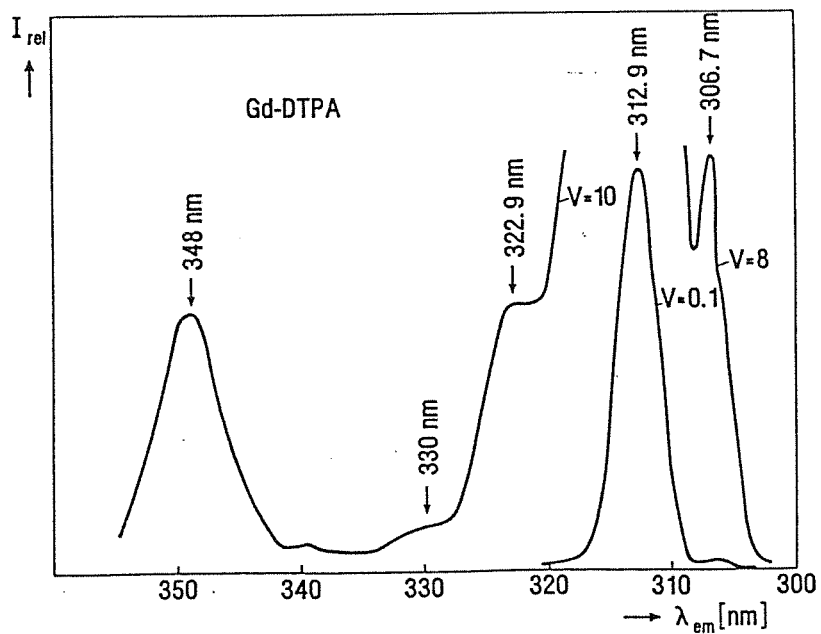


Abbildung (18): Lumineszenzspektrum des Gd^{3+} in DTPA - Lösung
 ($pH = 5,0$) $\lambda (ex) = 274 \text{ nm}$

Die Spektren des hydratisierten Gadoliniumions und der Einfluß der Komplexbildner darauf stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Die Banden konnten so folgenden Übergängen zugeordnet werden / 80,81 /:

Absorption		Lumineszenz	
λ [nm]	Übergang	λ [nm]	Übergang
272,4	$8S_{7/2} \rightarrow 6I_{15/2}$	312,0	$6P_{7/2} \rightarrow 8S_{7/2}$
275,1	$8S_{7/2} \rightarrow 6I_{11/2}$	305,8	$6P_{5/2} \rightarrow 8S_{7/2}$
273,5	$8S_{7/2} \rightarrow 6I_{13/2}$	329,0	$6P_{7/2} \rightarrow H_2O_{stretch}$
275,8	$8S_{7/2} \rightarrow 6I_{17/2}$	347,0	$6P_{7/2} \rightarrow H_2O_{bend}$
278,3	$8S_{7/2} \rightarrow 6I_{19/2}$		

Alle untersuchten Lösungen zeigten eine leichte Verschiebung der Spektren gegenüber denen des hydratisierten Gadoliniums. Der größte Unterschied konnte in Gd-DTPA-Lösungen beobachtet werden; hier wird die Hauptlumineszenzbande um 0,9 nm verschoben.

Die leichte Rotverschiebung ist auf die Wechselwirkungen der Liganden mit den 4f - Orbitalen des Gadoliniums zurückzuführen. Sie ist erwartungsgemäß nur gering, da die 4f - Orbitale der Seltenen Erden durch die gefüllten 5p und 6s - Orbitale stark abgeschirmt werden / 82 /.

Die geringfügige Intensitätserhöhung der Lumineszenz nach dem Komplexieren ist auf die Verdrängung der lumineszenzlöschenden Wassermoleküle durch stabile Liganden mit energetisch tieferliegenden Energieniveaus zurückzuführen. Die bei anderen Lanthanoiden weit höhere Lumineszenzerhöhung nach dem Komplexieren durch organische Liganden ist im Falle des Gadoliniums nicht erreichbar, da das Lumineszenzniveau des Gd^{3+} aufgrund seiner halbgefüllten 4f - Schale energetisch hoch liegt.

Der geringe Einfluß der Liganden auf die Aufspaltung der Energieniveaus ist zusätzlich daran zu erkennen, daß sich die Form der Spektren vor und nach dem Komplexieren nicht änderten. In allen Fällen blieb die Bande bei 312 nm die

intensivste und die einzig geeignete für eine quantitative Analyse / 83,84,85,86 /. Die beobachteten Intensitätserhöhungen in den Komplexen lagen um den Faktor 2. Dabei ist insbesondere im Fall des Einsatzes organischer Säuren die Abhängigkeit der erzielten Intensitäten von der Komplexbildnerkonzentration, der Acidität und der Temperatur der Lösung zu berücksichtigen.

Die nachfolgenden Untersuchungen dienten zur Ermittlung der für jeden Komplexbildner optimalen Analysenbedingungen.

4.1.1.1 Einfluß der Acidität

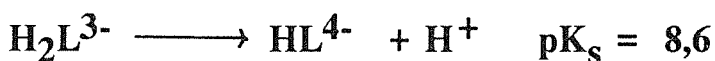
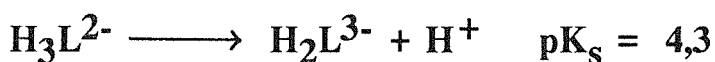
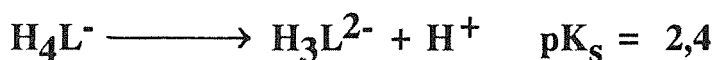
Die schwachen organischen Säuren dissoziieren erst bei erhöhtem pH genügend stark, um Gadolinium wirksam komplexieren zu können. Zur Auswahl optimaler Bedingungen mußte deshalb der Einfluß der Acidität auf die Lumineszenz untersucht werden, wobei die pH - Einstellung durch Zugabe von NaOH zu Lösungen mit konstanter Komplexbildnerkonzentration erfolgte.

Die Abbildungen (19) bis (22) zeigen die Abhängigkeiten der Lumineszenzintensität und der Lebensdauer von der Wasserstoffionenkonzentration in DTPA als Vertreter der organischen Säuren und im Vergleich dazu in Schwefelsäure.

a) Gd-DTPA-Komplex

Das Verhalten des DTPA in der Lösung ist stark von der Acidität abhängig.

DTPA ist eine fünfbasige Säure mit folgenden pK_s-Werten / 87 /:



Wie die Abbildungen (19) und (20) zeigen, liegt schon ab $\text{pH} = 1$, neben viel undissoziiertem DTPA, H_4L^- und H_3L^{2-} vor.

Sie komplexieren das Gadolinium teilweise und erhöhen die Lumineszenz. Bis zu $\text{pH} = 4$ steigt der Anteil der H_3L^{2-} - Spezies, während bei genau $\text{pH} = 4$ undissoziiertes und einfach dissoziiertes DTPA weitgehend verschwunden sind. Intensität und Lebensdauer bleiben konstant.

Die von Elbanowski / 88,89 / publizierten Lumineszenzintensitätskurven als Funktion des pHs der Lösung bei Verwendung der gleichen organischen Säuren wurden ohne Lebensdauermessungen zu einem festgelegten Zeitpunkt nach dem Anregungspuls ermittelt. Da die Lumineszenzintensität nicht für unterschiedliche Lebensdauern korrigiert werden konnten, zeigen seine Lumineszenzintensitätskurven denselben Verlauf wie die in dieser Arbeit ermittelten Lebensdauerkurven.

Alle untersuchten organischen Säuren verhielten sich ähnlich; je nach pKs-Werten bilden sich die lumineszierenden Komplexe bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen.

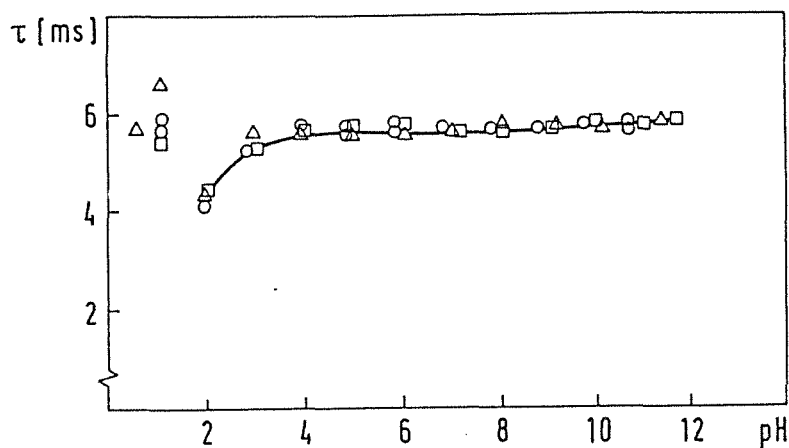


Abbildung (19): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzlebensdauer τ vom pH - Wert einer 0,005 M DTPA - Lösung, $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,001 \text{ M}$,
 $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$; (s = Spaltweiten)

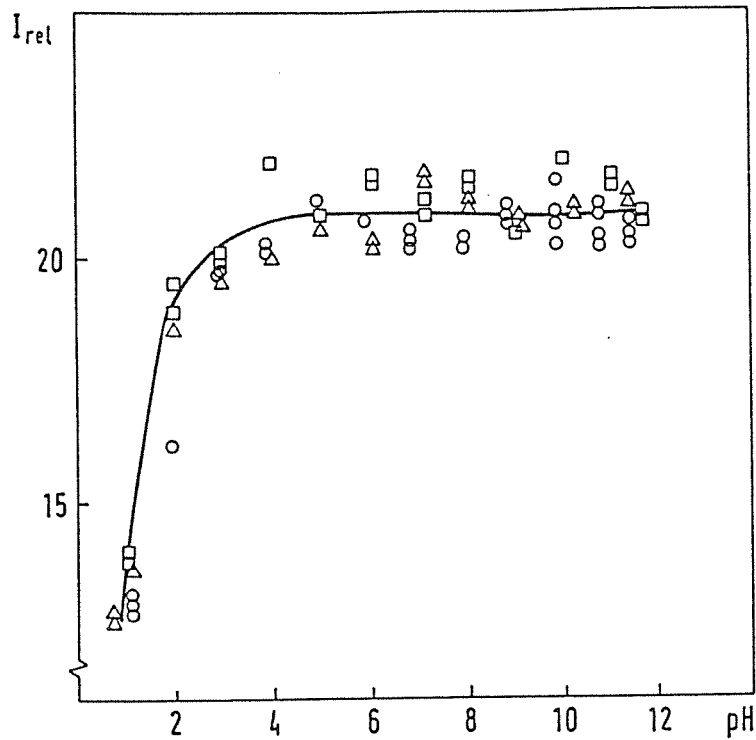


Abbildung (20): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzintensität I_{rel} zum Zeitpunkt des Anregungspulses vom pH - Wert der 0,005 M DTPA - Lösung; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,001 \text{ M}$, $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$; $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$; ($s = \text{Spaltweiten}$)

b) Gd-Sulfatokomplex

Wie erwartet, ist die Intensität der Gadoliniumlumineszenz in einer Schwefelsäurelösung bis zur einsetzenden Hydrolyse vom pH unabhängig, wie die Abbildungen (21) und (22) zeigen.

Die Lebensdauer nimmt dagegen mit fallender Acidität ab. Das dürfte auf die Zunahme der lumineszenzlöschenden OH^- - Ionen zurückzuführen sein. Die Reproduzierbarkeit der Lebensdauern ist bei niedrigem pH unzureichend, ab $\text{pH} = 2$ dagegen mit 4 % zufriedenstellend.

Der Grund für die starken Schwankungen ist die hohe Abhängigkeit der Lebensdauerermessungen von Verunreinigungen der Lösungen. Diese fällt mit zunehmender Lebensdauer verstärkt ins Gewicht, so daß bei diesen Bedingungen Schwankungen um 15 bis 20 % auftraten.

Alle anderen untersuchten anorganischen Säuren verhielten sich analog. Offensichtlich erfolgt von Anfang an eine Komplexierung durch die anorganischen Ionen, sie reicht aber nicht aus, um den bei pH - Erhöhung entstehenden OH⁻-Ionen den Zugang zur ersten Solvatsphäre des Gadoliniums zu versperren.

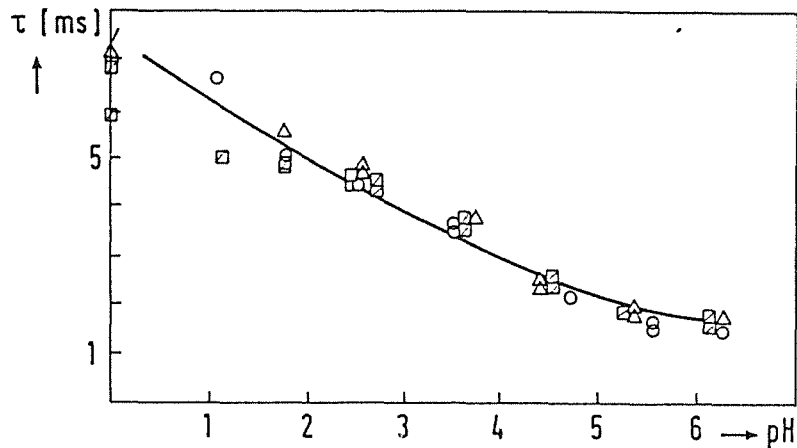


Abbildung (21): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzlebensdauer τ vom pH - Wert einer 4 M H₂SO₄ - Lösung; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

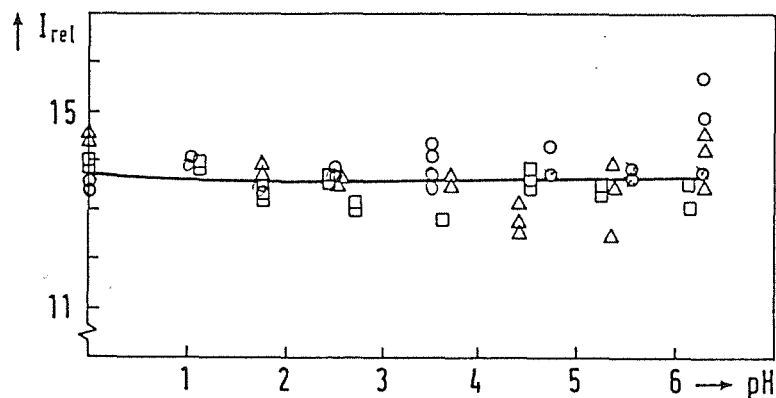


Abbildung (22): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzintensität I_{rel} zum Zeitpunkt des Anregungspulses vom pH - Wert einer 4 M H₂SO₄ - Lösung;
 $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$, $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

4.1.1.2 Einfluß der Komplexbildnerkonzentration

Nicht nur die Dissoziation der Säuren, sondern auch das Verhältnis Gd/ Komplexbildner bei optimaler Dissoziation ist für die Gadoliniumlumineszenz von Bedeutung.

Die Abbildungen (23) bis (26) zeigen die Intensitäten und Lebensdauern des Gd-Sulfat- und des Gd-DTPA-Komplexes wieder stellvertretend für die anorganischen und organischen Säuren.

a) Gd-DTPA-Komplex

Die Variation der Komplexbildnerkonzentration war aufgrund der verminderten Löslichkeit von DTPA in Wasser von pH = 5 nur zwischen 0,01 und 0,1 Molen DTPA möglich.

Lebensdauer und Lumineszenzintensität stiegen mit der Konzentration des Komplexbildners bis zu einem Gd/DTPA-Verhältnis von 1/1 an. Danach blieben sie konstant.

Auch diese Werte sind mit denen von Elbanowski ermittelten Daten ohne Quenchkorrektur identisch / 90 /.

Die anderen untersuchten Säuren verhielten sich analog.

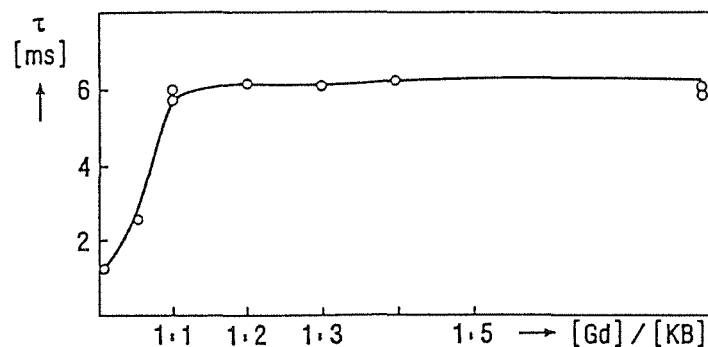


Abbildung (23): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzlebensdauer τ vom DTPA - Gehalt der Lösung, (pH = 5,0); $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$,
 $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$, (s = Spaltweiten)

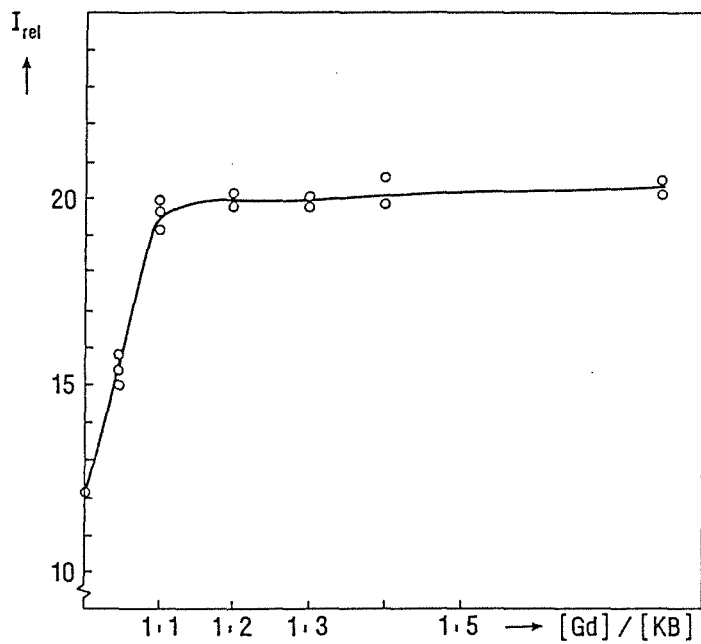


Abbildung (24): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzintensität I_{rel} vom DTPA - Gehalt der Lösung (pH = 5,0); $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$,
 $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$, (s = Spaltweiten)

b) Gd-Sulfatkomplex

Wie die Abbildungen (25) und (26) zeigen, waren Lebensdauer und Intensität der Lumineszenz im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 M H_2SO_4 entsprechend einem Verhältnis von Gd/ Komplexbildner = 1/10 bis 1/500 konstant.

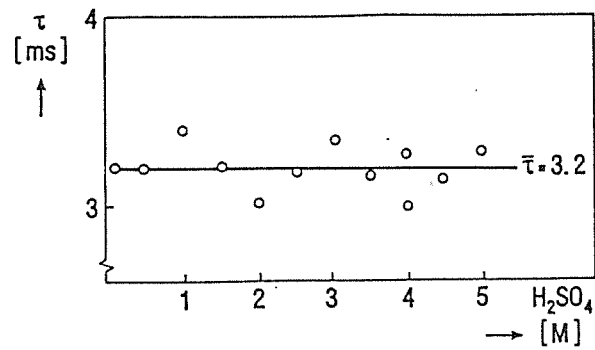


Abbildung (25): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzlebensdauer τ vom H_2SO_4 - Gehalt der Lösung; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$,
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

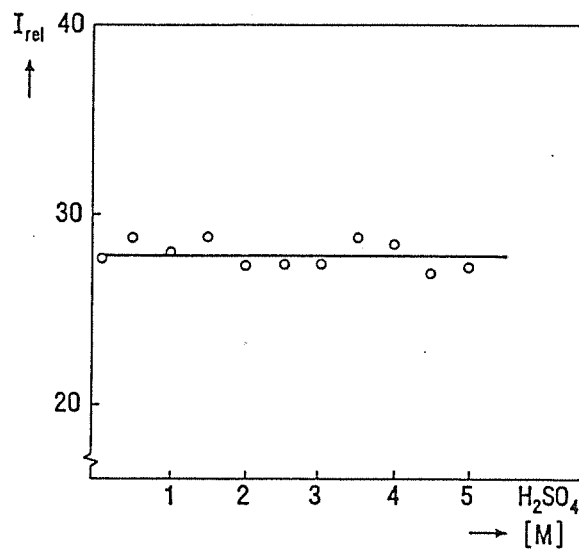


Abbildung (26): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzintensität I_{rel} vom H_2SO_4 - Gehalt der Lösung; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$,
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$;
 $s(\text{ex}) = 2.5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20 \text{ nm}$; ($s = \text{Spaltweiten}$)

Tabelle (2) zeigt zusammenfassend die für die untersuchten Komplexbildner (KB) ermittelten optimalen Detektionsbedingungen.

Tabelle (2): Optimale Detektionsbedingungen für einige Gd - Komplexe

KB	pH - Bereich	KB / Gd ³⁺	λ (ex) [nm]
DTPA	4	1	274
HEDTA	3 - 8	1	273
EDTA	4 - 8	1	274
NTA	10	1	274
Carbonat	12	ab 10	274
H ₂ SO ₄	1 - 5	0,1	273

4.1.1.3 Temperatureinfluß

Einen starken Einfluß auf die Lebensdauer der angeregten Zustände übt die Temperatur aus. Abbildung (27) zeigt die Lebensdauer der Lumineszenz in einem Gd - Sulfato- und einem Gd - HEDTA -Komplex.

Unabhängig vom Medium nahm mit der Temperatur die Lebensdauer des angeregten Zustandes linear ab.

Die Erklärung hierfür ist die bei erhöhter Temperatur größere Beweglichkeit und damit höhere Stoßwahrscheinlichkeit der Lösungsmittelmoleküle mit den angeregten Gd-Ionen und der erleichterte Austausch von Molekülen der ersten Solvathülle.

Bei optimalen Bedingungen verminderte sich in einem Gd - HEDTA - Komplex bei einer Temperaturerhöhung um 10 Grad die Lebensdauer um 10 %.

Bei Lumineszenzmessungen ist somit zu beachten, daß die Bestrahlung der Küvetten mit Licht mit der Zeit zu einer Temperaturerhöhung in der Lösung führt, so daß eine fortschreitende Abnahme der Lebensdauer zu beobachten ist. Sie kann durch Temperierung der Küvetten behoben werden.

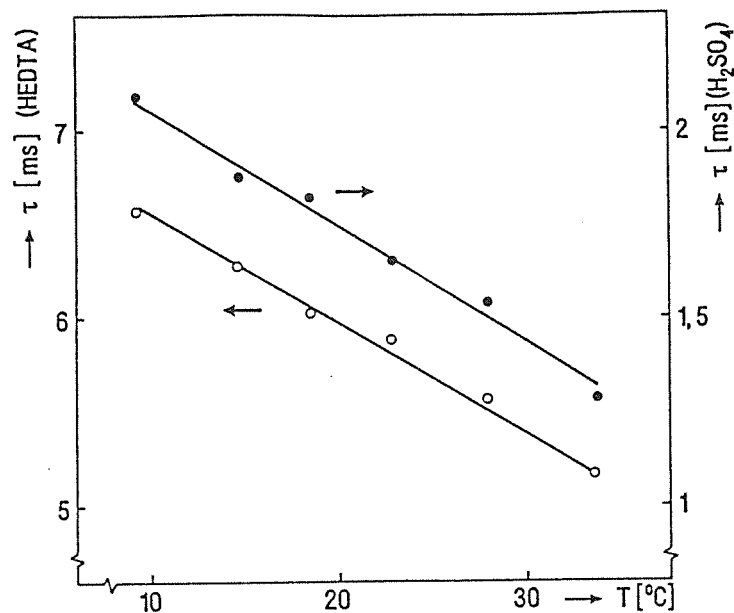


Abbildung (27): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzlebensdauer τ von der Temperatur in unterschiedlichen Medien; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,001 \text{ M}$
a) $0,005 \text{ M HEDTA}$ ($\text{pH} = 6,2$), $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$,
 $\lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$, $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$
b) $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$; ($s = \text{Spaltweiten}$)

4.1.1.4 Einfluß der Anregungsintensität auf die Gd-Nachweisempfindlichkeit

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden im Hinblick auf eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit der fluorimetrischen Gd-Bestimmung durchgeführt. Hierzu wurden vergleichende Experimente mit einer gepulsten Xenonlampe und einem gepulsten Laser als Anregungsquelle aufgenommen.

Die durch den Einsatz eines Lasers erhöhte Anregungsintensität müßte zu einer spürbaren Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit führen. Ein weiterer Vorteil der Laseranregung, insbesondere bei Ionen mit nur schmalen Anregungsbanden wie Gadolinium, liegt in seinem monochromatischen Licht. So kann eine gezieltere Anregung der gewünschten Bande erreicht werden.

Tabelle (3) zeigt die Gd-Nachweisgrenzen NG in Schwefelsäure, Carbonat und

DTPA - Lösung bei Anregung durch eine Xenonlampe im Vergleich mit einer Anregung durch Laserlicht:

Die Ermittlung der Nachweisgrenze erfolgte nach Gleichung (16).

Tabelle (3): Gd - Nachweisgrenzen (NG) in unterschiedlichen Medien bei Anregung durch Xenonlampen - und Laserlicht

Medium	NG (Xenonlampe) [ppb]	NG (Laser) [ppb]
H ₂ SO ₄	200	5
Carbonat	80	5
DTPA	100	5

Im Falle der Laseranregung wurde immer diesselbe Nachweisgrenze unabhängig vom Medium erhalten, während sie im Falle der Anregung durch eine Xenonlampe erstens um den Faktor 100 höher und zweitens vom Medium abhängig war. Dieses unterschiedliche Verhalten kann durch die verwendeten Meßanordnungen erklärt werden. Im Falle der Xenonanregung wird die Nachweisgrenze durch das elektronische Rauschen des Analysengerätes bestimmt. Im Falle der Laseranregung war ein großer Aufwand zur Unterdrückung des elektronischen Rauschens unternommen worden. Hier wird die Nachweisgrenze durch die Wasser-Ramanbande bestimmt, die bei einer Anregungswellenlänge von 273 nm mit der Gadoliniumlumineszenzbande überlappt. Bei Verringerung der Gd-Konzentration muß die Signalverstärkung erhöht werden, wobei auch die von der Gadoliniumkonzentration unabhängige Wasser-Ramanbande verstärkt wird. Erreicht die Verstärker-spannung einen kritischen Wert, wird deren Intensität so hoch, daß der Photomultiplier gesättigt wird und dabei eine so lange Totzeit erreicht, daß die zeitliche Trennung der beiden überlappenden Banden nicht mehr möglich ist. In der zur Verfügung stehenden Anordnung war das bei 5 ppb Gd der Fall.

Im Gegensatz zur Konkurrenzmethode ICP-OES, mit der Nachweisgrenzen von 14 ppb Gd in Salpetersäure erreicht werden, erlaubt die Fluorimetrie Analysen im

Durchfluß; ein erheblicher Vorteil, der vor allem bei der kontinuierlichen Überwachung von Prozeßabläufen zum Tragen kommt. Ein weiterer konzeptioneller Vorteil der Fluorimetrie ist die Möglichkeit, den apparativen und finanziellen Aufwand der gestellten Aufgabe anzupassen wie z.B. durch den Einsatz billigerer Lichtquellen und Detektionseinheiten.

4.2 Gd-Lumineszenz in prozeßrelevanten Medien

Im Hinblick auf die gestellte Aufgabe, Gadolinium in der Waschkolonne des ersten Extraktionskreislaufs zu bestimmen, mußte der Einfluß der wichtigsten begleitenden Substanzen auf die Gadoliniumlumineszenz untersucht werden. Hierzu zählen neben HNO_3 die Kernbrennstoffe Uran und Plutonium sowie die Spaltprodukte Ruthenium und Zirkonium. Ihre Anwesenheit in den wässrigen Lösungen kann folgende Effekte hervorrufen:

- Absorption von Lumineszenz- oder Anregungslicht.
- Dynamische Löschung des Lumineszenzlichts.

Die durchgeführten Versuche zeigten, daß beide Effekte in unterschiedlichem Maße auftreten. Wie aus den Spektren der Ionen in Schwefelsäure hervorgeht, absorbieren sie mit Ausnahme des Zirkoniums sowohl das Anregungs- als auch das Lumineszenzlicht.

In Tabelle (4) sind die molaren Extinktionskoeffizienten des in 4 M H_2SO_4 gelösten Gadoliniums, Rutheniums, Urans, Plutoniums, Zirkoniums und der Salpetersäure bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 273$ nm und der Lumineszenzwellenlänge $\lambda = 312$ nm aufgeführt. Die gewählte Säurekonzentration stellte sich bei den nachfolgenden Experimenten mit der Extraktionsapparatur als optimal im Hinblick auf die Gd - Rückextraktion heraus.

Ein Vergleich der Extinktionskoeffizienten zeigt, daß schon geringe Uran-, Plutonium- und Rutheniumkonzentrationen die Gadoliniumlumineszenz stark herabsetzen müßten. Ebenfalls erscheint eine Lumineszenzbeeinträchtigung bei den im Prozeß vorherrschenden höheren HNO_3 - Konzentrationen wahrscheinlich.

Tabelle (4): Molare Extinktionskoeffizienten relevanter Ionen bei den Wellenlängen $\lambda = 273 \text{ nm}$ und $\lambda = 312 \text{ nm}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Ion	$\lambda = (273 \text{ nm})$ [(l Mol)/cm]	$\lambda = (312 \text{ nm})$ [(l Mol)/cm]
UO_2^{2+}	1141,0	191,0
Ru^{3+}	4362,0	1176,0
Zr^{3+}	0,5	0,3
NO_3^-	4,3	4,3
Pu^{4+}	3590,0	1800,0
Gd^{3+}	27,0	-

Diese Annahmen wurden in detaillierten Untersuchungen bestätigt, bei denen steigende Konzentrationen der jeweiligen Ionen einer Gadoliniumlösung konstanten Gehaltes zugesetzt und Lebensdauer und Lumineszenzintensitäten gemessen wurden. In den Abbildungen (28) bis (35) ist die Abhängigkeit der Lumineszenz von der Konzentration der jeweiligen Ionen dargestellt. Ein dabei zu berücksichtigender Aspekt war die Übertragbarkeit der Meßmethodik auf Bedingungen, wie sie bei Durchflußmessungen vorliegen. Hierzu mußten die einzuhaltenden Zeiten zwischen Anregung und Lumineszenzmessungen so gewählt werden, daß die organische Fluoreszenz gerade abgeklungen war. Als optimal erwies sich eine Verzögerung von 0.03 ms. Tabelle (5) zeigt die jeweiligen Störionenkonzentrationen, die unter diesen Bedingungen zu einer Halbierung der Gadoliniumlumineszenz führen.

Tabelle (5): Störionenkonzentrationen, die zur Halbierung der Gd - Lumineszenzintensität führen:

NO_3^- :	2800 ppm
UO_2^{2+} :	225 ppm
Zr^{4+} :	g - Mengen
Ru^{3+} :	250 ppm
Pu^{4+} :	11 ppm

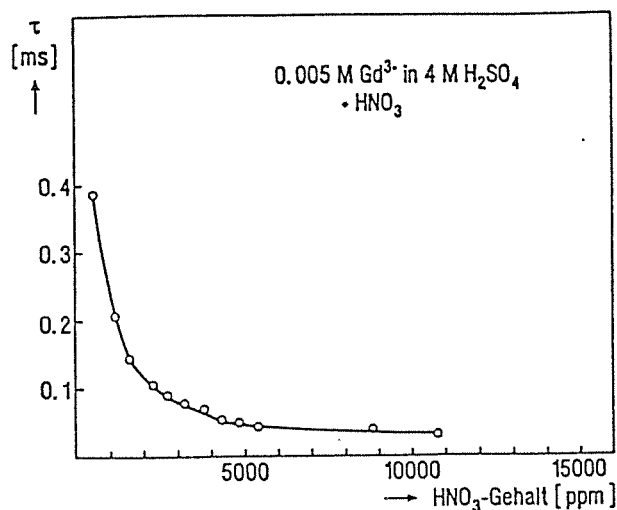


Abbildung (28): Einfluß der zugesetzten HNO₃ - Menge auf die Gd - Lumineszenzlebensdauer τ ; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$;
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$;
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

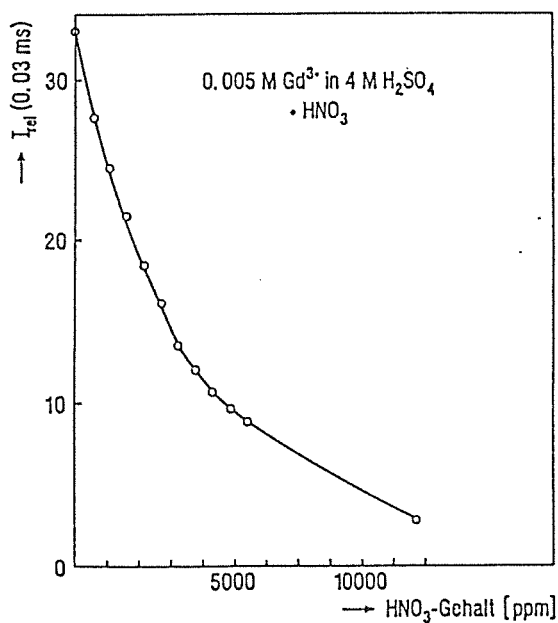


Abbildung (29): Einfluß der zugesetzten HNO₃ - Menge auf die Gd - Lumineszenzintensität I_{rel} 0,03 ms nach dem Anregungspuls;
 $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$;
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

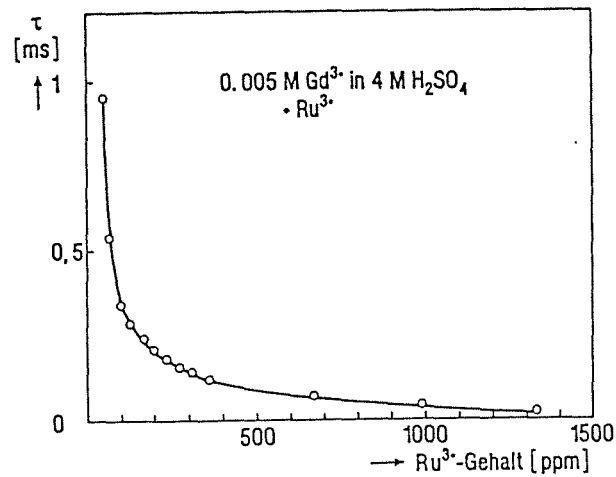


Abbildung (30): Einfluß der zugesetzten Ru^{3+} - Menge auf die Gd - Lumineszenzlebensdauer τ ; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$;
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$;
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

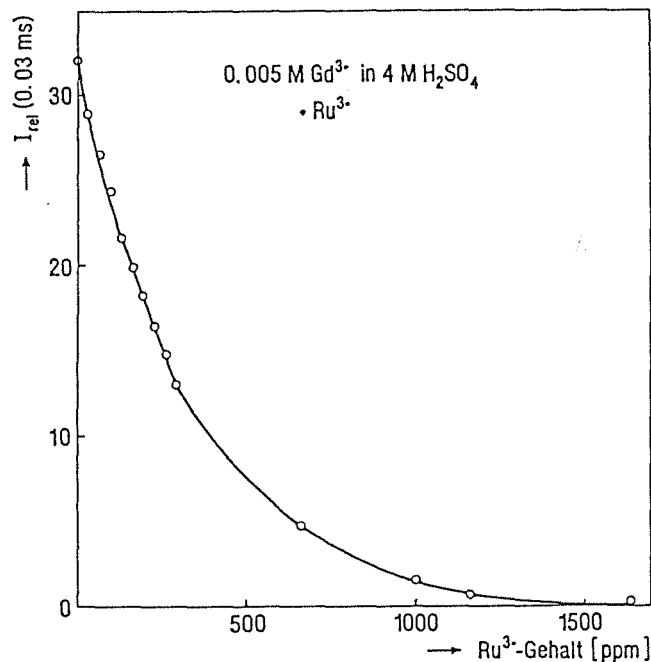


Abbildung (31): Einfluß der zugesetzten Ru^{3+} - Menge auf die Gd - Lumineszenzintensität I_{rel} 0,03 ms nach dem Anregungspuls;
 $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$;
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

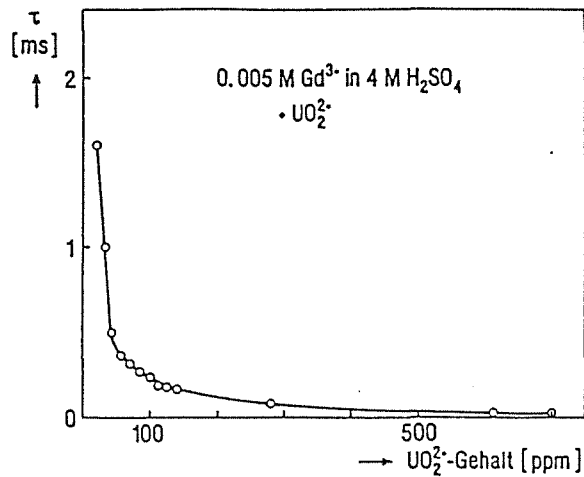


Abbildung (32): Einfluß der zugesetzten UO_2^{2+} - Menge auf die Gd - Lumineszenzlebensdauer τ ; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$;
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$;
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$; $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

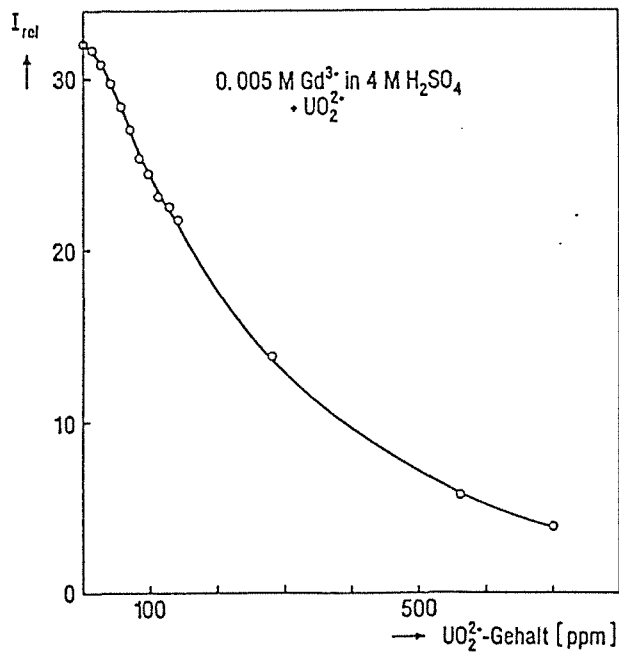


Abbildung (33): Einfluß der zugesetzten UO_2^{2+} - Menge auf die Gd - Lumineszenzintensität I_{rel} 0,03 ms nach dem Anregungspuls;
 $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$;
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$;
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

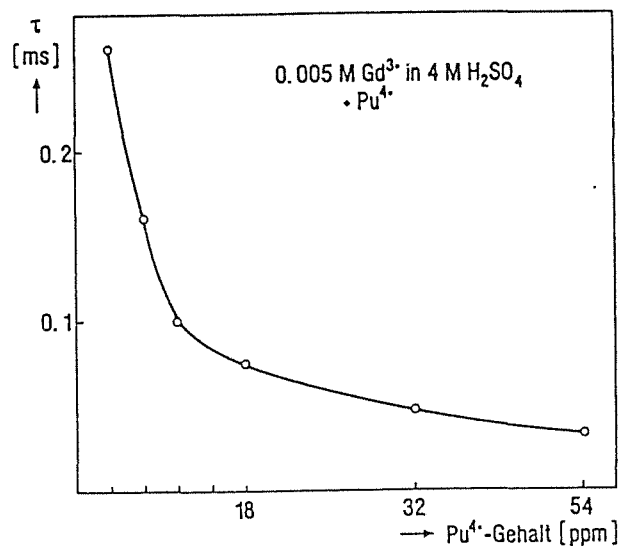


Abbildung (34): Einfluß der zugesetzten Pu⁴⁺ - Menge auf die Gd - Lumineszenzlebensdauer τ ; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$;
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$;
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

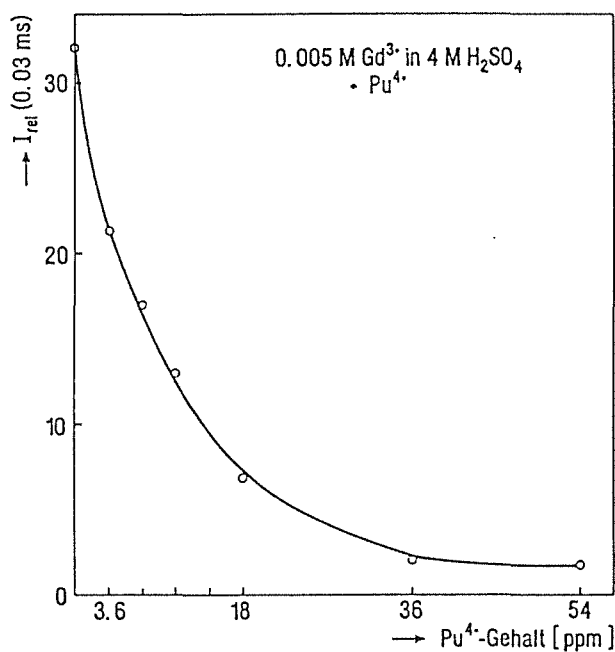


Abbildung (35): Einfluß der zugesetzten Pu⁴⁺ - Menge auf die Gd - Lumineszenzintensität I_{rel} 0,03 ms nach dem Anregungspuls;
 $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$;
 $k(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $k(\text{em}) = 312 \text{ nm}$;
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$, ($s = \text{Spaltweiten}$)

Nicht in allen Fällen ist die Intensitätssenkung ausschließlich auf die Absorption des entstehenden Lumineszenzlichtes zurückzuführen, sondern zum Teil auch auf die unterschiedliche Lumineszenzlöschwirkung der einzelnen Ionen. Das zeigt sich besonders beim Vergleich der Uran - und Rutheniumkurven. Nach Tabelle (4) sollte Ruthenium, das bei 312 nm einen wesentlich höheren Extinktionskoeffizienten besitzt als Uran, die Lumineszenz stärker beeinflussen. Tatsächlich wird eine Halbierung der Gadoliniumlumineszenz bei ungefähr gleichen Konzentrationen beobachtet. Der Grund hierfür liegt in der sehr steilen Abnahme der Lebensdauer im Falle des Urans, die bei der verwendeten Meßmethodik ohne Quenchkorrektur zu einer schnellen Intensitätsabnahme führt, wie in Kapitel 3.5.2 erläutert wurde.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Anwesenheit kleiner Mengen Nitrat, Uran, Plutonium und Ruthenium eine direkte fluorimetrische Gadoliniumbestimmung nicht möglich ist.

In der Waschkolonne des ersten Extraktionszyklus, in denen Uran, Plutonium und Nitrat in mg- bis g - Mengen vorhanden sind, muß der Bestimmung deshalb eine Gadoliniumabtrennung vorausgehen, die das Gadolinium zusätzlich dynamisch in ein für die Fluorimetrie günstiges Medium überführt, da an eine kontinuierliche Messung gedacht ist.

4.3 Statische Versuche zur Extraktion und Rückextraktion

Die Gadoliniumabtrennung von allen Begleitsubstanzen, die eine fluorimetrische Gd - Analyse stören, muß, um ein Höchstmaß an Analysenempfindlichkeit zu erreichen, möglichst vollständig und selektiv sein.

Eine Methode, die sich insbesondere im Hinblick auf eine kontinuierliche Betriebsweise anbot war die Extraktion.

Bei der Untersuchung der in Frage kommenden Extraktionsmittel erwies sich HDEHP als die für diese Aufgabe vorteilhafteste Verbindung. Die Untersuchung seiner Extraktionseigenschaften erfolgte für eine Reihe von Seltenen Erden, für die Kernbrennstoffe Uran und Plutonium, für Americium als Vertreter der Actinoiden sowie für Zirkonium und Ruthenium als Vertreter der Spaltprodukte. Im Hinblick auf die zum Teil hohen Spaltausbeuten der Lanthanoide wurden die Elemente Cer und Europium als leichteres bzw. schwereres Nuklid stellvertretend

für die gesamte Reihe ausgewählt.

Mit den genannten Ionen wurden statische Versuche durchgeführt, um den Einfluß der Säurekonzentration, des Verdünners und der Temperatur auf die Extraktion mit HDEHP zu ermitteln. In anschließenden Experimenten wurden die optimalen Rückextraktionsbedingungen sowie der Einfluß der oben aufgeführten Parameter untersucht.

4.3.1. Einfluß der HNO_3 - Konzentration auf die Extraktion

Ein wichtiges Kriterium für die Eignung des Extraktionsreagenzes stellt die Breite des Aciditätsbereiches dar, in dem noch eine ausreichende Aufnahme des Gadoliniums möglich ist.

Abbildung (36) zeigt den Logarithmus der Verteilungskoeffizienten der Seltenen Erden und des Americiums in einer Mischung aus 50 Vol% HDEHP in Kerosin als Funktion der Salpetersäurekonzentration der wässrigen Lösung.

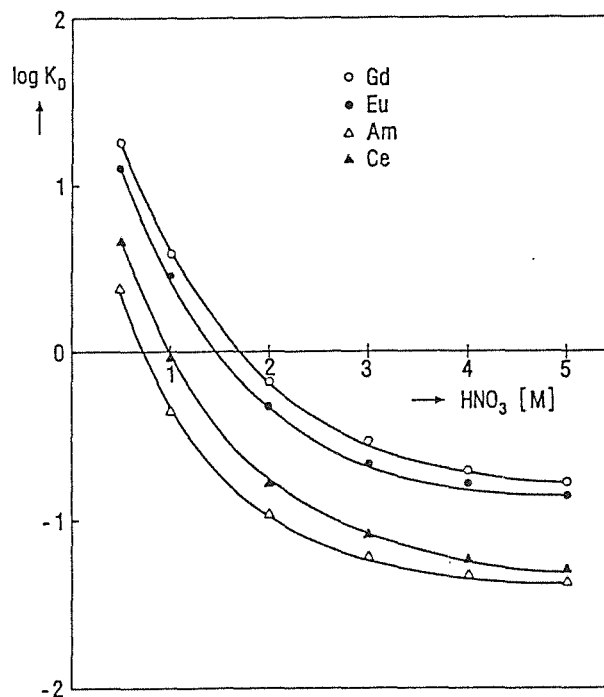


Abbildung (36): Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Eu, Ce und Am bei Extraktion mit 50 Vol% HDEHP in Kerosin als Funktion der HNO_3 - Konzentration der wässrigen Lösung; Kontaktzeit : 10 Minuten

Mit zunehmender HNO_3 - Konzentration nimmt die Extraktion generell ab. Uran, Plutonium und Zirkonium werden im gesamten untersuchten HNO_3 - Bereich vollständig aufgenommen, Ruthenium wird dagegen nicht extrahiert.

Die Betrachtung der in Abbildung (37) dargestellten Trennfaktoren α zeigt, daß diese innerhalb der Seltenen Erden bei dieser Extraktionsmittelzusammensetzung von der Salpetersäurekonzentration unabhängig sind, wogegen die des Gd - Am - Paares ein deutliches Maximum bei 1 M HNO_3 aufweisen. Eine Trennung des Gadoliniums von Americium ist durch eine mehrstufige Extraktion realisierbar, während die Auftrennung der Seltenen Erden unter diesen Bedingungen nicht möglich ist.

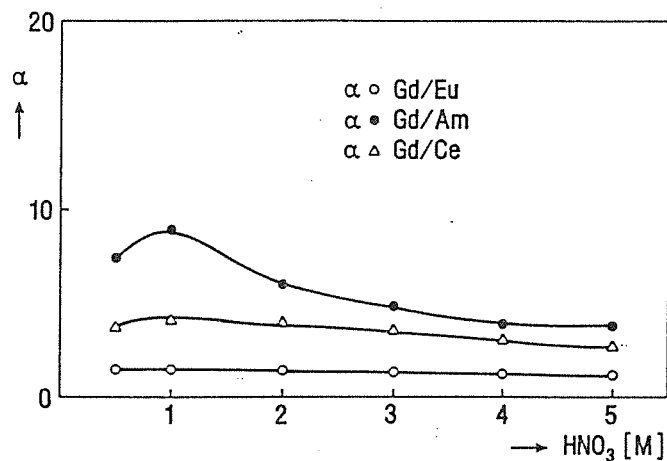


Abbildung (37): Trennfaktoren der Paare Gd / Am, Gd / Ce und Gd / Eu für die Extraktion mit 50 Vol% HDEHP gelöst in Kerosin als Funktion der HNO_3 - Konzentration

4.3.2 Einfluß der H_2SO_4 - Konzentration auf die Rückextraktion

Die Dekontamination des Gadoliniums von Ruthenium und Salpetersäure ist über den gesamten untersuchten HNO_3 - Bereich vollständig und unterstreicht die Leistungsfähigkeit von HDEHP bei diesem Trennschritt.

Die Eignung des Extraktionsmittels für die gestellte Aufgabe setzt eine leichte Rückextrahierbarkeit der in die organische Phase aufgenommenen Ionen voraus. Zur Untersuchung der Rückextraktion wurden sowohl die organischen Säuren NTA, HEDTA, DTPA als auch die anorganischen Reagenzien HCl , H_2SO_4 und Carbonat auf ihre Wirksamkeit überprüft.

Es zeigte sich, daß die organischen Säuren, die zur Entwicklung ihrer Komplexbildnereigenschaften erhöhte pH - Werte um 5 benötigen, für die Rückextraktion nicht einsetzbar waren, da sie bei Kontakt mit HDEHP zu einer sofortigen Polymerisation des Extraktionsmittels führten. Dasselbe gilt für Carbonatlösungen, während die starken Säuren HCl und H₂SO₄ gute Rückextraktionsmittel darstellten. Auf die Anwendung von HCl mußte aus Korrosionsgründen verzichtet werden. Ein weiterer Vorteil der Schwefelsäure gegenüber HCl ist ihre hohe Dichte. Sie war für die beschriebene Apparatekonzeption, bei der unter der organischen Phase die Rückextraktionslösung strömt, eine Grundvoraussetzung.

Abbildung (38) zeigt den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Rückextraktion der Seltenen Erden und des Americiums aus der HDEHP - Kerosinmischung, Abbildung (39) die daraus ermittelten Trennfaktoren.

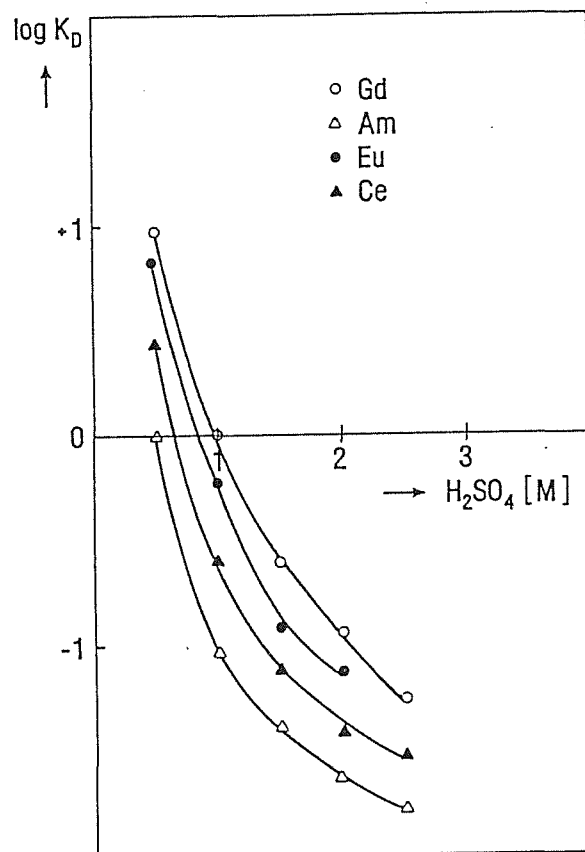


Abbildung (38): Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Eu, Ce und Am bei der Rückextraktion aus 50 Vol% HDEHP in Kerosin als Funktion der H₂SO₄ - Konzentration; Kontaktzeit: 10 Minuten

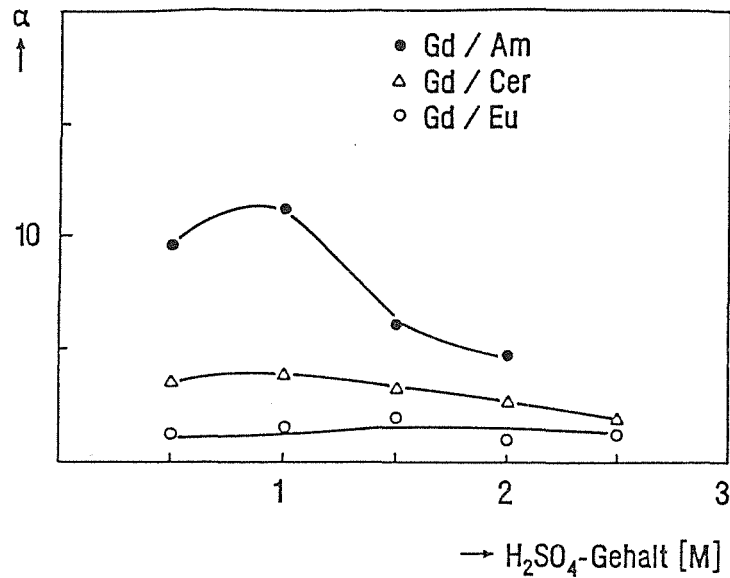


Abbildung (39): Trennfaktoren der Paare Gd / Am, Gd / Ce und Gd / Eu für die Rückextraktion aus 50 Vol% HDEHP in Kerosin als Funktion der H₂SO₄ - Konzentration

Die Rückextraktion stieg mit der Schwefelsäurekonzentration an, erkennbar an der Abnahme der Verteilungskoeffizienten, wobei die weniger extrahierbaren Ionen am besten rückextrahiert wurden. Uran, Plutonium, und Zirkonium zeigten eine so hohe Extrahierbarkeit in HDEHP, daß sie selbst durch 5 M Schwefelsäure nicht rückextrahiert werden konnten.

Die Trennung des Gadoliniums von den Störionen erfolgte somit in zwei Schritten. Während die nichtextrahierbaren Ruthenium - und Nitrationen bereits bei der Extraktion von Gadolinium getrennt wurden, erfolgte die Abtrennung der Kernbrennstoffe und des Zirkoniums dadurch, daß sie durch ihre hohe Extrahierbarkeit nicht in der Lage waren, in die wässrige Rückextraktionsphase überzutreten.

Die mit Gadolinium rückextrahierten Lanthanoidionen stören die Lumineszenz nicht, da ihre Spektren mit dem des Gadoliniums nicht überlappen; die mögliche Überlappung der Americiumlinien ist aufgrund der sehr niedrigen Konzentration zu vernachlässigen.

Nachdem sich HDEHP als das für den vorliegenden Zweck beste Extraktionsmittel herausgestellt hatte, mußte die Extraktion einer kontinuierlichen Betriebsweise angepaßt werden. Im Hinblick auf die gewählte Konzeption, die eine zwischen

zwei wässrigen Phasen schwimmende organische Extraktionslösung vorsah, mußte das Kerosin durch ein spezifisch schwereres Lösungsmittel ersetzt werden.

4.3.3 Einfluß des Verdünnens auf die Extraktion bzw Rückextraktion

Abbildung (40) zeigt die Extraktion der untersuchten Ionen in einer Mischung aus 50 Vol% HDEHP in Chloroform in Abhängigkeit von der HNO_3 - Konzentration in der wässrigen Phase; die daraus berechneten Trennfaktoren sind in Abbildung (41) dargestellt.

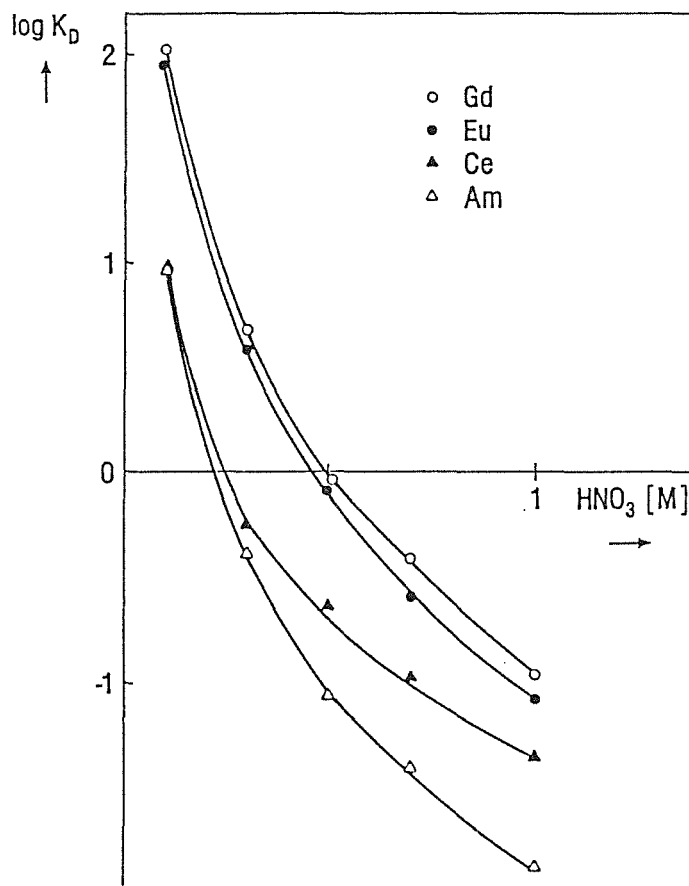


Abbildung (40): Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Eu, Ce und Am bei der Extraktion mit 50 Vol% HDEHP in CHCl_3 als Funktion der HNO_3 - Konzentration; Kontaktzeit : 10 Minuten

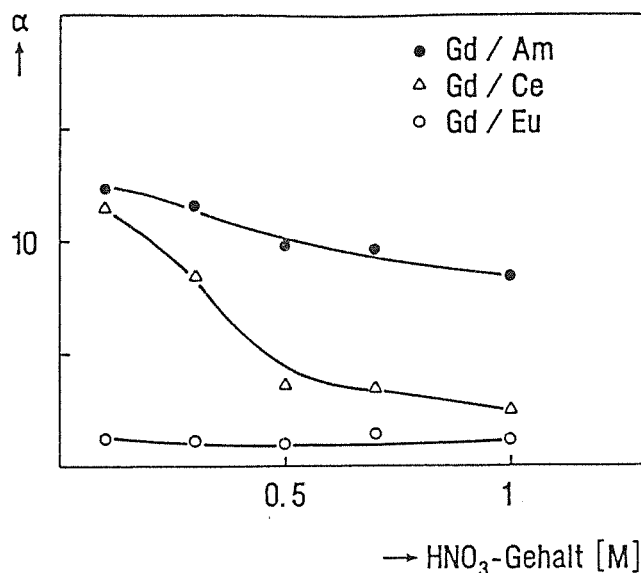


Abbildung (41): Trennfaktoren der Paare Gd / Am, Gd / Ce und Gd / Eu für die Extraktion mit 50 Vol% HDEHP in CHCl₃ als Funktion der HNO₃ - Konzentration

Als schwere organische Lösungsmittel kamen in erster Linie chlorierte Verbindungen wie Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform in Frage.

CCl₄ konnte aus Korrosionsgründen nicht eingesetzt werden / 91 /, so daß die Wahl auf Chloroform als Verdünner fiel und alle nachfolgenden Versuche mit diesem Lösungsmittel durchgeführt wurden.

Auch in mit Chloroform verdünntem Extraktionsmittel wurden weder HNO₃ noch Ruthenium extrahiert, Uran, Plutonium und Zirkonium dagegen zu 100 %. In Bezug auf die Seltenen Erden ist die gegenüber HDEHP - Kerosinmischung drastische Abnahme der Extrahierbarkeit und die Änderung der Trennfaktoren auffällig. Die Verminderung der Extraktion ist auf die Fähigkeit des Chloroforms zurückzuführen, die dimeren, über Wasserstoffbrücken verbundenen HDEHP - Moleküle zu spalten und so den Anteil gut extrahierender Moleküle zu verringern.

Auffällig ist die Änderung der Trennfaktoren für die Paare Gd - Am und Gd - Ce. Während sich die Trennfaktoren von Gd - Eu in Chloroform und Kerosin gleich verhalten, sind diese bei niedrigen HNO₃ - Konzentrationen in Chloroform weit höher als in Kerosin, gleichen sich aber bei hohen HNO₃ - Konzentrationen an die Kerosinwerte an.

In Untersuchungen, in denen die Trennfaktoren in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für die Paare Gd - Am, Gd - Ce und Gd - Eu ermittelt wurden, zeigte sich, daß hier ein kinetischer Effekt vorliegen muß. In Abbildung (42) sind die Trennfaktoren als Funktion der HNO₃ - Konzentration und der Zeit in HDEHP - CHCl₃ dargestellt.

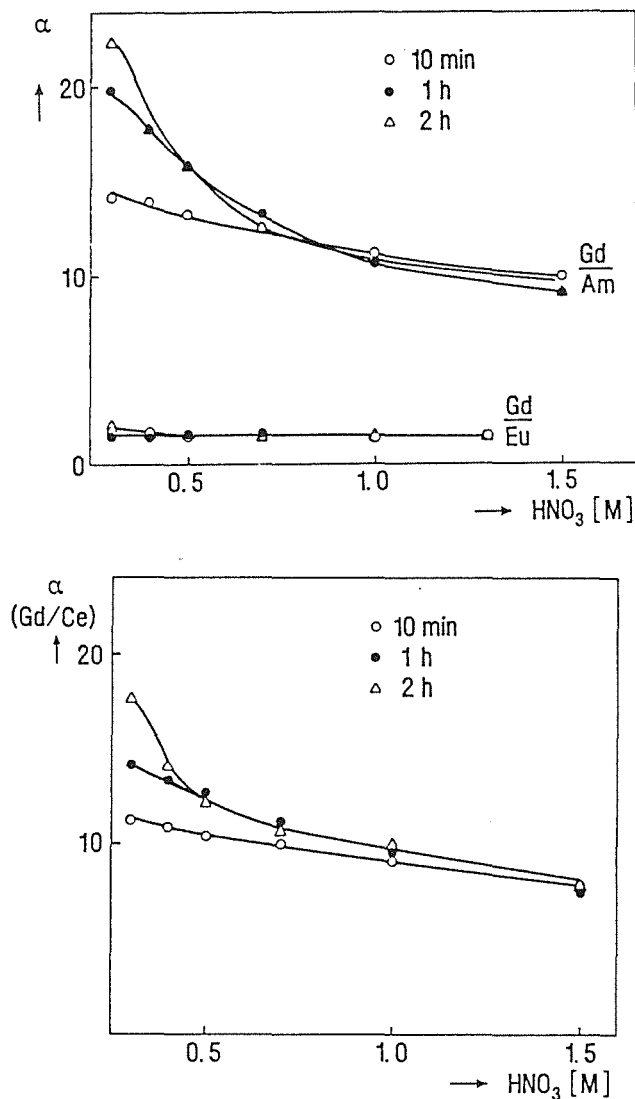


Abbildung (42): Zeitabhängigkeit der Extraktionstrennfaktoren der Paare (Gd / Am), (Gd / Ce) und (Gd / Eu) für ein Gemisch aus 63 Vol% HDEHP und 37 % CHCl₃ als Funktion der HNO₃ - Konzentration

Mit zunehmender Kontaktzeit ist eine Zunahme der Trennfaktoren für Ce und Am im niedrigen HNO₃ - Bereich festzustellen, in Lösungen ab 1 M HNO₃ ist dieser Effekt dagegen nicht wahrnehmbar.

Der Grund dürfte in der langsamen Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes des in großem Überschuß vorliegenden Gadoliniums bei niedrigen HNO_3 - Konzentrationen liegen. Die dem Gleichgewicht entsprechende höhere Gd - Aufnahme bewirkt eine Verdrängung der schlechter extrahierbaren Cer - und Americiumionen. Dazu kommt die Verringerung der effektiv zur Verfügung stehenden dimeren HDEHP - Moleküle durch die Spaltung der Wasserstoffbrücken im Extraktionsmittel, so daß der relative Gd - Überschuß in CHCl_3 größer wird als in Kerosin.

Während sich die Extraktion bei Verwendung des Chloroforms als Verdünner verringert, verbessert sich die Rückextraktion in Schwefelsäure merklich. Abbildung (43) zeigt den Logarithmus der Verteilungskoeffizienten von Gd, Eu, Ce und Am im System HDEHP - Chloroform in der organischen und H_2SO_4 verschiedener Konzentrationen in der wässrigen Phase.

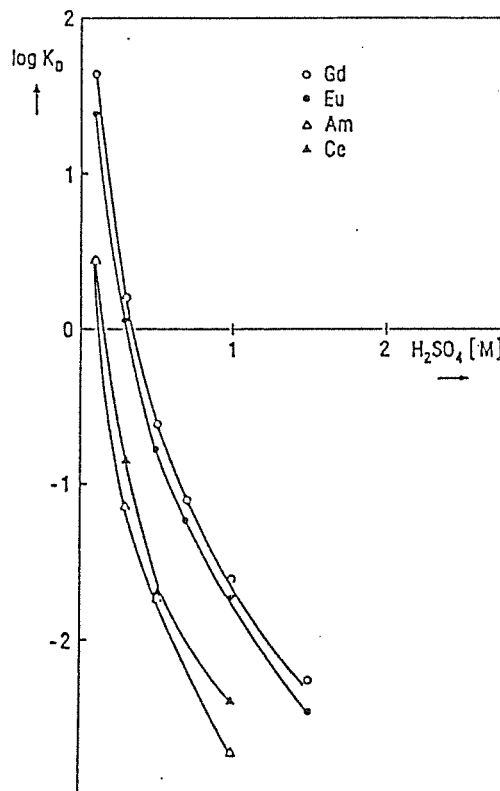


Abbildung (43): Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Eu, Ce und Am bei der Rückextraktion aus 50 Vol% HDEHP in CHCl_3 als Funktion der H_2SO_4 - Konzentration; Kontaktzeit: 10 Minuten

Bereits mit 1 M H_2SO_4 gelingt die vollständige Rückextraktion der Selten Erd-elemente und des Americiums. Dagegen reicht die durch den Chloroformzusatz verminderte Extraktionsfähigkeit immer noch aus, die Kernbrennstoffe und die Zirkoniumspezies so stark zu binden, daß diese selbst mit 4 M H_2SO_4 nicht rück-extrahiert werden.

4.3.4 Einfluß der HDEHP - Konzentration auf die Extraktion bzw. Rückextraktion

Im Hinblick auf eine optimierte Prozeßführung sollte der Einfluß verschiedener HDEHP - Gehalte auf das Aufnahme - und Desorptionsverhalten der organischen Phase untersucht werden.

Wie aus den in Abbildung (44) dargestellten logarithmierten Verteilungskoeffizienten von Gd, Eu, Ce und Am hervorgeht, nimmt die Extraktion mit steigendem HDEHP - Gehalt zu, während die vergleichbaren Rückextraktionswerte mit Schwefelsäure, in Abbildung (45) dargestellt, abnehmen.

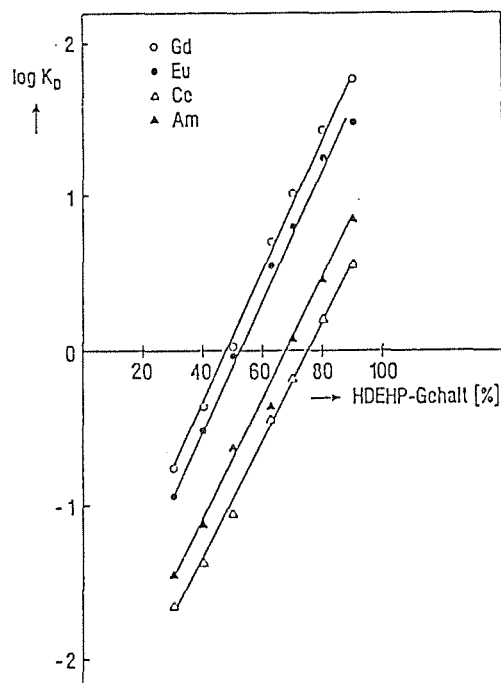


Abbildung (44): Abhängigkeit des Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Ce, Eu und Am bei Extraktion aus 0,5 M HNO_3 - Lösung vom HDEHP - Gehalt in Vol% , gelöst in CHCl_3 , Kontaktzeit: 10 Minuten

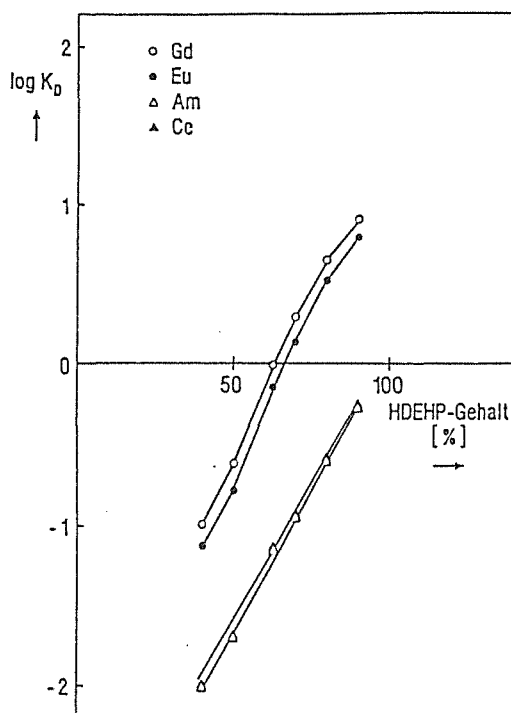


Abbildung (45): Abhängigkeit des Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Ce und Eu bei Rückextraktion mit 0,5 M H_2SO_4 vom HDEHP - Gehalt in Vol% gelöst in $CHCl_3$; Kontaktzeit : 10 Minuten

Von besonderem Interesse war die Tatsache, daß über den gesamten Bereich weder eine Aufnahme von Ruthenium in die organische Phase noch ein Eindringen der störenden U -, Pu - und Zr-Ionen in die Schwefelsäure zu beobachten war.

Die Auswahl der für die dynamischen Versuche verwendbaren HDEHP - Konzentrationen war durch die vorgesehene Apparatekonstruktion beschränkt. Die einzustellenden Dichteunterschiede zwischen den drei Phasen erlaubten nur den Einsatz des Konzentrationsbereiches zwischen 60 und 65 %. Eine Mischung aus 63 Vol% HDEHP und 37 Vol% Chloroform stellte sich als die für den vorliegenden Zweck optimale Extraktionsmittelzusammensetzung heraus. Dynamische Versuche wurden mit dieser organischen Lösung, einer auf 0.5 M eingestellten beladenen Salpetersäurelösung und 4 M H_2SO_4 als Rückextraktionslösung durchgeführt.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Extraktion, die in einem Be-

reich von 20° bis 50° C durchgeführt wurde, ergab, wie Abbildung (46) zeigt, keine spürbaren Änderungen der Verteilungskoeffizienten. So wurde dieser Aspekt bei der Auswahl der praktikabelsten Bedingungen für die kontinuierliche Extraktion und Rückextraktion nicht berücksichtigt.

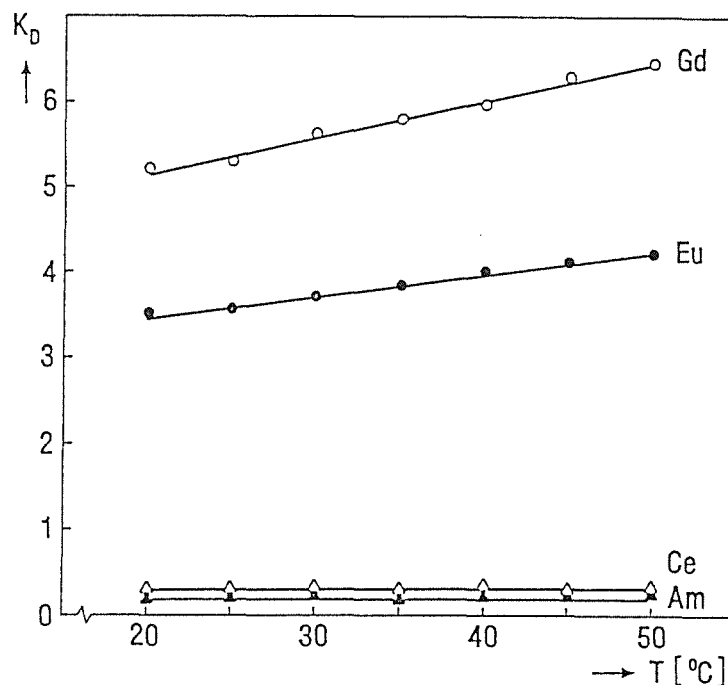


Abbildung (46): Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Eu, Ce und Am bei Extraktion aus 0,5 M HNO_3 mit 63 Vol% HDEHP in $CHCl_3$; Kontaktzeit: 10 Minuten

Die Untersuchungen zeigen, daß ein HDEHP - Chloroformgemisch für eine Gadoliniumabbtrennung aus salpetersaurem Medium hervorragend geeignet ist. Die Störionen Nitrat und Ruthenium werden nicht extrahiert, die Kernbrennstoffe Uran und Plutonium und das Spaltprodukt Zirkonium dagegen so stark, daß sie bei den gewählten Bedingungen nicht rückextrahiert werden können, während das Ausmaß der Extraktion bzw. Rückextraktion des Gadoliniums durch die Variation der Salpetersäure -, Schwefelsäure- und HDEHP - Konzentration sowie durch die

Auswahl des Verdünners gesteuert werden kann.

4.4 Statische Experimente zur Optimierung des Extraktionsapparates

Mit in Chloroform gelöstem HDEHP war ein Extraktionsmittel gefunden worden, das die geforderten Eigenschaften wie hohe Gd - Extraktion und leichte Rückextraktion sowie vollständige Abtrennung des Gadoliniums von den Störionen aufwies. Als nächstes wurden Versuche aufgenommen, die die Möglichkeit einer schnellen Gd - Extraktion bei gleichzeitiger Rückextraktion demonstrieren sollten.

Der hierfür entwickelte Apparat erlaubte den schnellen Übergang des Gadoliniums von der wässrigen Aufgabelösung in die Rückextraktionsphase über eine mit Extraktionsmittel getränkte poröse und hydrophobe Matte, bei der folgende Kriterien erfüllt waren:

- Hohe Aufnahmefähigkeit für das Extraktionsmittel und somit die Bildung einer für die Tröpfchen der jeweiligen wässrigen Phase undurchlässigen Trennschicht
- Ausreichende Permeabilität für die organische Phase bei gleichzeitiger Unempfindlichkeit gegen Druckschwankungen, so daß Gadolinium möglichst rasch in den Rückextraktionsraum gelangen kann, die beiden wässrigen Ströme aber unabhängig voneinander dosiert werden können
- Mechanische Stabilität zur Vermeidung von Rissen bei hochdrehender Rührerwelle

Die verwendeten Matten und ihre jeweilige Porosität und Dicke sind in Tabelle (6) zusammengestellt.

Ihre Eigenschaften wurden in statischen Experimenten ohne strömende wässrige Phasen in der in Kapitel 3.8 beschriebenen Extraktionsapparatur untersucht und

die geeignetsten Matten unter den für sie ermittelten optimalen Bedingungen in dynamischen Versuchen eingesetzt.

Tabelle (6): Verwendetes Plattenmaterial der Firma Reichelt - Chemie:

Mattennummer	Porengröße P [μm]	Dicke d_{Theo} [mm]	Dicke d_{Exp} [mm]
1	70	1,6	1,6
2	70	3,2	3,6
3	250	1,6	1,5
4	120	3,2	2,9
5	250	3,2	3,2

4.4.1 Durchlässigkeit der Matten

Ein wichtiges Kriterium zur Realisierung der angestrebten Zielsetzung erschien die Auswahl einer Matte hoher Durchlässigkeit für die organische Phase zu sein, in der Annahme, dadurch entsprechend hohe Rückextraktionsausbeuten erzielen zu können.

Tabelle (7) zeigt die mit der in Kapitel 3.9 beschriebenen Apparatur ermittelten Zeiten , die von der organischen Phase zum Durchströmen der untersuchten Matte benötigt wurden. Diese Zeit wurde als Maß für die Durchlässigkeit betrachtet.

Sie wurde offensichtlich durch die zwei Parameter Porosität und Dicke bestimmt. Da die Matten unterschiedliche Dicken aufwiesen, konnte zwischen Porosität, Dicke und Durchlässigkeit keine Korrelation hergestellt werden.

Es gelang aber, eine Durchlässigkeitsreihe zu erstellen und die im nachfolgenden für unterschiedliche Matten ermittelten Rückextraktionseigenschaften mit dieser Durchlässigkeitsreihe in Einklang zu bringen.

Extraktion und Rückextraktion waren von der Rührgeschwindigkeit und der Verweilzeit im Apparat abhängig. Sie wurden in nachfolgenden Experimenten untersucht.

Tabelle (7): Durchlaufzeit t_{Exp} von 63 Vol% HDEHP in $CHCl_3$ durch die verwendeten Matten

Matte	Porosität [μm]	Mattendicke [mm]	Durchlaufzeit t_{Exp} [s]
1	70	1.6	4.2 + 11.0 %
3	250	1.7	10.8 + 9.5 %
4	120	2.9	14.6 + 8.0 %
5	250	3.2	16.4 + 5.0 %
2	70	3.6	21.9 + 8.0 %

4.4.2 Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Für eine Reihe von Matten wurde die Abhängigkeit der Gadoliniumextraktion und -rückextraktion von der Rührerumdrehungszahl ermittelt. In allen Versuchen wurde dazu, in Anlehnung an dynamische Versuche, eine Kontaktzeit von 5 min gewählt.

Abbildung (47) zeigt die Abhängigkeit der Extraktion, die Abbildung (48) die der Rückextraktion von der Rührergeschwindigkeit bei verschiedenen Matten.

Es zeigte sich, daß die Extraktion von der Art der eingesetzten Matten unabhängig war und bei hohen Rührergeschwindigkeiten 80% erreichte.

Die Rückextraktion war dagegen sowohl matten- als auch rührergeschwindigkeitsabhängig. Der Vergleich mit den ermittelten Durchlässigkeiten zeigte, daß durchlässigere Matten höhere Rückextraktion bei geringeren Rührergeschwindigkeiten aufwiesen.

Der ungewöhnliche Verlauf der Rückextraktionskurven ist durch das Gegeneinanderwirken zweier Effekte erklärbar. Durch die Erhöhung der Rührerumdrehung wird die Durchlässigkeit der beladenen organischen Phase in der Matte gesteigert, und zwar umso besser und schneller, je durchlässiger die entsprechende Matte ist. Der dagegen wirkende Effekt ist die durch die Schaufelrührer entstehende radiale Richtung der Strömung, die insbesondere bei großen Rührerumdrehungszahlen zu getrennten organischen und wässrigen Zonen im Apparat führt. Damit wird der

Kontakt mit der Matte vermindert und die Rückextraktion sinkt. Für jede Matte gibt es somit eine optimale Rührgeschwindigkeit; sie betrug im Falle der Matte 5 ($P = 250 \mu\text{m}$, $d = 3,2 \text{ mm}$) 1200 Umdrehungen/min.

Die Matten höchster Durchlässigkeit waren der mechanischen Beanspruchung im höheren Drehzahlbereich nicht gewachsen, was am Eindringen der salpetersauren Lösung in die schwefelsaure ab einer gewissen Rührgeschwindigkeit erkennbar war. Die mechanisch äußerst stabile Matte 2 ($P = 70 \mu\text{m}$, $d = 3,2 \text{ mm}$) dagegen wies selbst bei hohen Rührgeschwindigkeiten so geringe Extraktions- und Rückextraktionswerte auf, daß auf den Einsatz dieser Matte verzichtet wurde.

Ein Kompromiß stellte Matte 5 ($P = 250 \mu\text{m}$, $d = 3,2 \text{ mm}$) mit guten Rückextraktionswerten bei mittleren Rührgeschwindigkeiten, aber hoher mechanischer Festigkeit dar. Sie wurde bei den nachfolgenden Experimenten verwendet.

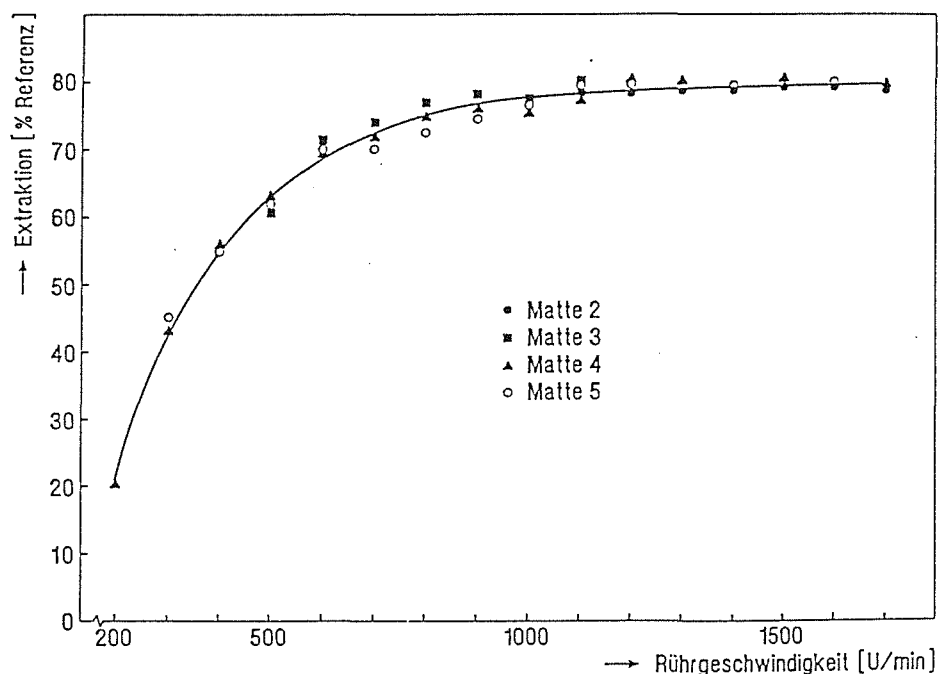


Abbildung (47): Abhängigkeit der Gd - Extraktion E mit 63 Vol% HDEHP in CHCl_3 aus 0,5 M HNO_3 von der Rührgeschwindigkeit U in der Extraktionsapparatur bei Verwendung verschiedener Matten; Kontaktzeit: 5 Minuten
Matten : siehe Tabelle (7)

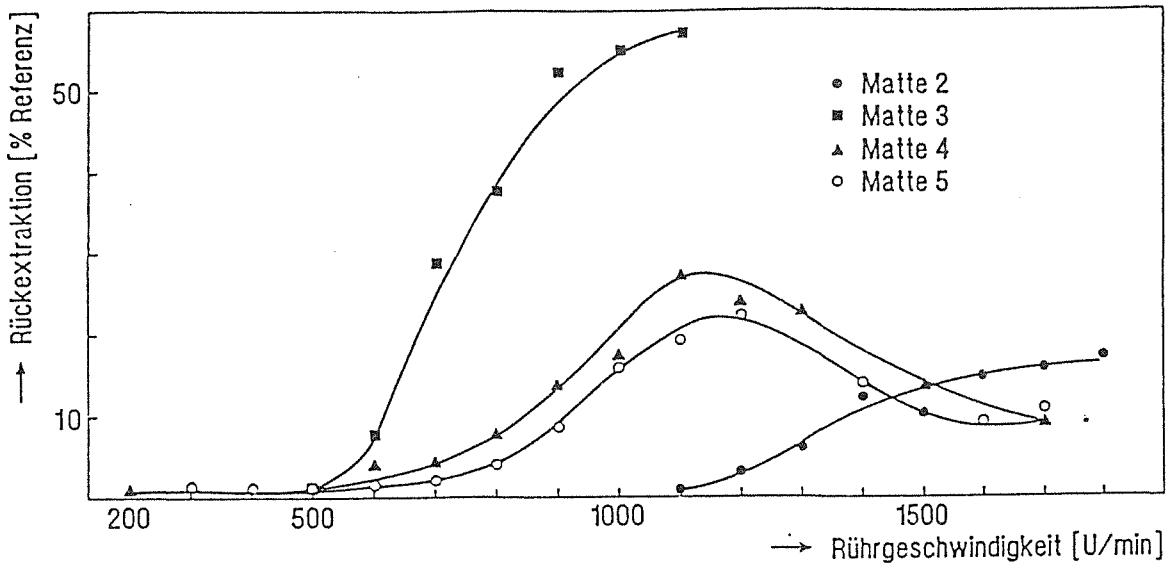


Abbildung (48): Abhängigkeit der Gd - Rückextraktion R mit 4 M H_2SO_4 aus 63 Vol% HDEHP in $CHCl_3$ von der Rührgeschwindigkeit U in der Apparatur bei Verwendung verschiedener Matten; Kontaktzeit: 5 Minuten
Matten: siehe Tabelle (7)

4.4.3 Zeitabhängigkeit

Ein ebenso wichtiger Punkt wie die Mattenauswahl ist die Ermittlung der richtigen Kontaktzeit zwischen den jeweiligen wässrigen Phasen und dem organischen Extraktionsmittel. Sie wurde in statischen Versuchen mit der im letzten Kapitel als besonders geeignet ermittelten Matte 5 ($P = 250 \mu m$, $d = 3.2 mm$) untersucht.

Abbildung (49) zeigt die erwartete Zunahme der Gd-Extraktion und -Rückextraktion mit der Kontaktzeit, wobei die Rückextraktion um 35 min zeitverzögert zur Extraktion ansteigt. Nach einer Stunde sind 95% des Gadoliniums extrahiert und davon 82% rückextrahiert.

Die scheinbare Diskrepanz zwischen diesen beiden Werten, die auch in dynamischen Versuchen zu beobachten war, ist durch die unterschiedlichen Volumina der

wässrigen Lösungen in der Extraktionsapparatur erklärbar.

Die Apparatur enthält 10 ml HNO_3 , 15 ml organische Phase und 10 ml Schwefelsäure. Durch die sich drehende Rührerwelle entsteht in der oberen Apparahälfte ein Luftpolster, das einen Teil der salpetersauren Lösung verdrängt und das ursprünglich vorhandene HNO_3 - Volumen verringert. Somit geht ein Anteil des Gadoliniums von einem Volumen kleiner 10 ml in ein Volumen gleich 10 ml über und wird dort verdünnt gemessen.

Bei einem Volumenunterschied von nur 1 ml erhält man im vorliegenden Fall eine scheinbare Verminderung der Rückextraktion um 10 %.

Die für das Beispiel ermittelte scheinbare Abweichung liegt bei 13 %. Das bei diesem Versuch entstandene Luftpolster hatte ein Volumen von ca 1.5 ml. Es wurde durch Verdrängen mit Wasser nach Beendigung des Versuchs bestimmt.

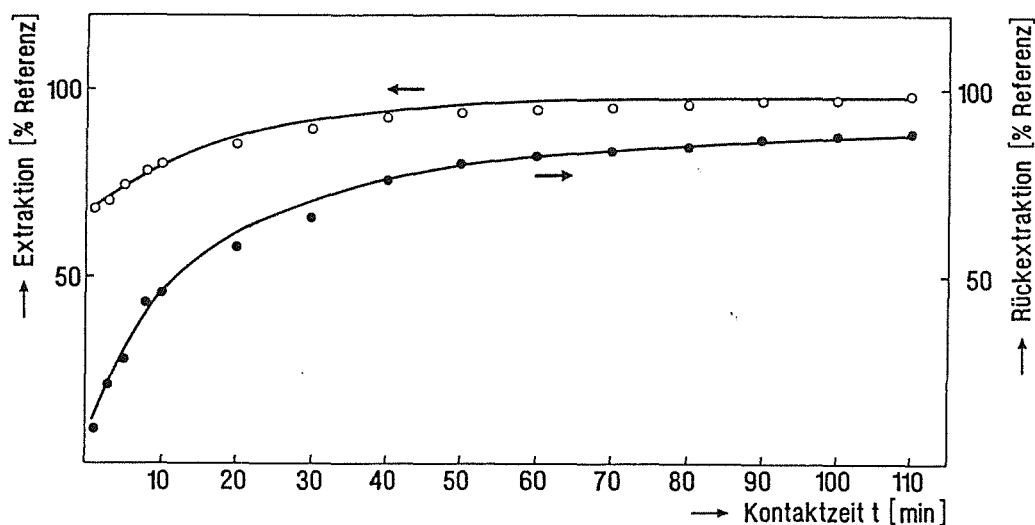


Abbildung (49): Zeitabhängigkeit der Gd - Extraktion E und - Rückextraktion R bei Verwendung einer 0,5 M HNO_3 - Aufgabelösung mit 0.01 M Gd^{3+} , 4 M H_2SO_4 - Rückextraktionsphase und 63 Vol% HDEHP in CHCl_3 als Extraktionsmittel; Rührgeschwindigkeit 1200 U / min; Matte 5 ($P = 250 \mu\text{m}$, $d = 3,2 \text{ mm}$)

Bei Untersuchungen mit dynamischen wässrigen Phasen wären demnach geringe Strömungsgeschwindigkeiten anzustreben. In der verwendeten Apparatur sind zur Einhaltung einer fünfminütigen Kontaktzeit Flußgeschwindigkeiten von 120 ml/h erforderlich.

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen wurden die Untersuchungen in dynamischen Systemen aufgenommen.

4.5 Dynamische Gd - Überführung im Wässrig - Organisch - Wässrig - System

Die statischen Versuche hatten den Beweis erbracht, daß eine Extraktion bei gleichzeitiger Rückextraktion grundsätzlich möglich ist. Theoretisch sollte sich im gleichen System bei Verwendung strömender wässriger Phasen mit der Zeit ein Gleichgewicht zwischen Extraktion und Rückextraktion einstellen. Während die Extraktion einen Prozentwert erreichen sollte, der zur Verweilzeit im Apparat proportional ist, müßte die Rückextraktion nach der Gleichgewichtseinstellung 100% des Extrahierten betragen.

Die nachfolgenden Untersuchungen dienten zur Klärung der Fragen, ob bzw. wie schnell sich ein Gleichgewicht zwischen den drei Phasen ausbildet und von welchen Parametern die Gleichgewichtseinstellung abhängt.

4.5.1 Gleichgewichtseinstellung

Die Gleichgewichtseinstellung ist in Abbildung (50) bei konstanten wässrigen Flüssen um 130 ml/h und konstanter Rührgeschwindigkeit von 1200 U/min für die Matte 5 (P = 250 μ m, d = 3,2 mm) dargestellt. Der zeitliche Verlauf von Extraktion und Rückextraktion wurde verfolgt, indem alle 10 Minuten jeweils Proben der salpetersauren und schwefelsauren Lösung entnommen und ihr Gd - Gehalt γ -spektroskopisch durch Messung der Impulszahlen und Vergleich mit den Impulszahlen der Aufgabelösung (Referenz) bestimmt wurde. Die Berechnung der Extraktion erfolgte nach folgender Formel:

$$(29) \quad E (\%) = 100 \% - \left(\frac{\text{Imp (HNO}_3\text{)}}{\text{Imp (Ref)}} \cdot 100\% \right)$$

die Rückextraktion nach der Formel:

$$(30) \quad R(\%) = 100\% \cdot \frac{\text{Imp}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{HNO}_3)}{\text{Imp}(\text{Ref}) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

Herrscht zwischen allen Phasen Gleichgewicht, muß gelten:

$$(31) \quad E(\%) = R(\%)$$

Die Volumenströme wurden immer auf die Salpetersäurelösung bezogen. Nur bei gleichen Volumenströmen wird $V(\text{H}_2\text{SO}_4) / V(\text{HNO}_3) = 1$.

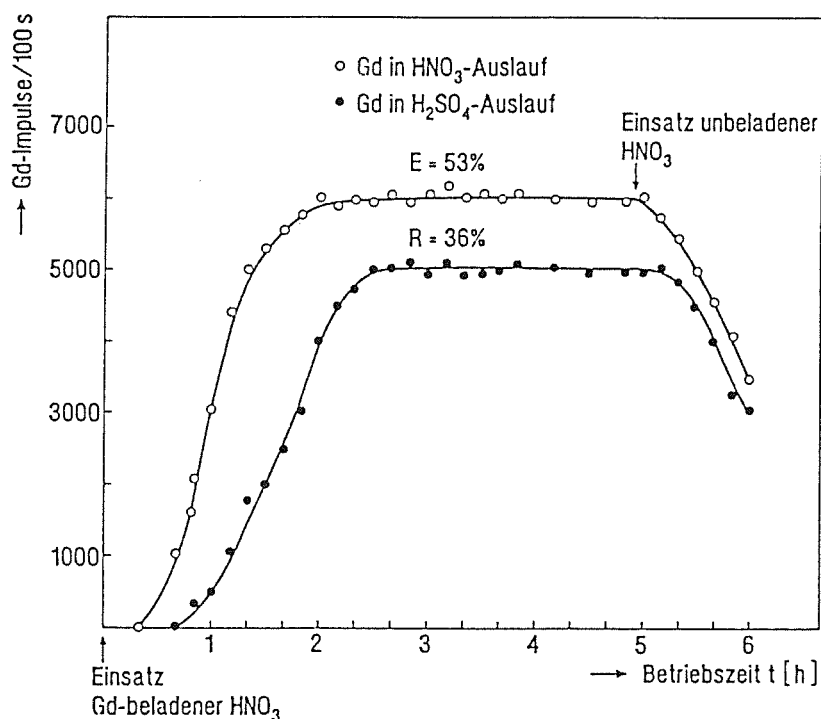


Abbildung (50): Gd - 153 Impulse / 100 s in den wässrigen, aus der Apparatur strömenden Phasen als Funktion der Betriebszeit t;
 $v(\text{HNO}_3) = 130 \text{ ml / h}$, $v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 130 \text{ ml / h}$,
 Rührgeschwindigkeit: 1200 U / min, Rückextraktionsphase:
 4 M H₂SO₄, Aufgabelösung: 0,01 M Gd³⁺ in 0,5 M HNO₃, Or-
 ganische Phase: 63 Vol% HDEHP in CHCl₃,
 Matte 5 (P = 250 μm, d = 3,2 mm)

In dem in Abbildung (50) dargestellten Beispiel sind die gemessenen Gd - Impulszahlen beider wässriger Ströme als Funktion der Durchlaufzeit aufgetragen. Nach fünfstündiger Betriebszeit wurde die Gd - Zudosierung eingestellt und reine 0,5 M HNO₃ eingespeist.

Im vorliegenden Fall wurde eine konstante Gd - Extraktion von 53 % nach ca. 2 h erreicht. Parallel zur Extraktion stieg die Rückextraktion, allerdings mit einer Zeitverzögerung von 30 min, und erreichte nach 2 h 30 min einen konstanten Wert von 36 %, bezogen auf die Aufgabelösung.

Die Diskrepanz von 17 % zwischen dem experimentell ermittelten Rückextraktionswert und dem theoretisch erreichbaren Wert konnte analog zum statischen Versuch (S. 73) auf die bei allen Apparaturen beobachtbare Luftpolsterbildung zurückgeführt werden. Sie variierte, blieb aber für eine gewählte Rührgeschwindigkeit bei jedem untersuchten Apparat konstant. Durch Verwendung niedriger Rührzahlen konnte sie verringert werden. Somit kann für jede Apparatur ein Normierungsfaktor ermittelt werden, der die direkte Übertragung der Impuls- werte und damit der Gd - Konzentration in der Rückextraktionslösung auf die der Aufgabelösung erlaubt. Aus Anschauungsgründen wurde er aber zur Darstellung der Kurven nicht herangezogen.

Wie Abbildung (50) zeigt, kann eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den drei Phasen erreicht und über lange Zeit aufrecht erhalten werden.

Wichtige Fragen, die der Klärung bedurften, betrafen die Ansprechzeit auf Konzentrationsschwankungen in der Aufgabelösung und die zur Gleichgewichtseinstellung benötigten Zeiten. Sie bildeten den Schwerpunkt der folgenden Untersuchungen.

4.5.2 Ansprech - und Gleichgewichtseinstellungszeit

Eine lückenlose Konzentrationsüberwachung in einem wässrigen Strom ist nur dann möglich, wenn das System schnell genug auf Konzentrationsänderungen in der Lösung reagieren kann.

Zur Untersuchung dieses wichtigen Parameters wurde der Extraktionsapparatur eine Gadoliniumlösung zudosiert und nach Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes diese Lösung durch eine weniger konzentrierte ersetzt. Die Zeit, die das

System benötigte, um auf die Konzentrationserniedrigung in der organischen Phase mit einem Absinken der Gadoliniumimpulszahlen in der Schwefelsäurelösung zu reagieren, wurde als Ansprechzeit angesehen.

Es zeigte sich in zahlreichen Versuchen, daß sie vom Totvolumen des Extraktionsapparates und der Dosiergeschwindigkeit der Salpetersäurelösung abhängt.

Die Abbildung (51) zeigt ein Beispiel, bei dem die Matte 5 ($P = 250 \mu\text{m}$, $d = 3,2 \text{ mm}$) in einer modifizierten Extraktionsapparatur verwendet wurde und die aufgrund einer präziseren Rührerwellenabdichtung ein geringeres Luftpolster aufwies.

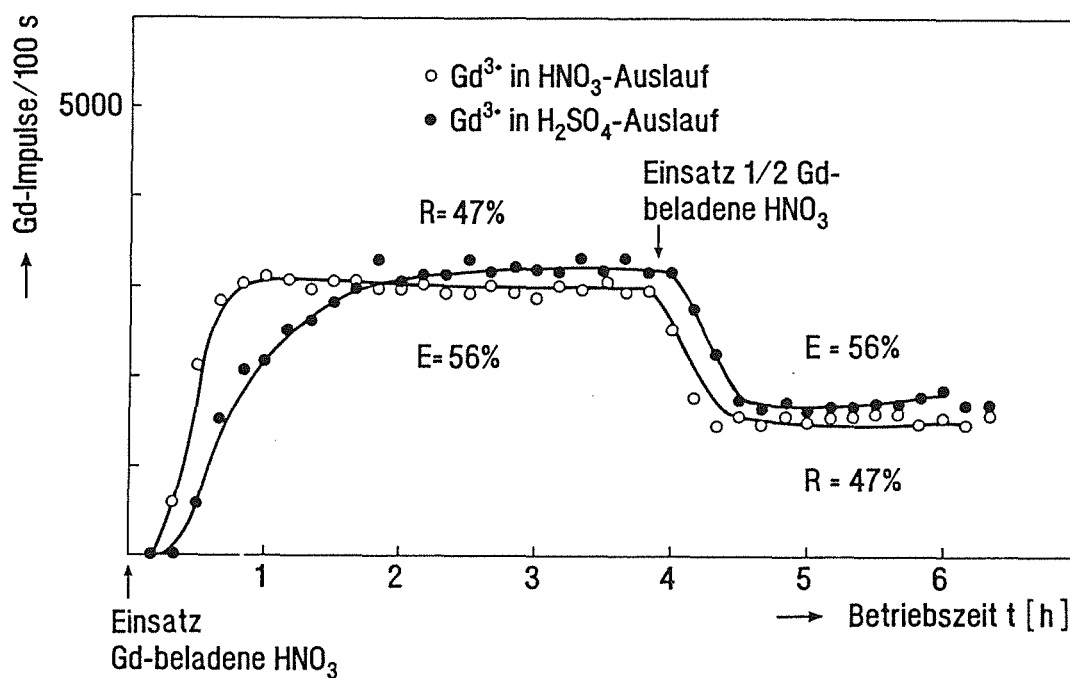


Abbildung (51): Gd - 153 Impulse / 100 s in den wässrigen, aus der Extraktionsapparatur strömenden Phasen als Funktion der Betriebszeit t ; $v(\text{HNO}_3) = 150 \text{ ml / h}$, $v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 150 \text{ ml / h}$,
 Rührgeschwindigkeit: 1200 U / min, Rückextraktionsphase: 4 M H_2SO_4 , Aufgabelösung: 0,01 M Gd^{3+} in 0,5 M HNO_3 ,
 Organische Phase: 63 % HDEHP in CHCl_3 ,
 Matte 5 ($P = 250 \mu\text{m}$, $d = 3,2 \text{ mm}$)

In diesem Experiment wurde nach 3 h 35 min eine Aufgabelösung mit halber Ga-

doliniumkonzentration vorgelegt. Hier lag das Totvolumen der Salpetersäurelösung, das jeweils durch die Extraktionsapparatur, die Zu - und Ableitungen und die variable Füllung der Pulsationsdämpfer vorgegeben war, bei 15 ml; die Ansprechzeit war 10 min, was weniger als zwei Totvolumina entsprach.

Eine kurze Ansprechzeit ist nur durch die Erhöhung des Salpetersäuredurchsatzes oder durch Verminderung des Totvolumens erreichbar.

Die Neueinstellung des Gleichgewichts erfolgte langsamer. Sie wurde als die Zeitspanne definiert, die das System nach der Reaktion auf das Absenken der Konzentration bis zu einer konstanten Rückextraktion benötigte.

Im abgebildeten Beispiel lag die Dosiergeschwindigkeit für beide Phasen bei 150 ml/h, die Gleichgewichtseinstellungszeit war 40 min. In mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Matten, Apparaturen und Zulaufgeschwindigkeiten der wässrigen Lösungen stellte sich heraus, daß diese Zeit bei den gewählten Bedingungen nur von der verwendeten Matte abhing. Je durchlässiger eine Matte war, desto schneller stellte sich ein neues Gleichgewicht ein und desto besser war bei gleichen wässrigen Strömen die Extraktion und Rückextraktion.

Eine schnelle Neueinstellung des Gleichgewichtes ist grundsätzlich von Vorteil. Matten hoher Durchlässigkeit haben allerdings die schon erwähnte geringe mechanische Festigkeit und sind, wie Abbildung (52) zeigt, von Druckschwankungen abhängig.

In dem dargestellten Versuch wurde Matte 1 ($P = 70 \mu\text{m}$, $d = 1,6 \text{ mm}$) verwendet und eine Rührgeschwindigkeit von 800 U/min eingestellt. Die Dosiergeschwindigkeiten lagen bei 130 ml/h. Die erwähnten Vorteile wie höhere Extraktion und Rückextraktion sowie schnellere Gleichgewichtseinstellungszeit sind erkennbar. Der weitere Vorteil, die geringere scheinbare Diskrepanz zwischen Extraktion und Rückextraktion durch das aufgrund der geringeren Rührgeschwindigkeit kleinere Luftpolster, wird durch die hohe Anfälligkeit gegen Druckschwankungen aufgehoben. In Abbildung (52) sind starke Störungen, erkennbar an der plötzlich ansteigenden Extraktion oder Rückextraktion, bei Austausch der vorgelegten Aufgabelösung erkennbar. Im Anfangsbereich wird eine reine Salpetersäurelösung durch eine mit Gadolinium beladene ersetzt. Die dadurch leicht erhöhte Dichte der Lösung führt zu einer geringfügigen Verminderung des HNO_3 - Dosierstromes, wodurch der Flüssigkeitsspiegel in der Apparatur minimal abfällt. Das hat eine ebenfalls verminderte Schwefelsäureablaufgeschwindigkeit zur Folge, die zu einer leichten Anhebung der organischen Phase in der Apparatur führt und so

die Extraktion kurzzeitig heraufsetzt, da mehr unbeladenes Extraktionsmittel zur Verfügung steht. Ist dieses wieder beladen, sinkt die Extraktion wieder auf das Normalmaß ab. Im zweiten Fall wird beladene HNO_3 durch eine Lösung kleinerer Gd - Konzentration ersetzt, die Dichte der Aufgabelösung also vermindert. Der Effekt dreht sich um. Die HNO_3 - Pumpe fördert etwas mehr und dadurch auch die Schwefelsäureablaufpumpe. Die organische Phase sinkt ab und die Rückextraktion steigt plötzlich an, da sie mit mehr beladener organischer Phase in Berührung kommt. Nicht in jedem Fall wird nach dieser Störung die Neueinstellung des Gleichgewichtes von selbst erreicht, sie muß häufig durch Neuregelung der Pumpgeschwindigkeit unter hohem Zeitaufwand erfolgen.

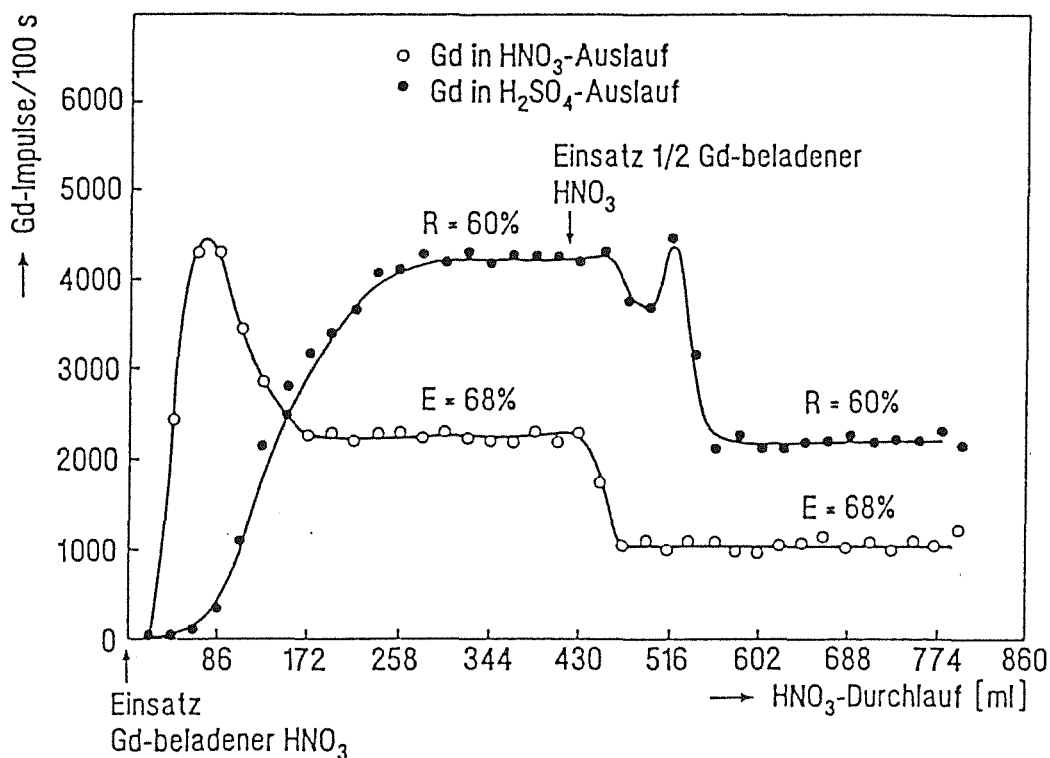


Abbildung (52): Gd - 153 Imp / 100 s in den wässrigen , aus der Extraktionsapparat strömenden Phasen als Funktion der durchgelaufenen HNO_3 - Menge; $v(\text{HNO}_3) = 130 \text{ ml/h}$, $v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 130 \text{ ml/h}$, Rührgeschwindigkeit: 800 U/min, Rückextraktionsphase: 4 M H_2SO_4 , Aufgabelösung: 0,01 M Gd^{3+} in 0,5 M HNO_3 , Organische Phase: 63 Vol% HDEHP in CHCl_3 ; Matte 1 ($P = 70 \mu\text{m}$, $d = 1,6 \text{ mm}$)

Die weniger durchlässigen Matten sind deutlich weniger anfällig und eignen sich daher für den praktischen Einsatz weit besser, auch wenn längere Gleichgewichtseinstellungszeiten und geringere Rückextraktionswerte in Kauf genommen werden müssen.

In Bezug auf die angestrebte direkte Gd - Konzentrationsanzeige in der Schwefelsäurephase verhielten sich alle verwendeten Matten und Apparaturen gleich gut.

In den durchgeführten Versuchen hatte sich gezeigt, daß das entwickelte Extraktionssystem die gestellten Forderungen wie Ausbildung eines stabilen Gleichgewichtes, schnelle Ansprechzeit und direkte Konzentrationsanzeige in der schwefelsauren Rückextraktionsphase in hohem Umfang erfüllte. In weitergehenden Optimierungsexperimenten sollte die Frage geklärt werden, inwiefern Veränderungen an den Parametern Vermischungsgrad und Kontaktzeiten das Extraktionssystem beeinflussen würden.

4.5.3 Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Die Untersuchung des Einflusses der Rührerdrehzahl auf das dynamische System war insofern von Bedeutung, als die im statischen System auftretenden optimalen Rührergeschwindigkeiten das Resultat zweier einander entgegenwirkender Effekte war.

Abbildung (53) zeigt die Gleichgewichtskurve als Funktion der zudosierten HNO_3 - Menge in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl, Abbildung (54) die daraus ermittelten Extraktions- und Rückextraktionswerte.

Im Gegensatz zu den statischen Versuchen stiegen Extraktion und Rückextraktion beinahe linear mit der Rührerumdrehungszahl an.

Der Grund dafür sind die veränderten Strömungsverhältnisse in der Apparatur.

Bei der seitlich einströmenden und auf der gegenüberliegenden Seite ausströmenden HNO_3 - Phase entsteht zusätzlich zur horizontalen Bewegungsrichtung eine vertikale Strömung. Sie bewirkt eine Verbesserung der Phasenvermischung.

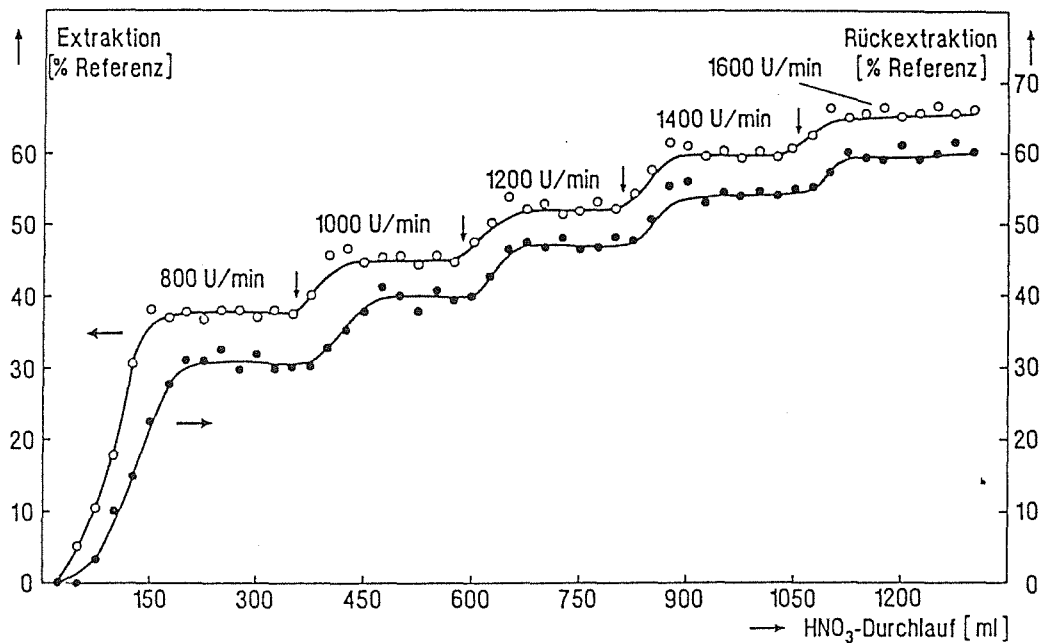


Abbildung (53): Gd - 153 -Impulse / 100 s in den wässrigen, aus der Extraktionsapparatur strömenden Phasen als Funktion der durchgeströmten HNO₃ - Menge bei Variation der Rührgeschwindigkeit; $v(\text{HNO}_3) = 150 \text{ ml / h}$; $v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 150 \text{ ml / h}$; Rückextraktionsphase: 4 M H₂SO₄; Aufgabelösung: 0,01 M Gd³⁺ in 0,5 M HNO₃; Organische Phase: 63 Vol% HDEHP in CHCl₃; Matte 5 (P = 250 μm, d = 3,2 mm)

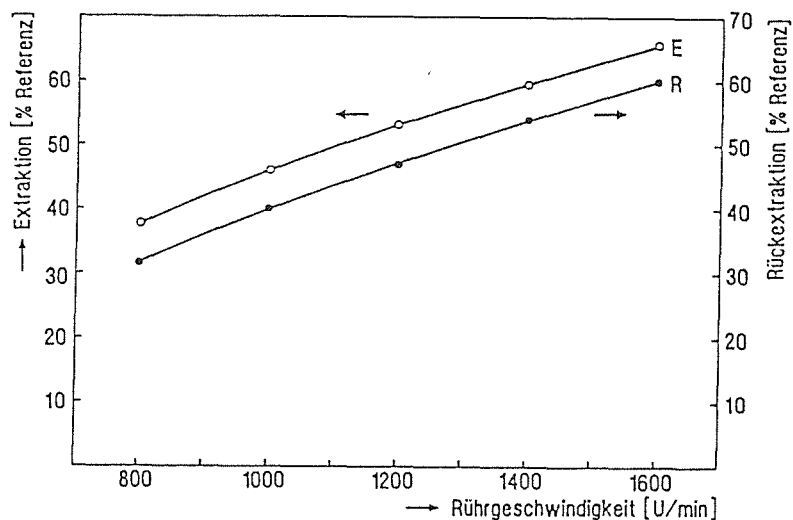


Abbildung (54): Abhängigkeit der Gd - Extraktion und - Rückextraktion von der Rührgeschwindigkeit

Die Zunahme der Rührgeschwindigkeit bringt neben diesem unbestreitbaren Vorteil auch einen Nachteil mit sich. Je höher die Drehzahl, desto kleiner werden die wässrigen und organischen Tröpfchen, bis sie so klein sind, daß sie an der Teflon-dichtung der Rührerwelle entlang in den HNO_3 - Auslauf gelangen. Dieses kann in Einzelfällen den Austrag der organischen Phase so verstärken, daß eine Vermischung mit der unteren wässrigen Phase auftreten kann.

Diesem Effekt rechnungstragend, wurden die weiteren Messungen mit deutlich niedrigeren Rührerzahlen durchgeführt, als nach Abbildung (54) am günstigsten erschien.

Die Versuche zur Ermittlung der optimalen Kontaktzeit hatten im statischen System ergeben, daß eine möglichst lange Verweilzeit der wässrigen Phasen die Gd - Extraktion und Rückextraktion begünstigen. Im dynamischen System, bei dem neben hohem Stoffübergang zusätzliche Kriterien wie schnelle Ansprech - und Gleichgewichtseinstellungszeit eine Schlüsselrolle einnehmen, mußte die Durchflußgeschwindigkeit unter Berücksichtigung auch dieser Aspekte erfolgen.

4.5.4 Einfluß der Verweilzeit der Aufgabephase

Die Untersuchung der Kontaktzeiten von Salpetersäure und organischer Phase erfolgte bei konstant gehaltenem Schwefelsäurefluß mit Matte 5 ($P = 250 \mu\text{m}$, $d = 3,2 \text{ mm}$) und einer Rührgeschwindigkeit von 1200 U/min.

Wie Abbildung (55) zeigt, war die Extraktion von der HNO_3 - Zudosiergeschwindigkeit stark abhängig und widersprach dem in statischen Versuchen ermittelten Gang.

Im Gegensatz zu statischen Versuchen, bei denen mit Abnahme der Kontaktzeit die Extraktion absank, stieg sie im dynamischen System an, durchlief ein Maximum und sank erst bei weiterer Erhöhung der Flußgeschwindigkeit ab.

Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, daß die Extraktion in den verwendeten Apparaturen nicht allein von der Kontaktzeit abhängt. Es stellte sich im Laufe der Untersuchungen heraus, daß ein Teil der beladenen salpetersauren Lösung durch die Rührbewegung an die Glaswand des Gerätes geschleudert wurde und zum oberen wässrigen Auslauf " kroch " , ohne mit der organischen Phase in ausreichenden Kontakt getreten zu sein.

Dieser Effekt konnte durch Auskleiden der Glaswand mit einem feinmaschigen VA - Stahlnetz verringert werden.

Durch Modifizierung des HNO_3 - Zudosierstutzens der Apparatur, indem er spitz zulaufend und nach unten gebogen konstruiert wurde, gelang eine weitere Verbesserung der Extraktion.

Die Abbildung (55) zeigt, daß der Krieeffekt nicht vollständig behoben wurde. Der Kurvenverlauf kann als Konsequenz der beiden sich entgegengerichteten Effekte Kontaktzeit und Krieeffekt gedeutet werden.

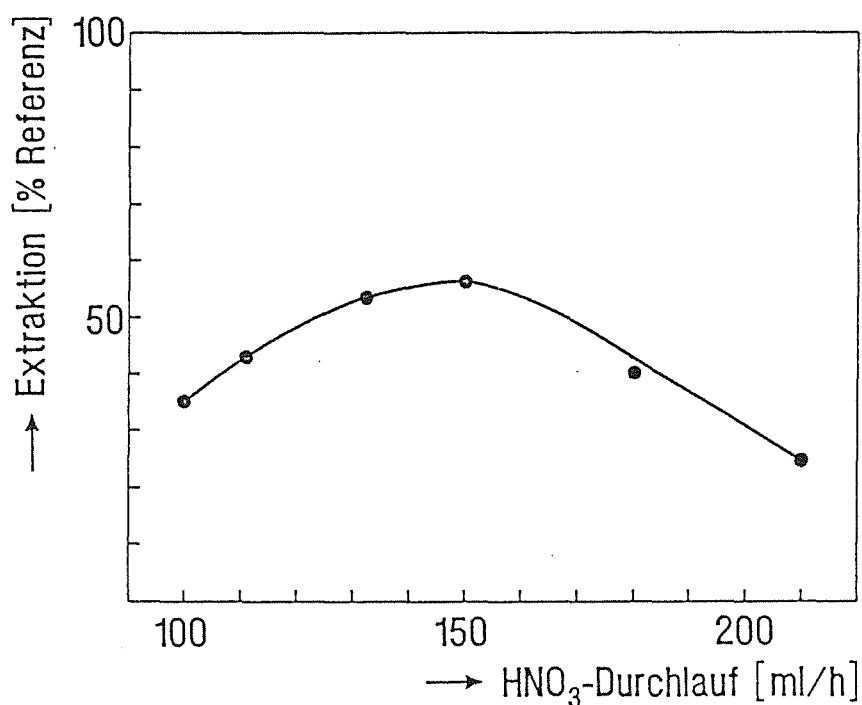


Abbildung (55): Abhängigkeit der Gd - Extraktion von der HNO_3 - Dosiergeschwindigkeit; $v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 150 \text{ ml / h}$; Rührgeschwindigkeit: 1200 U / min ; Rückextraktionsphase: $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; Aufgabelösung: $0,01 \text{ M Gd}^{3+}$ in $0,5 \text{ M HNO}_3$; Organische Phase: $63 \text{ Vol\% HDEHP in CHCl}_3$; Matte 5 ($P = 250 \mu\text{m}$, $d = 3,2 \text{ mm}$)

Bei langen Kontaktzeiten, d. h. geringen Salpetersäuredosiergeschwindigkeiten wird die Lösung nicht mit ausreichender Geschwindigkeit in die obere Mischphase eingebracht, so daß ein Teil des Gadoliniums an der Spitze entlang zur Glaswand

gelangen kann. Durch Erhöhung der Dosiergeschwindigkeit nimmt dieser Effekt ab, wird aber durch die bei mangelnder Kontaktzeit schlechter werdende Extraktion abgelöst. So ergibt sich eine für jede Apparatur optimale HNO_3 - Durchflußgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Schwefelsäure hat auf den Kriecheffekt keinen Einfluß. Sie ist in der Apparatur nur für den Anreicherungsgrad des Gadoliniums in der Rückextraktionslösung von Bedeutung.

4.5.5 Abhängigkeit des Anreicherungsgrades vom HNO_3 - H_2SO_4 - Flußverhältnis

Nach Gleichung (24) wird die Rückextraktion bei Erhöhung des Volumenstromverhältnisses $V(\text{HNO}_3)/V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ größer. Eine Anreicherung des Gadoliniums in der Schwefelsäure über die in der Aufgabelösung vorhandene Gd - Konzentration hinaus sollte demnach durch Reduktion der Schwefelsäuregeschwindigkeit erreichbar sein.

Abbildung (56) zeigt den Prozentsatz des scheinbar in die Schwefelsäurephase rückextrahierten Gd - Anteils als Funktion der Volumenstromverhältnisse.

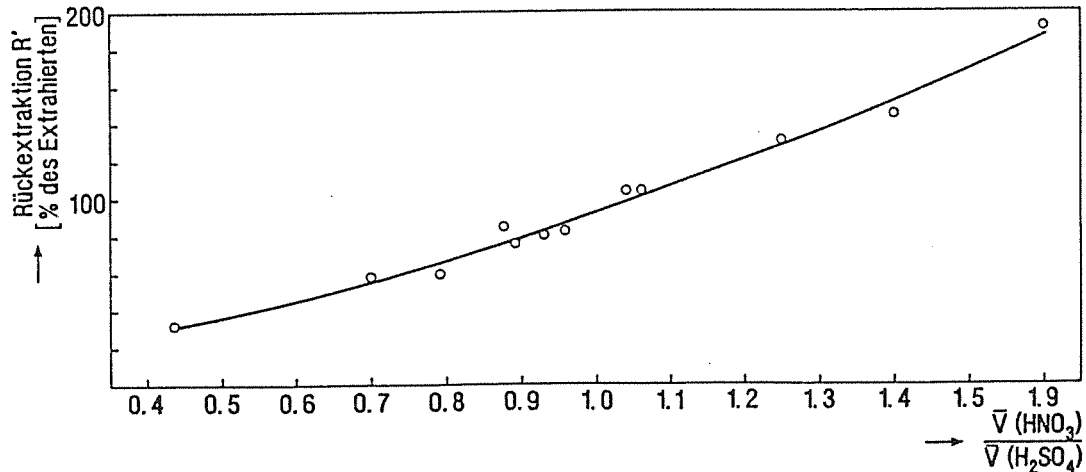


Abbildung (56): Abhängigkeit des scheinbar rückextrahierten Gd - Anteils R' , bezogen auf den in 63 Vol% HDEHP in CHCl_3 extrahierten Anteil als Funktion des $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ - Flußverhältnisses

Im Gegensatz zum bisherigen Verfahren wurde er auf den in die organische Phase extrahierten Anteil bezogen und nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$(37) \quad R' = 100 \% \cdot \frac{\text{Imp}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\text{Imp}(\text{Ref}) - \text{Imp}(\text{HNO}_3)}$$

Bei 100 % R' entspricht der in der Schwefelsäure gefundene Gd - Anteil genau dem des in die organische Phase extrahierten ; bei 200 % dem doppelten Anteil, was einer Anreicherung um Faktor 2 entspricht.

Der Anreicherungsgrad ist für ein gewähltes Volumenstromverhältnis konstant und unabhängig von der verwendeten Apparatur und Matte sowie den Dosiergeschwindigkeiten einer der beiden wässrigen Phasen.

Berücksichtigt werden muß, daß ein hoher Anreicherungsgrad nicht zwangsläufig einer hohen Gd - Konzentration in der Schwefelsäurelösung entspricht. In der oben verwendeten Apparatur ist die Extraktion nur dann optimal, wenn die Dosiergeschwindigkeit der beladenen Salpetersäure den Wert von 150 ml/h erreicht. Zur Realisierung eines Phasenflußverhältnisses der HNO₃ zur H₂SO₄ von 1:2 muß eine Schwefelsäuredosiergeschwindigkeit von 75 ml/h eingestellt werden, wobei diese präzise eingehalten werden muß, damit das empfindliche Phasengleichgewicht aufrecht erhalten werden kann. Mit abnehmender Dosiergeschwindigkeit der HNO₃ gestaltet sich das zunehmend schwieriger. Bei den verwendeten Dosierpumpen ist ein absolut konstanter Fluß unter 80 ml/h schwer realisierbar.

Die vorgestellte Entwicklung eröffnet neben der analytischen Anwendung neue Möglichkeiten in der präparativen Chemie. Durch die dafür notwendige Vergrößerung der Apparatur entfällt die geschilderte Dosierproblematik aufgrund der hier notwendigen höheren Phasenflüsse. Die Einstellung starker Unterschiede in den Durchflußgeschwindigkeiten der wässrigen Ströme erlaubt neben dem gewünschten Reinigungseffekt hohe Anreicherungsgrade an angestrebtem Produkt.

4.6 Kontinuierliche Bestimmung von Gadolinium in relevanten Prozeßströmen

Basierend auf den bisher ermittelten Daten zur Gadolinium - Abtrennung und fluorimetrischen Bestimmung galt es, einen optimierten Extraktionsapparat ein-

schließlich Gd - Erfassungssystem an einer unter PUREX - relevanten Bedingungen arbeitenden Uran - Waschextraktionskolonne anzuschließen und die Eignung der hier vorgestellten Entwicklung unter Beweis zu stellen.

Die Realisierung dieses Vorhabens setzt die Kenntnis grundlegender Daten wie Extrahier - und Rückextrahierbarkeit des Gadoliniums und begleitender Spaltprodukt - und Actinoidspezies im TBP / Kerosin - System voraus, sowie die Kenntnis des Einflusses variierender U - Konzentrationen in den wässrigen und organischen Phasen.

Die Untersuchungen orientierten sich an prozeßrelevanten Bedingungen wie der einzustellenden Urankonzentration in der Aufgabelösung der Extraktionskolonne, der Extraktionsmittelzusammensetzung sowie der in Extraktions - und Rückextraktionskolonne vorgegebenen Phasenverhältnisse / 77 /.

Danach wird die salpetersaure Aufgabelösung auf 3 M HNO₃ und einen Brennstoffgehalt von 250 g/l U eingestellt. Unter diesen Bedingungen beträgt die Gd - Konzentration 3 g/l, die des Rutheniums 1,8 g/l und die des Zirkoniums 1,5 g/l. Die Abtrennung der Schwermetalle Uran und Plutonium erfolgt in einer Mehrstufenextraktion mit 30 Vol% TBP in Kerosin bei einem Verhältnis von organischer zu wässriger Phase von 2:1. Die beladene organische Phase wird anschließend in einer weiteren Kolonne mit 3 M HNO₃ gewaschen. Das o/w - Phasenverhältnis bei diesem Teilschritt beträgt üblicherweise ca. 6,6:1.

Die nachfolgenden Untersuchungen dienen zur Ermittlung der in der Waschkolonne zu erwartenden Konzentrationen an Kernbrennstoff, Gadolinium und Spaltprodukten in der Waschsäure.

4.6.1 Statische Experimente zum Extraktionsverhalten des Gadoliniums, Americiums und relevanter Spaltprodukte

Uran liegt in der Feedlösung der Extraktionskolonne in großem Überschuß vor. Der Einfluß hoher Urankonzentrationen auf die Extraktion der in Frage kommenden Verunreinigungen und des Gadoliniums war deshalb Ziel der ersten Untersuchungen.

Hierzu wurden wässrige Lösungen mit unterschiedlichen Urangehalten, jedoch konstanten Gd : U bzw. Spaltprodukt : U - Verhältnissen mit 30 Vol% TBP in Ke-

rosin gemischt und der jeweils extrahierte Anteil bestimmt; das eingestellte Volumenverhältnis zwischen wässriger und organischer Phase war 1 : 2.

Der extrahierte Anteil wurde für Uran nach Gleichung (33) , für Gd und die Spaltprodukte nach Gleichung (34) berechnet.

$$(33) \quad E (\text{Uran}) = 100 \% \cdot \frac{c(\text{Uran})_{\text{aq, v. Extr.}} - c(\text{Uran})_{\text{aq, n. Extr.}}}{c(\text{Uran})_{\text{aq, v. Extr.}}}$$

$$(34) \quad E (\text{SP}) = 100\% \cdot \frac{\text{Imp}(\text{SP})_{\text{org, n. Extr.}}}{\text{Imp}(\text{SP})_{\text{aq, v. Extr.}}}$$

Abbildung (57) zeigt den extrahierten Urananteil, Abbildung (58) den des Gd, des Am und der Spaltprodukte nach 15- minütiger Kontaktzeit.

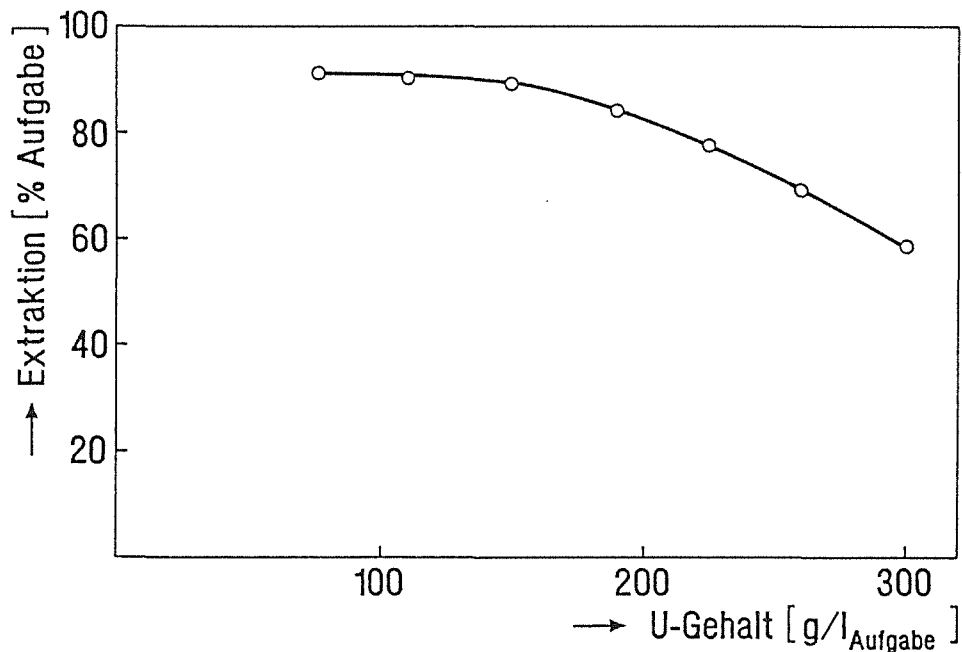


Abbildung (57): Uranextraktion aus einer 3 M HNO₃ - Lösung mit 30 Vol% TBP in Kerosin als Funktion des Urangehaltes in der Aufgabelösung; o/w - Phasenverhältnis: 2:1; Kontaktzeit: 15 Minuten

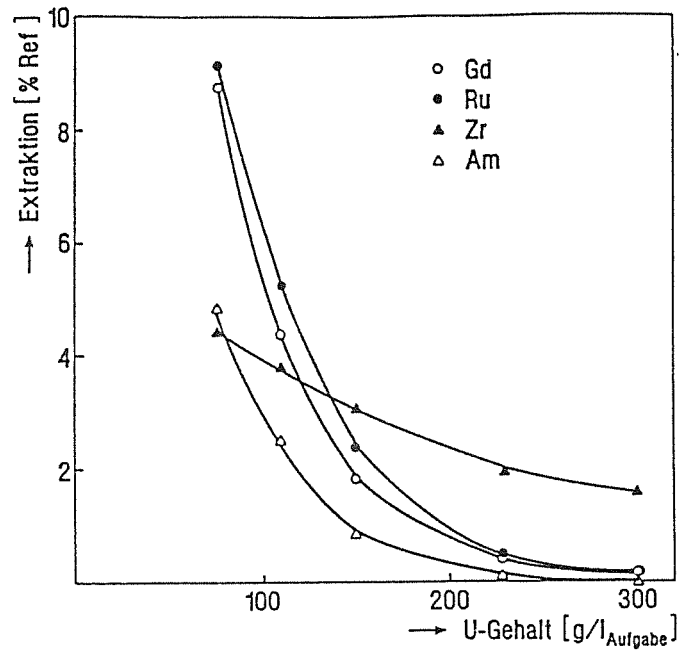


Abbildung (58): Extraktion von Gd, Am, Ru und Zr aus einer 3 M HNO_3 - Lösung mit 30 Vol% TBP in Kerosin als Funktion des Urangelhaltes in der Aufgabelösung;
o/w - Phasenverhältnis: 2:1; Kontaktzeit: 15 Minuten

In einer 3 M HNO_3 - Lösung mit 250 g/l U, 3 g/l Gd, 1,8 g/l Ru, 1,5 g/l Zr und Tracermengen Americium beträgt deren jeweilige Konzentration in der organischen Phase nach der Extraktion:

Uran :	90,0	g / l
Gadolinium:	0,0045	g / l
Ruthenium:	0,0027	g / l
Zirkonium:	0,013	g / l

Die beladenen organischen Phasen wurden anschließend mit 3 M HNO_3 in einem wässrig : organisch - Phasenverhältnis von 1:6.66 15 Minuten geschüttelt. Der rückextrahierte Urananteil wurde nach Gleichung (35), der des Gadoliniums, der Spaltprodukte und des Americiums nach Gleichung (36) berechnet:

$$(35) \quad R(\text{Uran}) = 100 \% \cdot \frac{c(\text{Uran})_{\text{aq, n. Rück.}}}{c(\text{Uran})_{\text{org, v. Rück.}}}$$

$$(36) \quad R(\text{SP}) = 100 \% \cdot \frac{\text{Imp}(\text{SP})_{\text{aq, n. Rück.}}}{\text{Imp}(\text{SP})_{\text{org, v. Rück.}}}$$

Die Abbildungen (59) und (60) zeigen die jeweiligen Rückextraktionskurven als Funktion der anfangs eingesetzten Uranmenge.

Danach enthält die Waschlösung bei einer ursprünglich eingesetzten Uranmenge von 250 g/l und unter Berücksichtigung der Phasenverhältnisse folgende Konzentrationen:

Uran:	56,0	g/l
Gadolinium	0,024	g/l
Ruthenium:	0,0087	g/l
Zirkonium:	0,068	g/l

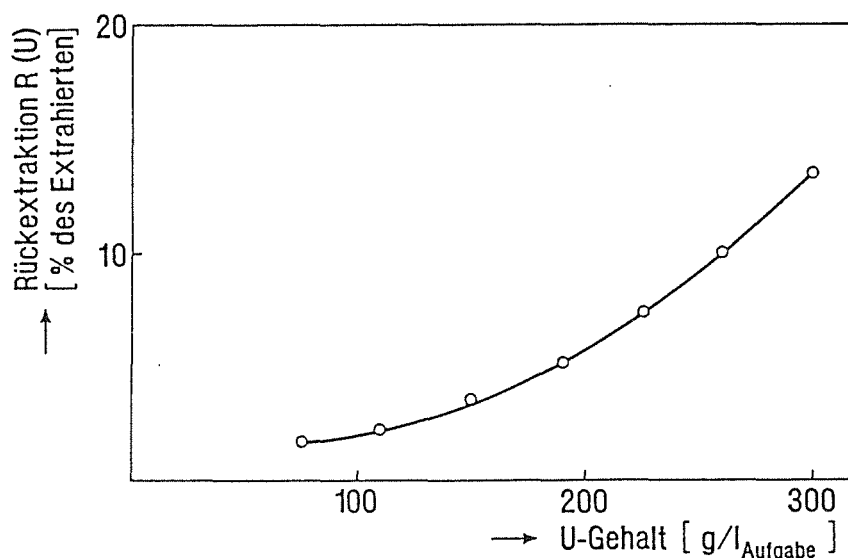


Abbildung (59): Abhängigkeit der Uran - Rückextraktion aus 30 Vol% TBP in Kerosin mit 3 M HNO₃ vom Urangehalt in der ursprünglichen Aufgabelösung; o/w - Phasenverhältnis: 6.66:1; Kontaktzeit: 15 Minuten

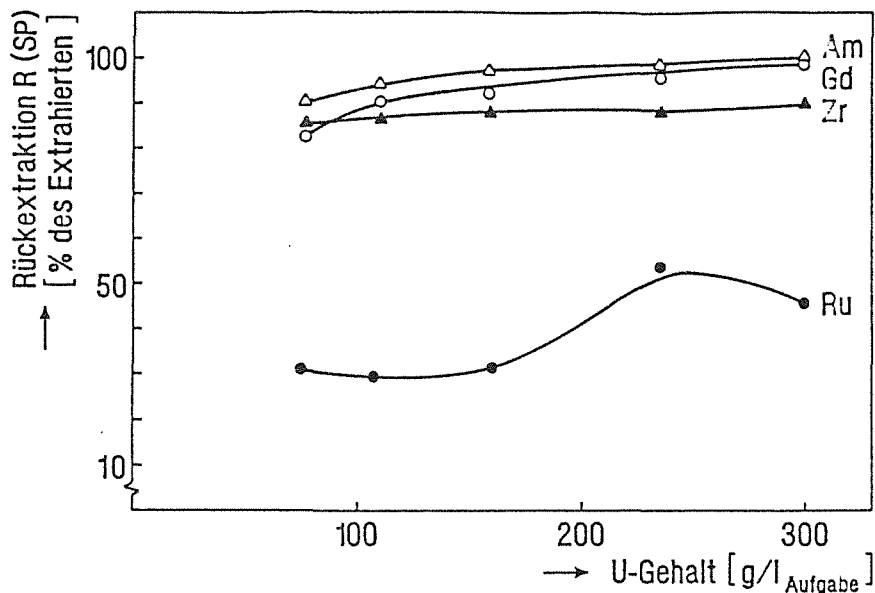


Abbildung (60): Abhängigkeit der Rückextraktion von Gd, Am, Ru und Zr aus 30 Vol% TBP in Kerosin mit 3 M HNO_3 vom Uran - Gehalt der ursprünglichen Aufgabelösung;
o/w - Phasenverhältnis: 6.66:1; Kontaktzeit: 15 Minuten

Wie aus diesen Daten hervorgeht, stellt Uran mit einer Konzentration von 56 g/l den Hauptbestandteil in der Waschsäure. Im Hinblick auf die hohe Extrahierbarkeit des Urans bzw. des Zirkoniums in HDEHP müssen beide vor der Gd - Extraktion abgetrennt werden, während Ruthenium, das nicht extrahiert wird, vernachlässigt werden kann.

Die Abtrennung erfolgt in zwei aufeinanderfolgenden Schritten, der Uranextraktion durch TBP in einem Mischabsetzer und der anschließenden chromatographischen Endreinigung an einer mit HDEHP beladenen Festbettkolonne.

Diese Prozeßvariante ergab sich aus der Tatsache, daß für diese Experimente lediglich ein einstufiger Mischabsetzer zur Verfügung stand. Unter echten Prozeßbedingungen würde anstelle der oben angegebenen Kombination ein mehrstufiger Mischabsetzer eingesetzt.

Während der Uran - und Zirkoniumextraktion muß die Gd - Konzentration weit-

gehend unbeeinflusst bleiben, was durch Variation des Phasenverhältnisses im Mischabsetzer und durch Verwendung einer geringen Extraktionsmittelbeladung der angeschlossenen Festbettkolonne erreicht werden kann.

4.6.2 Uran - Extraktion im Mischabsetzer

Bei Verwendung des TBP - Kerosingemisches der gleichen Zusammensetzung wie in der Pulskolonne wird, wie die im letzten Kapitel ermittelten Daten zeigen, Gadolinium aus einer Lösung mit 50 g U / l und einem o/w - Phasenverhältnis von 3:1 zu ca. 8 % mitextrahiert. Die Variation des Phasenverhältnisses zu höheren Werten sollte bei ausreichender Uranextraktion den Gadoliniumverlust verringern.

Die nachfolgenden Experimente, bei denen eine 3 M HNO₃ - Lösung mit 56 g/l U und 0,02 g/l Gd einer Extraktion mit 30 Vol% TBP in Kerosin bei verschiedenen Phasenverhältnissen unterworfen wurde, bestätigten diese Annahme.

Abbildung (61) zeigt den nach der Extraktion in der wässrigen Lösung verbliebenen Uran- bzw Gadoliniumanteil.

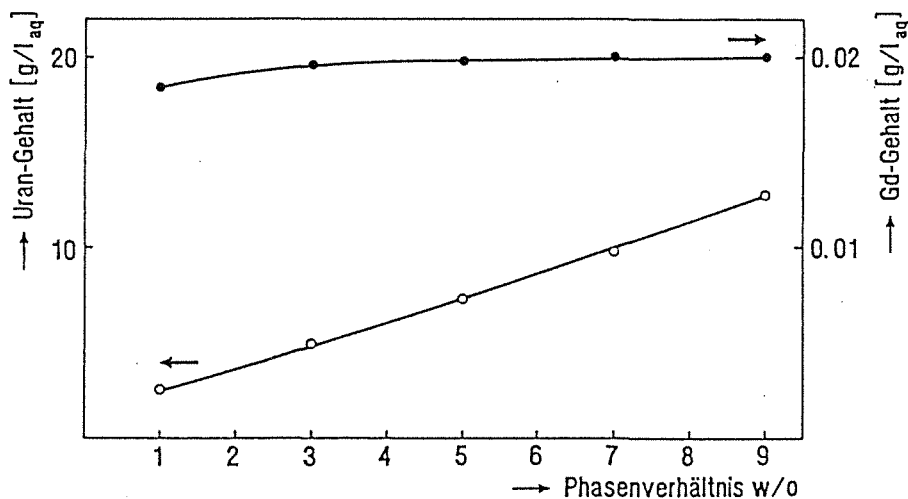


Abbildung (61): U- bzw. Gd - Gehalt in 3 M HNO₃ nach der Extraktion mit 30 Vol% TBP in Kerosin aus 3 M HNO₃ bei Verwendung unterschiedlicher w/o - Phasenverhältnisse; Kontaktzeit: 15 Minuten
 Uran - Gehalt der Aufgabelösung vor der Extraktion: 56,0 g/l
 Gd - Gehalt der Aufgabelösung vor der Extraktion: 0,02 g/l

Bei einem Verhältnis von wässriger zu organischer Phase von 1:1, verringert sich der Anteil des Urans in der wässrigen Lösung um 96 %, der des Gadoliniums dagegen lediglich um 7,5 %.

Der Uran - Restgehalt ist mit 2,5 g/l so gering, daß er leicht zusammen mit Zirkonium an einer Festbettkolonne zurückgehalten werden kann, während die Gd - Konzentration mit 0,0185 g / l weit oberhalb der fluorimetrischen Nachweisgrenze liegt.

Die zur vollständigen Uran - und Zirkonium - Abtrennung verwendete Festbettkolonne enthielt eine Polyacrylmatrix ohne funktionelle Gruppen (Lewatit; Korngröße 0,06 - 0,1 μm), die mit 50 Gew% einer Mischung aus 50 Vol% HDEHP in CHCl_3 getränkt war. Uran und Zirkonium wurden aus 3 M HNO_3 vollständig extrahiert, während Gadolinium bei dieser Säurekonzentration nicht zurückgehalten wurde; danach erfolgte die Gd - Abtrennung .

4.6.3 Demonstration der kontinuierlichen fluorimetrischen Gd - Bestimmung in einer Pulskolonne im Labormaßstab

Wie bereits erwähnt, müssen vor der fluorimetrischen Gd - Bestimmung die störenden Bestandteile aus der Lösung entfernt werden.

Der konzipierte Abtrennweg ist in Abbildung (15) schematisch dargestellt, die einzelnen Komponenten sind in Kapitel 3.10 beschrieben.

Für die Durchführung der Demonstrationsversuche zur kontinuierlichen Gd - Bestimmung wurde der Waschkolonne ein wässriger Teilstrom entzogen und einem einstufigen Misch - Absetzer eingeleitet, dem laufend frische organische Phase aus 30 Vol% TBP in Kerosin zudosiert wurde (Abbildung (62)).

Die beladene organische Phase wurde in die Waschkolonne geführt, während der wässrige, von Uran weitgehend befreite HNO_3 - Strom in einem Überlaufgefäß aufgefangen wurde. Der überwiegende Teil dieser Lösung wurde ebenfalls in die Waschkolonne zurückgeführt und nur ein geringer Teil durch die HDEHP - Festbettkolonne geleitet. Die aus der Festbettkolonne strömende Lösung wurde dann auf 0,5 M HNO_3 eingestellt, der Gd - Extraktionsapparatur zudosiert (Abbildung (63)) und nach dem Verlassen in 50 ml - Kautexflaschen aufgefangen.

Die Gd - Gehaltsbestimmung erfolgte γ -spektroskopisch. Die ausströmende H_2SO_4 - Lösung wurde durch ein unbeladenes Polyacrylfestbett geleitet, um Reste

organischer Bestandteile abzutrennen, und in der nachgeschalteten Durchflußküvette fluorimetrisch untersucht. Der Verlauf der Gd - Konzentration in der Lösung wurde durch einen Schreiber aufgezeichnet, die aus der Durchflußküvette austretende Lösung aufgefangen und zur Gegenprobe zusätzlich gamma-spektroskopisch untersucht.

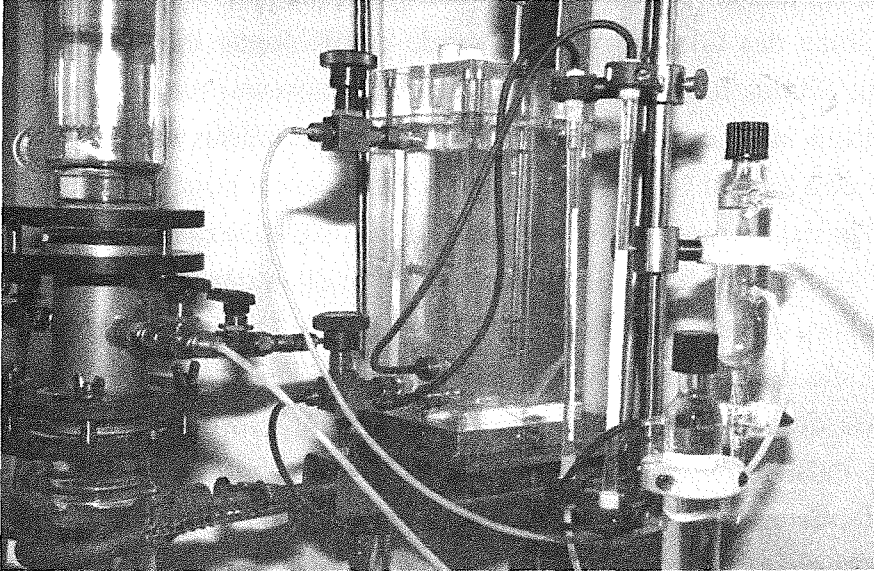


Abbildung (62): Photographie der aus Probenahmestelle und Mischabsetzer bestehenden Einheit

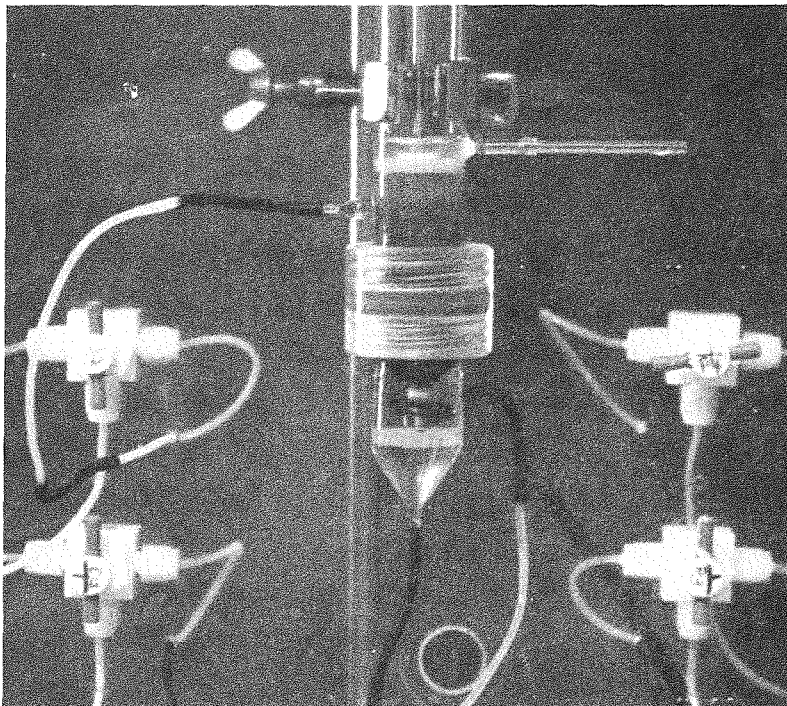


Abbildung (63): Photographie der Gd - Extraktionsapparatur

Zu Beginn des Versuchs wurde durch inniges Vermischen der beladenen organischen und unbeladenen wässrigen Lösung das Extraktionsgleichgewicht in der Waschkolonne eingestellt, wobei ein o/w - Phasenverhältnis von 6.66:1 eingehalten werden konnte. Die photometrisch bestimmte Urankonzentration der wässrigen Lösung lag danach bei 53,2 g/l, die gammaspektroskopisch bestimmten Gehalte des Gd, Ru und Zr bei 0,0192 g/l, 0,007 g/l, 0,064 g/l.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde der Kolonne ein kleiner wässriger Teilstrom mit 100 ml/h entzogen und in den Mischabsetzer eingespeist; das o/w - Phasenverhältnis lag hier bei 3:1. Das hohe Phasenverhältnis mußte gewählt werden, um bei den kurzen Kontaktzeiten eine ausreichend hohe Uranextraktion zu erreichen. Wie sich herausstellte, hatte das auf die Gd - Extraktion keinen spürbaren Einfluß. Nach der Extraktion war der Urangehalt in der wässrigen Lösung auf 2,1 g/l gesunken, der des Gadoliniums auf 0,0178 g/l. Die Zr - Konzentration lag bei 0,059 g/l, die des Rutheniums bei 0,0061 g/l. Ein Teilstrom von 45 ml/h dieser Lösung wurde durch die HDEHP - Festbettkolonne gefördert, und der restliche Strom in die Pulskolonne zurückgeführt. Uran und Zirkonium wurden quantitativ auf der Kolonne zurückgehalten, während die Gd- und Ru - Konzentrationen unverändert blieben.

Vor dem Eintritt der salpetersauren, von Uran befreiten Lösung in die Gd - Extraktionsapparatur mußte die Molarität der HNO_3 auf ca. 0,5 M eingestellt werden. Die Zumischung des Wassers zur 3,4 M HNO_3 geschah durch das Fördern der beiden wässrigen Lösungen mit einer gemeinsamen Pumpe, wobei der Zulauf des Wassers durch einen Schlauch mit 5 mal größerem Durchmesser und einem einstellbaren Ventil geregelt wurde. Als Mischvorrichtung diente ein Teflon - T - Stück. Der Wasserzulauf wurde solange variiert, bis eine konstante HNO_3 - Molarität von 0,51 M erreicht war. Die Molaritätseinstellung wurde dabei in kleinen zeitlichen Abständen durch Titration verfolgt. Durch das auf diese Weise zudosierte Wasser erreichte die Dosiergeschwindigkeit der mit Gd beladenen wässrigen Lösung einen Wert von 300 ml/h, so daß die Gd - Konzentration durch Verdünnung auf 0,0027 g/l und die des Rutheniums auf 0,0009 g/l sank. Die Dosiergeschwindigkeit der 4 M H_2SO_4 wurde auf 150 ml/h eingestellt, so daß in der Rückextraktionsphase eine Anreicherung um den Faktor 2 zu beobachten war. Im Folgenden sind noch einmal die allgemeinen Versuchsbedingungen im Einzelnen aufgeführt:

Waschkolonne

Organische Phase:	30 Vol% TBP in Kerosin
Wässrige Phase:	3,4 M HNO ₃ 53,2 g/l U 0,0192 g/l Gd 0,002 g/l Ru 0,014 g/l Zr
Pulsfrequenz:	60 Pulse /min
Hub:	4 mm
HNO ₃ - Dosiergeschwindigkeit:	2,1 l/h
Organische Dosiergeschwindigkeit:	2,1 l/h
Phasenverhältnis o / w:	6,66:1

Mischabsetzer

Organische Phase:	30 Vol% TBP in Kerosin
Wässrige Phase	3,4 M HNO ₃ 2,1 g/l U 0,0178 g/l Gd 0,0061 g/l Ru 0,059 g/l Zr
Phasenverhältnis o/w:	3:1
HNO ₃ - Entnahme aus der Pulskolonne:	100 ml/h
Dosiergeschwindigkeit org. Phase:	100 ml/h
Wässriger Teilstrom in Pulskolonne zurück:	55 ml/h
Wässriger Teilstrom zur Festbettkolonne:	45 ml/h

Festbettkolonne

Füllung:	Lewatit; Korndurchmesser 0,06 - 0,1 mm
Extraktionsmittel:	50 Vol% HDEHP in CHCl ₃
Beladung der Matrix:	50 Gew.%
U - Gehalt in HNO ₃ nach Kolonne:	nicht nachweisbar

Gd - Gehalt in HNO ₃ nach Kolonne:	0,0178 g/l
Ru - Gehalt in HNO ₃ nach Kolonne:	0,0068 g/l
Zr - Gehalt in HNO ₃ nach Kolonne:	nicht nachweisbar

Extraktionsapparatur

Aufgabelösung:	0,51 M HNO ₃ 0,0027 g/l Gd 0,00093 g/l Ru
Dosiergeschwindigkeit:	300 ml/h
Rückextraktionslösung:	4 M H ₂ SO ₄
Dosiergeschwindigkeit:	150 ml/h
Organische Phase:	63 Vol% HDEHP in CHCl ₃
Rührgeschwindigkeit:	1200 U/min

Fluorimeter

Anregungswellenlänge λ (ex):	273 nm
Emissionswellenlänge λ (em):	312 nm
Anregungsspaltweite s (ex):	2,5 nm
Emissionsspaltweite s (em):	20,0 nm
Zeitverzögerung:	0.03 ms
Fenster:	0,1 ms
Verstärkung:	1 - 50

In Abbildung (64) sind die Gd - Impulszahlen der aus der Extraktionsapparatur austretenden wässrigen Phasen, in Abbildung (65) die Gd - Lumineszenzintensitäten der schwefelsauren Rückextraktionslösung als Funktion der Betriebszeit aufgetragen.

Zu Beginn des Versuchs, d. h. nach Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes in der Pulskolonne waren Zuleitungen, Festbettkolonne und Extraktionsapparatur mit einer inaktiven 0,5 M HNO₃ - Lösung gefüllt. Nach Inbetriebnahme der Gesamtanordnung wurde diese zunächst durch die aktive Lösung des Mischabsetzers verdrängt, was sich in einem Anwachsen der Gd - Impulszahlen im salpetersauren

Auslauf der Extraktionsapparatur bemerkbar machte. Ein Teil des Gadoliniums wurde extrahiert und zeitverzögert rückextrahiert, so daß nach 50 min auch die Gd-Lumineszenz und parallel dazu die Gd-Impulszahlen der schwefelsauren Lösung anstiegen. Nach 160 min war das Gleichgewicht in der Extraktionsapparatur erreicht, die Gd - Impulszahlen beider wässriger Lösungen und die Gd - Lumineszenz der H_2SO_4 blieben konstant.

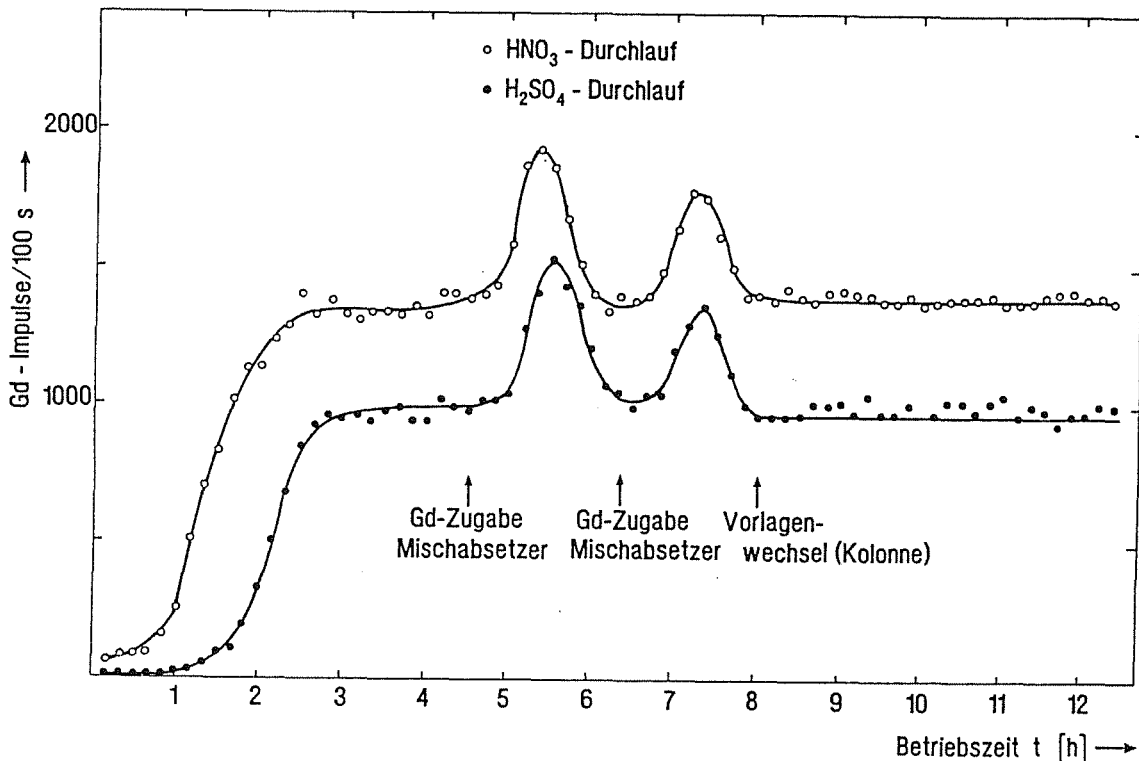


Abbildung (64): Gd - 153 - Impulse /100s in den wässrigen, aus der Extraktionsapparatur strömenden Phasen als Funktion der Betriebszeit t ;
 $v(\text{HNO}_3) = 300 \text{ ml/h}$; $v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 150 \text{ ml/h}$
 Rührgeschwindigkeit: 1200 U / min; Rückextraktionsphase: 4 M H_2SO_4 ; Aufgabelösung: a) 0,0027 g/l Gd und 0,0009 g/l Ru in 0,51 M HNO_3 ; b) 0,027 g/l Gd in 0,54 M HNO_3 ; Organische Phase: 63 Vol% HDEHP in CHCl_3

Die erreichte Lumineszenzintensität entsprach einer Gd - Konzentration von 0,00068 g/l. Sie wurde durch Aufstockung mit einem Standard bekannten Gd - Gehalts ermittelt. Die Gd - Impulszahlen der wässrigen Lösung spiegeln deren

prozentualen Anteil wider. Die in den Extraktionsapparat eintretende Lösung hatte einen Gehalt von 0,0027 g / l und einen Traceranteil von 1913 Imp / 100s. Die mittleren Impulszahlen im HNO₃ - Auslauf waren 1330 Imp / 100s, was eine Extraktion von 30,5 % bedeutet. Die schwefelsaure Lösung wies mittlere Impulszahlen von 980 Imp / 100s auf, das entsprach, bei Berücksichtigung eines Anreicherungs-faktors von 2, einer Rückextraktion von 25,6 %, die Gd - Konzentration lag demnach in der schwefelsauren Lösung bei 0,0007 g/l. Das ergab eine Abwei-chung vom fluorimetrisch ermittelten Wert von ca. 3 %.

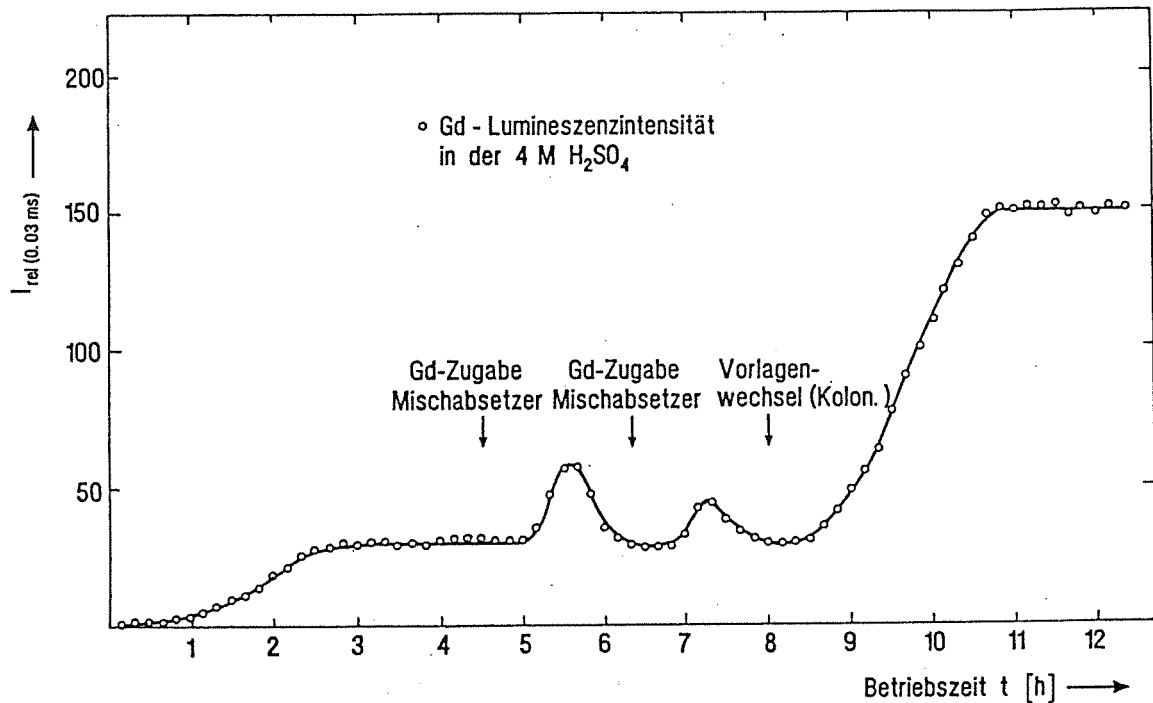


Abbildung (65): Gd - Lumineszenzintensität I_{rel} 0,03 ms nach dem Anregungs-puls in der ausströmenden H₂SO₄ - Lösung als Funktion der Betriebszeit t ; Bedingungen siehe Abbildung (65)

$$\lambda(ex) = 273 \text{ nm}, \lambda(em) = 312 \text{ nm};$$

$$s(ex) = 2,5 \text{ nm}, s(em) = 20,0 \text{ nm}$$

Zur Demonstration des Ansprechverhaltens wurde nach Erreichen des Gleichgewichts die Gd - Konzentration im Auslauf des Mischabsetzers durch Zusatz von 10 ml einer konzentrierteren Gd - Lösung mit höherem Traceranteil gesteigert. Die Reaktion darauf war nach der Auswertung in allen drei Kurven gleichermaßen

zu beobachten. Gd - und Tracerzuwachs machten sich durch eine Erhöhung der Lumineszenzintensität und der Impulszahlen deutlich bemerkbar. Sie gingen auf die Ursprungswerte zurück, nachdem die Konzentrationswelle die Apparatur durchlaufen hatte. Auch im zweiten Fall, der Zugabe einer geringeren Menge der konzentrierteren Gd - Lösung, war dieser Effekt zu beobachten.

Die fluorimetrisch ermittelten Gd - Werte spiegelten somit das Geschehen in der HNO_3 - Lösung korrekt wider.

Im letzten Teil des Versuchs sollte zusätzlich gezeigt werden, daß auch eine Konzentrationsänderung in der Waschkolonne fluorimetrisch erfaßt werden kann. Hierzu wurde die mit U und Gd beladene wässrige Lösung der Pulskolonne gegen eine gleichen U- Gehaltes, aber fünffacher Gd - Konzentration, ausgetauscht, wobei der absolute Traceranteil konstant blieb. Der Austausch wurde ohne Unterbrechung des Versuchs bewerkstelligt. Während die alte wässrige Lösung dem unteren Dekanter entzogen wurde, erfolgte die Zudosierung der neuen in den oberen Dekanter.

Wie aus der Abbildung (64) hervorgeht, befand sich das Extraktionssystem auch nach dem Austausch im Gleichgewicht. Die Impulszahlen beider wässriger Ströme blieben konstant, da die Kapazität des HDEHP auch bei der höheren Gd - Konzentration in der Aufgabelösung nicht erreicht wurde. Der leichte Anstieg der Impulszahlen ist auf die etwas erhöhte Molarität der HNO_3 - Lösung zurückzuführen, die nach dem Austausch bei 0,54 M lag, so daß die Extraktion geringfügig sank.

Wie Abbildung (65) zeigt, führte dagegen der Ersatz der niedrigkonzentrierten Gd - Lösung im Mischabsetzer durch die höher konzentrierte der Pulskolonne bereits nach 30 Minuten zu einem kontinuierlichen Anwachsen der Gd - Lumineszenzintensität in der H_2SO_4 . Das Erreichen der Endkonzentration war am konstanten Verlauf der Lumineszenzkurve zu erkennen.

Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren die Eignung des entwickelten Verfahrens für die kontinuierliche Erfassung der Gd - Konzentration bzw. auftretenden Änderungen im untersuchten Prozeßstrom.

5.0 SCHLUSSBETRACHTUNG

Die entwickelte Extraktionsapparatur stellt eine allgemeine Lösung für das Problem der kontinuierlichen Überführung einer Spezies von einer wässrigen Phase in eine andere wässrige Phase dar.

Ihre Anwendung setzt nur die Verträglichkeit des Extraktionsmittels mit einem schweren organischen Lösungsmittel und die Möglichkeit voraus, zwischen Extraktions- und Rückextraktionslösung einen Dichteunterschied herzustellen.

Die Eigenschaften des Apparates eröffnen eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten, angefangen bei analytischen Aufgaben wie der hier vorgestellten Überwachung der Dekontamination eines Prozeßstroms durch Kombination mit einem im Durchfluß arbeitenden Analysengerät, bis zur präparativen Anreicherung eines Ions in einem gewünschten Medium.

Die analytischen Aufgaben können am besten durch eine miniaturisierte Apparatur wahrgenommen werden, da durch Verringerung des Totvolumens ein schnelleres Ansprechen auf Konzentrationsänderungen realisiert werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, daß für jede Apparatur eine Durchflußgeschwindigkeit existiert, bei der die maximale Extraktion erreicht wird. Sie sinkt mit abnehmendem Volumen der Vorrichtung. Die absolut konstante Dosierung der wässrigen Phasen, die zur Aufrechterhaltung einer kontinuierlichen Extraktion zwingend notwendig ist, wird bei geringen Flüssen zunehmend schwieriger.

Die hier eingesetzte Apparatur mußte aufgrund der vorgegebenen Maßstabbeschränkung der Pulskolonne extrem klein dimensioniert werden, um mit den vorgegebenen niedrigen Flüssen akzeptable Ansprechzeiten zu erreichen. Im realen Fall sind für Waschextraktionskolonnen Abmessungen von 30 cm Durchmesser und ca. 12 m Höhe üblich, was einer Maßstabsvergrößerung um den Faktor 200 gegenüber der eingesetzten Kolonne entspricht. Hier würde die angesprochene Dosier- und Ansprechproblematik vollständig entfallen.

Die kontinuierliche fluorimetrische Bestimmung des Gadoliniums erwies sich als praxisgerecht. Eine erhebliche Verbesserung ließe sich durch Verwendung eines Laserfluorimeters mit der Möglichkeit zeitaufgelöster Messungen erreichen. So könnten auftretende Störungen durch mitgeschleppte organische Verunreinigungen eliminiert und die Nachweisempfindlichkeit verbessert werden / 92 /.

Ein wichtiger Aspekt, der bei langen Betriebszeiten berücksichtigt werden muß, ist der schleichende Verlust organischer Phase. Er wird sowohl durch die geringe, jedoch beobachtbare Löslichkeit des Extraktionsmittels in den wässrigen Phasen, als auch durch das Mitreißen organischer Tröpfchen verursacht. Dieser Effekt kann durch laufende Ergänzung des eingetretenen Extraktionsmittelverlustes behoben werden.

Neben dem beschriebenen analytischen Einsatz bietet die entwickelte Extraktionsapparatur ideale Voraussetzungen für den präparativen Einsatz. Hier können durch Einstellung unterschiedlicher Phasenflußverhältnisse hohe Anreicherungsgrade der im Rückextrakt befindlichen Spezies erreicht werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) St. Halaszovich, M. Laser in "Aktuelle Themen der Kernenergie", Forschungszentrum Jülich GmbH, (1990), S. 7
- (2) G. Koch, Chemiker-Zeitung, 2, (1977), S. 64
- (3) W. Issel, Kerntechnik, 18; (1976); S. 268
- (4) G. Koch, W. Ochsenfeld, H. Schmieder, W. Weinländer, Kerntechnik, 18, (1976), S. 253
- (5) P. Jelinek-Fink in "Entsorgung der Kerntechnik", Berichte des Symp. 19. - 20.1.1976, (1976), S.199
- (6) W. Schüller in "Entsorgung der Kerntechnik", Berichte des Symp. 19. - 20.1.1976 in Mainz, (1976), S. 85
- (7) W. Thomas, Reaktortagung 30.3. - 2.4.1976 in Düsseldorf, (1976), S. 501
- (8) W. Böhnert, H. Bonka, M. Munster, Reaktortagung 30.3.- 2.4. 1976 in Düsseldorf, (1976), S. 514
- (9) E.D. Clayton in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Transurane A2, (1973), S. 361
- (10) E.D. Clayton, S.R. Bierman, Actinides Reviews, 1, (1971), S. 409
- (11) S.R. Bierman, E.S. Murphy, E.D. Clayton, R.T. Keay, Report PNL-4976, (1984)
- (12) E. Warnecke, W. Comper, M. Pötzschke, Reaktortagung 30.3. - 2.4.1976 in Düsseldorf, (1976), S. 506
- (13) H. Würtz, Atomwirtschaft und Atomtechnik, 22, (1977), S.33
- (14) E.B. Johnson, Wintermeeting of the American Nucl. Soc., 12.-16.11. 1978 in Washington D.C., (1978), S. 256
- (15) G.W. McNair, D.R. Oden, R.C. Lloyd, Wintermeeting of the American Nucl. Soc., 12. - 16.11. 1978 in Washington D.C., (1978), S. 259
- (16) R.C. Lloyd, B.M. Durst, E.D. Clayton, Wintermeeting of the American Nucl. Soc., 12. - 16.11.1978 in Washington D.C., (1978), S. 260
- (17) H.T. Kerr, Wintermeeting of the American Nucl. Soc., 12. - 16.11.1978 in Washington D.C., (1978), S. 263
- (18) R.E. Wilson, S.R. Mortimer, Wintermeeting of the American Nucl. Soc., 12. - 16.11.1978 in Washington D.C., (1978), S. 264
- (19) R.C. Ashline, W.R. Waltz, Wintermeeting of the American Nucl. Soc., 12. - 16.11.1978 in Washington D.C., (1978), S. 265

- (20) J.L. Lee, Wintermeeting of the American Nucl. Soc., 12. - 16.11.1978 in Washington D.C., (1978), S. 267
- (21) W. Heinicken, W. Thomas, Wintermeeting of the American Nucl. Soc., 12. - 16.11.1978 in Washington D.C., (1978), S. 266
- (22) Annual Book of ASTM - Standards, Bd. 12.01, Nuclear Energy 1989, Standard C 788-81, "Standard specifications for nuclear grade uranyl nitrate solutions".
- (23) W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajak, J. Chem. Phys., Bd. 49, Nr. 10, (1968), S. 4412
- (24) S. P. Sinha, NATO Asi Ser. C, 109, (1983), S. 451
- (25) W.T. Carnall, in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", ed.: K.A. Gschneidner, J.R. und L. Eyring, North Holland Publ. Company, (1979), S. 171
- (26) L.C. Thompson, in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", ed.: K.A. Gschneidner, J.R. und L. Eyring, North Holland Publ. Company, (1979), S. 209
- (27) W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajak, J. Chem. Phys., Bd. 49, Nr. 10, (1968), S. 4443
- (28) J.L. Kropp, M.M. Windsor, J. Chem. Phys., Bd. 39, Nr. 7, (1963), S. 1623
- (29) G. Stein, E. Würtzberg, J. Chem Phys, Bd. 62, Nr. 1, (1975), S. 208
- (30) J.L. Kropp, M.M. Windsor, J. Chem. Phys., Bd. 42, Nr. 5, (1966), S. 1599
- (31) Y. Haas, G. Stein, J. Phys. Chem., Bd. 75, Nr. 24, (1971), S. 3668
- (32) G., Stein, Y. Haas, J. Chem. Phys., Bd. 76, Nr. 8, (1972), S. 1093
- (33) Y. Haas, G. Stein, J. Phys. Lett. (a), 11, (1971), S. 143
- (34) H. Kaiser, Z. Anal. Chem., 209, (1965), S. 1
- (35) H. H. Willard, L. L. Merrit Jr., J. A. Dean, F. A. Settle Jr., "Instrumental Methods of Analysis, 6. Auflage, Wadsworth Publ. Company, Belmont (1981)
- (36) S. Niese, M. Beer, D. Naumann, R. Köpsel, "Extraktive Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe", Akademie-Verlag, Berlin (1960)
- (37) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd D6 Uran, Springer Verlag, (1983), S. 86
- (38) Y. Hirashima, M. Mugita, J. Shiokawa, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, (1975), S. 1249
- (39) T. Lenz, M. Smutz, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, (1966), S. 1110

- (40) D.R. Peppard, G.W. Mason, J.L. Maier, W.J. Driscoll, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, (1957), S. 334
- (41) D.R. Peppard, G.W. Mason, *Nucl. Sci. Eng.*, 16, (1963), S. 382
- (42) T.C. Owens, M. Smutz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, (1968), S. 1617
- (43) D.F. Peppard, G.W. Mason, W.J. Driscoll, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, (1959), S. 141
- (44) B. Weaver, F.A. Kappelmann, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, (1968), S. 263
- (45) T.B. Pierce, P.F. Peck, *Analyst*, 88, (1963), S. 217
- (46) Sameh A. Ali, S.H. Eberle, *Inorg. Nucl. Sci.*, 7, (1971), S. 153
- (47) T. Ishimora, E. Nakamura, Eds., Report JAERI 1047, Tokio 1963
- (48) E. Hesford, H.A.C. McKay, *Trans. Faraday Soc.*, 54, (1958), S. 573
- (49) K. Alcock, G.F. Best, E. Hesford, H.A.C. McKay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6, (1958), S. 328
- (50) T.V. Healy, H.A.C. McKay, *Trans. Faraday Soc.*, 52, (1956), S. 633
- (51) J.E. Fleming, H. Lynton, *Chem. and Ind.*, (1960), S. 1415
- (52) G.F. Egorov, A.P. Ilozhev, A.S. Nikiforov, V.S. Smelov, V.B. Shevchenko, V.S. Shmidt, *Sov. Atm. Energy*, 47, (1979), S. 591
- (53) M.K.K. Shehata, A.H.W. Ahrens Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, (1969), S. 230
- (54) G.F. Best, H.A.C. McKay, P.R. Woodgate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, (1957), S. 315
- (55) I.M. Fletcher in "Process Chemistry", Bd I, Pergamon Press, (1958), S. 106
- (56) W.D. Bond in "Light Water Reactor Fuel Cycle", Ed.: R.G. Wymer, B.L. Vondra Jr., CRC - Press Inc., Florida 1981, S. 103
- (57) H.A.C. McKay, R.Y.W. Streeton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, (1965), S. 879
- (58) E. Hesford, H.A.C. McKay, D. Scargill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, (1957), S. 321
- (59) R.L. Stevenson, P.E. Smith in *Reactor Handbook*, Bd. II, S 107, Interscience Publ., New York (1961)
- (60) W. Ochsenfeld, G. Baumgärtel, H. Schmieder, *KfK-Bericht* 680, (1976)
- (61) D.M. Donaldson, K. Hartley, P. Lees, N. Parkinson, *Trans. AIME* 227, (1963), S. 191
- (62) D.E. Horner, USAEC-Report ORNL-4724, (1971)
- (63) K. Alcock, F.C. Bedford, W.H. Hardwick, H.A.C. McKay; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, (1957), S. 100

- (64) G. Petrich, A. Kolarik; Report KfK - 2576, (1977)
- (65) J.T. Long; "Engineering for nuclear fuel reprocessing", Am. Nucl. Soc., La grange Park III., (1978), S. 544
- (66) Calven J.T., US Atomic Energy Comission Report DP - 140, (1956)
- (67) W.J. Mottl; US Atomic Energy Comission Report DP - 130, (1955)
- (68) A.D. Ryan, F.L. Daley, R.S. Lourie; Chem. Eng. Prog., 55, (1959), S. 70
- (69) R. Kroebel, A. Maier, Proc. Int. Solv. Extraction Conf., 35, Lyon (1974), S. 2095
- (70) W. Ochsenfeld, J. Schön, D. Smits, E. Tullius, Kerntechnik, Bd. 6, Nr. 18, (1976)
- (71) H. Eschrich, W. Ochsenfeld, Separation Science and Technology, 15, (1980), S. 697
- (72) Sameh A. Ali, U. Berndt, U. Kaminski, W. Leifeld, KfK - Bericht Nr. 4239, (1986)
- (73) Sameh A. Ali, U. Berndt, U. Kaminski, W. Leifeld, W. Rottmann, KfK - Bericht Nr. 4394, (1987)
- (74) Sameh A. Ali, U. Kaminski, W. Mödritscher, W. Rottmann, KfK - Bericht Nr. 4544, (1989)
- (75) W. Seelmann - Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, H. Klewe - Nebenius, Nuklidkarte, Kernforschungszentrum Karlsruhe, (1981)
- (76) S. Schoof, E. Mainka, E. Hellmund in "Proc. 28. th Conf. Anal. Chem. Energ. Technol. , Knoxville (Tenn.) 1985, ed.: W.R. Laing, (1986), S. 251
- (77) J. Schön, H.J. Bleyl, M. Kluth, Int. of Chem. Eng. Symp. Ser., No. 103, (1987), S. 149
- (78) J. Bürck, K. Krämer, W. König, KfK - Bericht 4672, (1990)
- (79) K. Doerffel, "Statistik in der analytischen Chemie", Verlag Chemie Weinheim 1984
- (80) M.D. Marcantonatos, M. Deschaux, J.J. Vuilleumier, Chem. Phys. Lett., Bd 91, Nr. 2, (1982), S. 149
- (81) J.J. Vuilleumier, M. Deschaux, M.D. Marcantonatos, Chem. Phys. Letters, Bd. 86, Nr. 3, (1982), S. 242
- (82) B.G. Wybourne, Phys. Rev., 148, (1966), S. 317
- (83) N.A. Nazarenko, N.S. Poluetkov, V.T. Mishchenko, L.O Kononenko, A.A. Kucher, N.N. Aleksandrova, Doklady Akad. Nauk. SSSR, Bd. 266, Nr. 2, (1982), S. 399

- (84) M. Stavola, J.M. Friedman, R.A. Stepnoski, M.G. Sceats, Chem. Phys. Letters, Bd. 80, Nr. 1, (1981), S. 192
- (85) E.V. Kondrat'eva, Optics and Spectroscopy, Bd. 8, Nr. 1, (1966), S. 66
- (86) E.V. Kondrat'eva, G.S. Lazeeva, Optics and Spectroscopy, Bd. 8, Nr. 1 (1966), S. 67
- (87) J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L.G. Sillen, "Stability Constants of Metal-ion - Complexes, Bd. I, Special Publ. Nr.6, The Chem. Soc., Burlington House, W.1, 1957
- (88) M. Elbanowski, S. Lis, B. Makowka, J. Konarski, Monatshefte f. Chemie, 116, (1985), S. 901
- (89) M. Elbanowski, S. Lis, J. Konarski, B. Makowka, Monatshefte f. Chemie, 118, (1987), S. 907
- (90) M. Elbanowski, S. Lis, B. Makowka, J. Konarski, Inorg. Chim. Acta, 139, (1987), S. 299
- (91) H. Remy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Bd. I, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1959
- (92) U. Hoepfener - Kramar, E. Mainka, KfK - Bericht Nr. 4782, (1990)

TABELLENANHANG

Tabelle (8): Gd - Lumineszenzintensität als Funktion der Zeit nach dem Anregungspuls (Abklingkurve) in EDTA (pH = 6,0)
 $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,001 \text{ M}$, $c(\text{EDTA}) = 0,005 \text{ M}$
 $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ ns}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ ns}$

Zeit t [ms]	I_{rel}	$\ln I_{\text{rel}}$
0,00	259,80	5,56
0,01	204,38	5,32
0,02	192,40	5,26
0,03	190,50	5,25
0,04	188,60	5,24
0,05	184,90	5,22
0,06	186,70	5,23
0,07	184,90	5,24
0,08	184,90	5,24
0,09	184,90	5,22
0,10	184,90	5,22
0,20	188,60	5,24
0,30	186,79	5,23
0,40	148,40	5,00
0,50	179,40	5,19
0,60	177,70	5,18
0,70	177,70	5,18
0,80	172,43	5,15
0,90	170,70	5,14
1,00	167,30	5,12
2,00	162,39	5,09
3,00	145,47	4,90
4,00	119,10	4,78
5,00	100,48	4,61
6,00	84,70	4,44
7,00	74,40	4,31
8,00	60,90	4,11
9,00	51,40	3,94
10,00	44,25	3,79
11,00	37,33	3,62
12,00	26,50	3,28

Tabelle (9): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzabklingkurve von der Menge des zugesetzten NiSO₄; c (Gd³⁺) = 0,001 M, c (DTPA) = 0,005 M (pH = 5,0); λ (ex) = 274 nm, λ (em) = 313 nm s (ex) = 2,5 nm, s (em) = 5,0 nm; (s = Spaltweiten)

NiSO ₄ (1,16 ppm)		NiSO ₄ (11,6 ppm)		NiSO ₄ (16,2 ppm)		NiSO ₄ (42 ppm)	
t [ms]	ln I _{rel}	t [ms]	ln I _{rel}	t [ms]	ln I _{rel}	t [ms]	ln I _{rel}
1	4,54	1	4,52	1	4,44	0,5	4,57
2	4,35	2	4,26	2	4,13	1,5	4,22
3	4,15	3	4,02	3	3,82	2,5	3,87
4	3,95	4	3,78	4	3,51	3,5	3,52
5	3,75	5	3,52	5	3,19	4,5	3,18
6	3,56	6	3,28	6	2,88	5,5	2,83
7	3,36	7	3,03	7	2,58	6,5	2,50
8	3,17	8	2,77	8	2,28	7,5	2,15
9	2,98	9	2,53	9	1,95	8,5	1,81
10	2,78	10	2,29	10	1,62	9,5	1,48
11	2,58	11	2,03	11	1,36	10,5	1,14
12	2,38	12	1,79	12	1,01	11,5	0,81
$\tau = 5,11$ ms		$\tau = 4,03$ ms		$\tau = 3,22$ ms		$\tau = 2,9$ ms	

Tabelle (10): γ -Spektrum eines Gemisches aus Gd - 153, Am - 241, Eu - 152, Ce - 144, Ru - 106/Rh - 106 und Zr - 95/Nb - 95

Nuklid	Linie [keV]
Gd - 153	41,54
	97,50
	103,20
Am - 241	59,54
Eu - 152	121,80
	244,70
	344,00
	778,80
Ce - 144	133,50
Ru - 106/Rh - 106	511,80
Zr - 95	724,20
	756,70
Nb - 95	765,80

Tabelle (11): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzlebensdauer τ und - intensität I_{rel} zum Zeitpunkt des Anregungspulses vom pH - Wert einer 0,005 M DTPA - Lösung; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,001 \text{ M}$
 $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}, \lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}, s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}; (s = \text{Spaltweiten})$

pH	τ [ms]	I_{rel}	ph	τ [ms]	I_{rel}	pH	τ [ms]	I_{rel}
1,1	5,4	13,8	0,6	5,7	12,6	1,0	5,7	12,7
	5,4	14,0		5,7	12,7		5,9	12,9
	5,9	13,1						
2,0	4,4	18,9	1,1	6,6	13,6	1,9	4,1	16,1
	4,4	19,5		6,6	13,6		4,1	16,1
3,0	5,3	19,8	2,0	4,3	18,5	2,8	5,2	19,6
	5,3	20,1		4,3	18,5		5,2	19,7
4,0	5,6	21,8	3,0	5,6	19,4	3,9	5,7	20,1
	5,6	21,7		5,6	19,4		5,7	20,3
5,0	5,7	20,8	4,0	5,5	19,95	4,8	5,7	21,1
	5,7	20,8		5,5	19,95		5,7	21,1
,06	5,7	21,6	5,0	5,5	20,5	5,8	5,5	20,7
	5,7	21,4		5,5	20,5		5,8	20,7
7,2	5,5	21,1	6,1	5,45	20,1	6,8	5,7	20,1
	5,5	20,7		5,45	20,3		5,7	20,2
							5,7	20,5
8,0	5,6	21,3	7,0	5,5	21,5	7,8	5,6	20,1
	5,6	21,5		5,5	21,7		5,6	20,4
9,1	5,7	20,4	8,1	5,7	20,9	8,7	5,6	20,6
	5,7	20,4		5,7	21,1		5,6	20,8
							5,6	21,0
10,0	5,8	21,9	9,2	5,7	20,8	9,6	5,7	20,2
	5,8	21,9		5,7	20,6		5,7	20,6
						5,7	20,9	
						5,7	21,5	

pH	τ [ms]	I_{rel}	pH	τ [ms]	I_{rel}	pH	τ [ms]	I_{rel}
10,9	5,7	21,4	10,15	5,6	20,8	10,6	5,8	21,0
	5,7	21,5		5,6	21,0		5,6	20,7
							5,6	20,4
							5,6	20,1
11,7	5,8	20,6	11,30	5,8	21,1	11,3	5,8	20,2
	5,8	20,8		5,8	21,3		5,8	20,4
							5,8	20,7

Tabelle (12): Abhängigkeit von Gd - Lumineszenzlebensdauer τ und - intensität I_{rel} zum Zeitpunkt des Anregungspulses vom pH - Wert einer 4 M H_2SO_4 - Lösung; $c(Gd^{3+}) = 0,005 M$
 $\lambda(ex) = 273 nm, \lambda(em) = 312 nm$
 $s(ex) = 2,5 nm, s(em) = 5,0 nm; (s = Spaltweiten)$

pH	τ [ms]	I_{rel}	pH	τ [ms]	I_{rel}	pH	τ [ms]	I_{rel}
0,0	7,1	13,8	0	7,1	14,4	0	7,10	13,4
	7,1	14,0		7,1	14,5		7,00	13,6
1,1	5,6	13,8	1,7	5,5	13,9	1,0	6,60	14,1
	5,0	14,0		5,5	13,6		6,61	14,1
1,7	4,7	13,2	2,5	4,6	13,5	1,7	5,10	13,5
	4,9	13,4		4,7	13,7		5,10	13,5
2,4	4,3	13,5	3,7	3,8	13,7	2,5	4,40	13,7
	4,6	13,7		3,8	13,5		4,40	13,9
2,7	4,3	13,0	4,4	2,3	12,5	3,5	3,50	14,1
	4,5	13,1		2,5	12,7		3,65	14,3
	4,5	13,1		2,5	13,2		3,65	14,3
3,6	3,5	13,8	5,3	2,0	12,5	4,7	2,10	14,3
	3,7	13,8		1,7	13,5		2,10	13,7
				1,9	14,0			
4,5	2,3	13,8	6,3	1,7	14,6	5,0	1,50	13,9
	2,5	13,6		1,7	14,3		1,70	13,7
	2,5	13,4		1,7	12,5			

pH	τ [ms]	I_{rel}	pH	τ [ms]	I_{rel}	pH	τ [ms]	I_{rel}
5,2	1,8	13,3				6,2	1,50	13,8
	1,8	13,4					1,50	14,9
							1,50	15,7
6,1	1,5	13,0						
	1,7	13,5						

Tabelle (13): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzlebensdauer τ und - intensität I_{rel} zum Zeitpunkt des Anregungspulses vom Gd zu DTPA - Verhältnis in der Lösung bei pH = 5; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$
 $\lambda(\text{ex}) = 274 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$; ($s = \text{Spaltweiten}$)

Gd / DTPA	τ [ms]	I_{rel}
1 : 0,1	1,30	12,31
	1,31	12,3
	1,30	12,3
1 : 0,5	2,50	15,0
	2,52	15,4
	2,51	15,8
1 : 1	5,50	19,1
	5,70	19,6
	5,90	19,8
1 : 2	6,00	19,7
	6,10	20,0
	6,00	20,0
1 : 3	5,90	19,9
	5,90	19,7
	5,91	19,9
1 : 4	6,00	19,7
	6,10	20,4
	6,00	20,4
1 : 8	5,70	19,9
	5,40	19,9
	5,70	20,4

Tabelle (14): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzlebensdauer τ und - intensität I_{rel} zum Zeitpunkt des Anregungspulses vom H_2SO_4 - Gehalt der Lösung; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$

$\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$

$s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$; (s = Spaltweiten)

H_2SO_4 - Gehalt [M]	Lebensdauer τ [ms]	I_{rel}
0,1	3,19	27,7
0,5	3,20	28,8
1,0	3,40	28
1,5	3,20	28,8
2,0	3,01	27,5
2,5	3,19	27,5
3,0	3,34	27,6
3,5	3,16	28,7
4,0	3,26	28,5
4,0	3,00	28,5
4,5	3,14	27,0
5,0	3,30	27,2

Tabelle (15): Abhängigkeit der Gd - Lumineszenzlebensdauer τ von der Temperatur in unterschiedlichen Medien; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,001 \text{ M}$

a) $0,005 \text{ M HEDTA, (pH = 6,2)}$ $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$,
 $\lambda(\text{em}) = 313 \text{ nm}$, $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$

b) $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$,
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$; $s(\text{em}) = 5,0 \text{ nm}$; ($s = \text{Spaltweiten}$)

Temperatur [°C]	Lebensdauer τ (HEDTA) [ms]	Lebensdauer τ (H ₂ SO ₄) [ms]
9,2	6,56	2,09
14,6	6,28	1,87
18,5	6,00	1,82
22,8	5,88	1,65
28,0	5,57	1,54
33,8	5,17	1,27

Tabelle (16): Einfluß der zugesetzten HNO_3 - Menge auf die Gd - Lumineszenzlebensdauer τ und - intensität I_{rel} 0,03 ms nach dem Anregungspuls

$c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

$\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$

$s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$; (s = Spaltweiten)

HNO_3 - Gehalt [M]	Lebensdauer τ [ms]	I_{rel}
538	0,388	27,65
1075	0,207	24,46
1614	0,144	21,36
2152	0,104	18,4
2690	0,087	15,98
3228	0,077	13,69
3766	0,072	12,32
4304	0,053	10,65
4842	0,048	9,67
5380	0,043	8,23
10760	0,03	2,73

Tabelle (17): Einfluß der zugesetzten Ru^{3+} - Menge auf die Gd - Lumineszenz-
 lebensdauer τ und - intensität I_{rel} 0,03 ms nach dem Anregungs-
 puls

$c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$;

$\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$;

$s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$; (s = Spaltweiten)

Ru^{3+} - Gehalt [ppm]	Lebensdauer τ [ms]	I_{rel}
32,7	0,896	28,90
65,4	0,593	26,50
99,0	0,371	24,30
131,6	0,289	21,60
164,2	0,246	19,90
197,9	0,204	18,14
230,0	0,174	16,31
263,0	0,152	14,77
297,0	0,137	13,00
330,0	0,144	13,95
663,0	0,070	4,40
989,0	0,043	1,57
1316,0	0,034	0,73
1643,0	0,041	0,33

Tabelle (18): Einfluß der zugesetzten UO_2^{2+} - Menge auf die Gd - Lumineszenzlebensdauer τ und - intensität I_{rel} 0,03 ms nach dem Anregungspuls; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$; (s = Spaltweiten)

UO_2^{2+} - Gehalt [ppm]	Lebensdauer τ [ms]	I_{rel}
1,4	3,890	32,75
2,8	3,260	32,41
7,0	1,920	31,30
14,0	1,320	31,85
28,0	0,490	30,60
42,0	0,360	29,78
56,0	0,320	28,13
70,0	0,260	27,74
84,0	0,230	25,35
98,0	0,190	24,50
112,0	0,189	22,66
126,0	0,179	22,86
140,0	0,590	21,70
280,0	0,086	13,86
560,0	0,042	5,72
700,0	0,036	3,92

Tabelle (19): Einfluß der zugesetzten Pu^{4+} - Menge auf die Gd - Lumineszenz-
 lebensdauer τ und - intensität I_{rel} 0,03 ms nach dem Anregungs-
 puls; $c(\text{Gd}^{3+}) = 0,005 \text{ M}$ in $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
 $\lambda(\text{ex}) = 273 \text{ nm}$, $\lambda(\text{em}) = 312 \text{ nm}$
 $s(\text{ex}) = 2,5 \text{ nm}$, $s(\text{em}) = 20,0 \text{ nm}$; ($s = \text{Spaltweiten}$)

Pu^{4+} Gehalt [ppm]	Lebensdauer τ [ms]	I_{rel}
3,6	0,260	21,4
7,2	0,160	17,0
10,8	0,100	13,0
18,0	0,074	6,8
36,0	0,048	2,0
54,0	0,032	1,8

Tabelle (20): Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Am, Ce
 und Eu bei Extraktion in 50 Vol% HDEHP gelöst in Kerosin als
 Funktion der HNO_3 - Konzentration der wässrigen Lösung,
 Kontaktzeit : 10 Minuten

HNO_3 [M]	Gadolinium		Americium	
	K_D	$\lg K_D$	K_D	$\lg K_D$
0,5	17,780	1,25	2,390	0,38
1,0	3,800	0,58	0,430	- 0,36
2,0	0,660	- 0,18	0,110	- 0,96
3,0	0,290	- 0,54	0,060	- 1,22
4,0	0,190	- 0,71	0,046	- 1,33
5,0	0,162	- 0,79	0,043	- 1,37

HNO ₃ [M]	Europium		Cer	
	K _D	lg K _D	K _D	lg K _D
0,5	12,580	1,10	4,570	0,66
1,0	2,810	0,45	0,910	- 0,04
2,0	0,480	- 0,32	0,162	- 0,79
3,0	0,220	- 0,66	0,079	- 1,10
4,0	0,162	- 0,79	0,057	- 1,24
5,0	0,140	- 0,85	0,050	- 1,30

Tabelle (21): Trennfaktoren der Paare Gd / Am, Gd / Ce und Gd / Eu für die Extraktion mit 50 Vol% HDEHP gelöst in Kerosin als Funktion der HNO₃ - Konzentration,

HNO ₃ [M]	(Gd / Am)	(Gd / Ce)	(Gd / Eu)
0,5	7,44	3,89	1,41
1,0	8,83	4,17	1,35
2,0	6,00	4,07	1,37
3,0	4,83	3,67	1,32
4,0	4,13	3,33	1,17
5,0	3,76	3,24	1,15

Tabelle (22): Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Am, Ce und Eu bei der Rückextraktion aus 50 Vol% HDEHP in Kerosin als Funktion der H_2SO_4 - Konzentration;
 Kontaktzeit : 10 Minuten

H_2SO_4 [M]	Gadolinium		Americium	
	K_D	lg K_D	K_D	lg K_D
0,5	9,300	0,97	0,970	- 0,012
1,0	0,970	- 0,01	0,090	- 1,040
1,5	0,246	- 0,61	0,041	- 1,380
2,0	0,111	- 0,95	0,023	- 1,640
2,5	0,055	- 1,26	0,016	- 1,780

H_2SO_4 [M]	Cer		Europium	
	K_D	lg K_D	K_D	lg K_D
0,5	2,630	0,42	6,600	0,82
1,0	0,250	- 0,60	0,590	- 0,23
1,5	0,075	- 1,12	0,120	- 0,91
2,0	0,040	- 1,40	0,074	- 1,13
2,5	0,030	- 1,52	0,041	- 1,39

Tabelle (23): Trennfaktoren der Paare Gd / Am, Gd / Ce und Gd / Eu für die Rückextraktion aus 50 Vol% HDEHP in Kerosin als Funktion der H_2SO_4 - Konzentration,

H_2SO_4 [M]	(Gd / Am)	(Gd / Ce)	(Gd / Eu)
0,5	9,58	3,530	1,41
1,0	10,78	3,880	1,64
1,5	6,00	3,280	2,05
2,0	4,83	2,775	1,50
2,5	3,43	1,820	1,34

Tabelle (24): Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Am, Ce und Eu bei Extraktion mit 50 Vol% HDEHP in $CHCl_3$ als Funktion der HNO_3 - Konzentration der wässrigen Lösung;
Kontaktzeit : 10 Minuten

HNO_3 [M]	Gadolinium		Americium	
	K_D	lg K_D	K_D	lg K_D
0,1	112,2	2,05	9,120	0,96
0,3	4,79	0,68	0,410	- 0,39
0,5	0,89	- 0,05	0,090	- 1,06
0,7	0,39	- 0,41	0,040	- 1,41
1,0	0,11	- 0,99	0,013	- 1,89

HNO ₃ [M]	Cer		Europium	
	K _D	lg K _D	K _D	lg K _D
0,1	9,55	0,98	87,9	1,94
0,3	0,55	- 0,26	3,89	0,59
0,5	0,23	- 0,64	0,79	- 0,1
0,7	0,105	- 0,98	0,25	- 0,6
1,0	0,045	- 1,35	0,083	- 1,08

Tabelle (25): Trennfaktoren der Paare Gd / Am, Gd / Ce und Gd / Eu für die Extraktion mit 50 Vol% HDEHP in CHCl₃ als Funktion der HNO₃ - Konzentration;

HNO ₃ [M]	(Gd / Am)	(Gd / Ce)	(Gd / Eu)
0,1	12,30	11,74	1,28
0,3	11,68	8,7	1,23
0,5	9,88	3,86	1,12
0,7	9,75	3,71	1,56
1,0	8,46	2,44	1,32

Tabelle (26): Zeitabhängigkeit der Extraktionstrennfaktoren der Paare (Gd / Am), (Gd / Ce) und (Gd / Eu) für ein Gemisch aus 63 Vol% HDEHP und 37 % CHCl₃ als Funktion der HNO₃ - Konzentration

Kontaktzeit : 10 min

HNO ₃ [M]	(Gd / Am)	(Gd / Ce)	(Gd / Eu)
0,2	15,7	12,6	2,0
0,3	14,1	11,2	1,8
0,4	14,0	10,8	1,7
0,5	13,3	10,4	1,7
0,7	12,5	10,0	1,6
1,0	11,2	9,0	1,4
1,5	10,0	7,9	1,5

Kontaktzeit: 1 h

HNO ₃ [M]	(Gd / Am)	(Gd / Ce)	(Gd / Eu)
0,2	19,7	17,8	1,4
0,3	19,8	14,1	1,4
0,4	17,8	13,4	1,4
0,5	15,8	12,6	1,5
0,7	13,3	11,0	1,5
1,0	10,6	9,6	1,3
1,5	9,0	7,6	1,4

Kontaktzeit : 2 h

HNO ₃ [M]	(Gd / Am)	(Gd / Ce)	(Gd / Eu)
0,2	19,8	14,1	2,4
0,3	22,4	17,6	2,0
0,4	17,8	14,0	1,6
0,5	15,9	12,0	1,5
0,7	12,6	10,6	1,5
1,0	11,0	10,0	1,5
1,5	9,0	7,9	1,5

Tabelle (27): Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Am, Ce und Eu bei der Rückextraktion aus 50 Vol% HDEHP in CHCl₃ als Funktion der H₂SO₄ - Konzentration;
Kontaktzeit : 10 Minuten

H ₂ SO ₄ [M]	Gadolinium		Americium	
	K_D	lg K_D	K_D	lg K_D
0,1	42,660	1,63	2,820	0,45
0,3	1,580	0,20	0,069	- 1,16
0,5	0,240	- 0,62	0,017	- 1,76
0,7	0,077	- 1,11	0,002	- 2,72
1,0	0,020	- 1,62		
1,5	0,005	- 2,26		

H ₂ SO ₄ [M]	Cer		Europium	
	K _D	lg K _D	K _D	lg K _D
0,1	2,880	0,46	23,990	1,380
0,3	0,140	- 0,85	1,122	0,005
0,5	0,020	- 1,07	0,162	- 0,790
0,7	0,004	- 2,40	0,057	- 1,240
1,0			0,018	- 1,730
1,5			0,003	- 2,470

Tabelle (28): Abhängigkeit des Logarithmus der r Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Am, Ce und Eu bei der Extraktion aus 0,5 M HNO₃ - Lösung vom HDEHP - Gehalt in Vol% gelöst in CHCl₃; Kontaktzeit : 10 Minuten

HDEHP [%]	Gadolinium		Americium	
	K _D	lg K _D	K _D	lg K _D
30	0,174	- 0,76	0,020	- 1,66
40	0,430	- 0,37	0,040	- 1,39
50	1,120	0,05	0,087	- 1,06
63	5,010	0,70	0,350	- 0,45
70	10,230	1,01	0,660	- 0,18
80	26,300	1,42	1,550	0,19
90	57,500	1,76	3,470	0,54

HDEHP [%]	Cer		Europium	
	K_D	$\lg K_D$	K_D	$\lg K_D$
30	0,035	- 1,45	0,11	- 0,94
40	0,076	- 1,12	0,30	- 0,52
50	0,230	- 0,64	0,91	- 0,04
63	0,430	- 0,37	3,45	0,54
70	1,150	0,06	6,16	0,79
80	2,880	0,46	17,38	1,24
90	6,920	0,84	30,20	1,48

Tabelle (29): Abhängigkeit der Logarithmus der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Am, Ce und Eu bei der Rückextraktion mit 0,5 M H_2SO_4 vom HDEHP - Gehalt in Vol% gelöst in $CHCl_3$
Kontaktzeit: 10 Minuten

HDEHP [%]	Gadolinium		Americium	
	K_D	$\lg K_D$	K_D	$\lg K_D$
40	0,10	- 1,00	0,010	- 2,01
50	0,24	- 0,62	0,019	- 1,71
63	0,98	- 0,01	0,070	- 1,16
70	1,95	0,29	0,110	- 0,96
80	4,47	0,65	0,240	- 0,62
90	7,94	0,90	0,410	- 0,39

HDEHP [%]	Cer		Europium	
	K_D	$\lg K_D$	K_D	$\lg K_D$
40	0,010	- 2,00	0,074	- 1,13
50	0,020	- 1,69	0,16	- 0,80
63	0,072	- 1,14	0,69	- 0,16
70	0,110	- 0,94	1,32	0,12
80	0,260	- 0,59	3,23	0,51
90	0,430	- 0,37	6,17	0,79

Tabelle (30): Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten K_D von Gd, Eu, Am, und Ce bei Extraktion aus 0,5 M HNO_3 mit 63 Vol% HDEHP in CHCl_3 .
Kontaktzeit: 10 Minuten

T [°C]	K_D (Gd)	K_D (Eu)	K_D (Am)	K_D (Ce)
20	5,23	3,48	0,323	0,360
25	5,32	3,56	0,315	0,360
30	5,64	3,69	0,358	0,410
35	5,82	3,79	0,346	0,373
40	5,98	4,00	0,359	0,377
45	6,35	4,16	0,359	0,377
50	6,30	4,18	0,360	0,380

Tabelle (31): Abhängigkeit der Gd - Extraktion E mit 63 Vol% HDEHP in CHCl_3 aus 0,5 M HNO_3 von der Rührgeschwindigkeit U in der Extraktionsapparatur , bei Verwendung verschiedener Matten:

Matte 2 (P = $70\ \mu\text{m}$, d = 3,6 mm)

Matte 3 (P = $250\ \mu\text{m}$, d = 1,6 mm)

Matte 4 (P = $120\ \mu\text{m}$, d = 2,9 mm)

Matte 5 (P = $250\ \mu\text{m}$, d = 3,2 mm)

Kontaktzeit : 5 Minuten (statischer Versuch)

Matte 2		Matte 3	
U [U/min]	E [% Referenz]	U [U/min]	E [% Referenz]
1100	78,5	500	60,5
1200	78,0	600	71,5
1300	78,5	700	74,0
1400	78,5	800	77,0
1500	79,0	900	78,0
1600	79,5	1000	77,5
1700	78,5	1100	80,0

Matte 4		Matte 5	
U [U/min]	E [% Referenz]	U [U/min]	E [% Referenz]
200	20,05	300	45,0
300	43,0	400	55,0
400	56,0	500	61,5
500	63,0	600	70,0
600	69,5	700	70,0
700	71,5	800	72,5
800	75,0	900	74,5
900	76,0	1000	76,5
1000	75,5	1100	79,0
1200	80,0	1400	79,5
1300	80,0	1600	80,0
1500	80,0		
1700	80,0		

Tabelle (32): Abhängigkeit der Gd - Rückextraktion R mit 4 M H₂SO₄ aus 63 Vol% HDEHP in CHCl₃ von der Rührgeschwindigkeit U in der Extraktionsapparatur bei Verwendung verschiedener Matten,
 Matte 2 (P = 70 μm, d = 3,6 mm)
 Matte 3 (P = 250 μm, d = 1,6 mm)
 Matte 4 (P = 120 μm, d = 2,9 mm)
 Matte 5 (P = 250 μm, d = 3,2 mm)
 Kontaktzeit : 5 Minuten (statischer Versuch)

Matte 2		Matte 3	
U [U/min]	R [% Referenz]	U [U/min]	R [% Referenz]
1100	1,0	500	1,5
1200	3,0	600	7,5
1300	6,0	700	29,0
1400	12,0	800	37,5
1500	10,0	900	52,5
1600	15,0	1000	55,0
1700	16,0	1100	57,5

Matte 4		Matte 5	
U [U/min]	R [% Referenz]	U [U/min]	R [% Referenz]
200	1,0	300	1,0
300	1,5	400	1,0
400	1,0	500	1,0
500	1,5	600	1,5
600	4,0	700	2,0
700	4,0	800	4,0
800	7,5	900	8,5
900	13,5	1000	16,0
1000	17,5	1100	16,0
1100	27,0	1200	22,5
1200	24,0	1400	14,0
1300	23,0	1600	9,5
1500	18,5		
1700	9,0		

Tabelle (33): Zeitabhängigkeit von Gd - Extraktion E und - Rückextraktion R bei Verwendung einer 0,5 M HNO₃ - Aufgabelösung mit 0,01 M Gd³⁺, 4 M H₂SO₄ -Rückextraktionsphase und 63 Vol% HDEHP in CHCl₃ als Extraktionsmittel,
 Rührgeschwindigkeit : 1200 U / min (statischer Versuch)
 Matte 5 (P = 250 μm, d = 3,2 mm)

Zeit t [min]	Extraktion E [% Referenz]	Rückextraktion R [% Referenz]
1,0	68,0	9,0
3,0	70,0	21,0
5,0	74,0	28,0
7,0	78,0	43,0
10,0	80,0	45,0
20,0	85,0	58,0
30,0	89,0	65,0
40,0	92,0	76,0
50,0	93,5	80,0
60,0	94,0	82,0
70,0	95,0	83,0
80,0	96,0	84,0
90,0	97,0	86,0
100,0	97,0	87,0
110,0	98,0	88,0

Tabelle (34): Gd - 153 - Impulse / 100 s in den wässrigen, aus der Extraktions-
 apparatur strömenden Phasen als Funktion der Betriebszeit t,
 Dosiergeschwindigkeit der beladenen 0,5 M HNO₃: 130 ml/h
 Dosiergeschwindigkeit der 4 M H₂SO₄: 130 ml/h
 Rührgeschwindigkeit: 1200 U / min
 Rückextraktionsphase : 4 M H₂SO₄
 Aufgabelösung: 0,01 M Gd³⁺ in 0,5 M HNO₃
 Organische Phase: 63 Vol% HDEHP in CHCl₃
 Matte 5 (P = 250 μm, d = 3,2 mm)

Zeit t [min]	Gd - Imp / 100 s (HNO ₃)	Gd - Imp / 100 s (H ₂ SO ₄)
10	0	0
20	0	0
30	0	0
40	1000	0
50	2051	35
60	3055	50
70	4410	1051
80	5010	1753
90	5325	2010
100	5557	2454
110	5753	3002
120	6020	4001
130	5857	4505
140	5054	4715
150	5910	5010
160	6053	5009
170	6952	5098
180	6110	4899
190	6156	5097
200	6000	4850
210	6052	4850
220	6005	4953
230	6050	5049
250	6005	5000
270	5951	4898
290	5953	4949

Vorlagenwechsel:

Zeit [min]	Gd - Imp / 100 s (HNO ₃)	Gd - Imp / 100 s (H ₂ SO ₄)
300	6010	4950
310	5715	5006
320	5410	4810
330	4954	4810
340	4508	4510
350	4052	3250
360	3450	3000

Tabelle (35): Gd - 153 - Impulse / 100 s in den wässrigen aus der Extraktionsapparatur strömenden Phasen als Funktion der Betriebszeit t
 Dosiergeschwindigkeit der beladenen 0,5 M HNO₃: 150 ml/h
 Dosiergeschwindigkeit der 4 M H₂SO₄: 150 ml/h
 Rührgeschwindigkeit: 1200 U / min
 Rückextraktionsphase: 4 M H₂SO₄
 Aufgabephase: 0,01 M Gd³⁺ in 0,5 M HNO₃
 Organische Phase: 63 Vol% HDEHP in CHCl₃
 Matte 5 (P = 250 μm, d = 3,2 mm)

Zeit t [min]	Gd - Imp / 100 s (HNO ₃)	Gd - Imp / 100 s (H ₂ SO ₄)
10	0	0
20	600	0
30	2100	550
40	2825	1510
50	3025	2056
60	3130	2180
70	3040	2549
80	2998	2610

Zeit [min]	Gd - Imp / 100 s (HNO ₃)	Gd - Imp / 100 s (H ₂ SO ₄)
90	3010	2820
100	3040	2992
110	2956	3350
120	2978	3057
130	3020	3153
140	2880	3150
150	2800	3320
160	3010	3167
170	2910	3250
180	2810	3200
190	2999	3152
200	2956	3322
210	3152	3198
220	2953	3351
230	2968	3178
240	2540	3192

Vorlagenwechsel:

250	1756	2757
260	1468	2254
270	1570	1773
280	1490	1686
290	1568	1715
300	1510	1632
310	1550	1705
320	1556	1710
330	1610	1713
340	1570	1713
350	1496	1759
360	1515	1876
370	1493	1691
380	1510	1710

Tabelle (36): Gd - 153 - Impulse / 100 s in den wässrigen aus der Extraktionsapparatur strömenden Phasen als Funktion der durchgeströmten HNO₃ - Menge

Dosiergeschwindigkeit der beladenen 0,5 M HNO₃: 130 ml/h

Dosiergeschwindigkeit der 4 M H₂SO₄: 130 ml/h

Rührgeschwindigkeit: 800 U / min

Rückextraktionsphase: 4 M H₂SO₄

Aufgabelösung: 0,01 M Gd³⁺ in 0,5 M HNO₃

Organische Phase: 63 Vol% HDEHP in CHCl₃

Matte 1 (P = 70 μm, d = 1,5 mm)

V (HNO ₃) [ml]	Gd - Imp / 100s (HNO ₃)	Gd - Imp / 100s (H ₂ SO ₄)
21,5	0	0
43,0	2443	0
64,5	4260	73
86,0	4264	355
107,5	3435	1073
129,0	2782	2132
150,5	2510	2773
172,0	2250	3171
193,5	2254	3405
215,0	2210	3651
236,5	2260	4047
258,0	2253	4103
279,5	2232	4225
301,0	2261	4176
322,5	2241	4230
344,0	2220	4183
365,5	2223	4280
387,0	2270	4253
408,5	2235	4260

Vorlagenwechsel:

430,0	2250	4196
451,5	1715	4301
473,0	1005	3752
494,5	1110	3686

V (HNO ₃) [ml]	Gd - Imp / 100s (HNO ₃)	Gd - Imp / 100s (H ₂ SO ₄)
516,0	999	4486
537,5	1113	3170
559,0	1075	2110
580,5	989	2230
602,0	989	2115
623,5	1007	2119
645,0	1110	2213
666,5	1150	2202
688,0	1055	2251
709,5	1086	2198
731,0	1000	2217
752,5	1165	2230
774,0	1073	2300
795,5	1253	2159

Tabelle (37): Gd - 153 - Impulse / 100 s in den wässrigen aus der Extraktionsapparatur strömenden Phasen als Funktion der durchgeströmten HNO₃ - Menge bei Variation der Rührergeschwindigkeit
 Dosiergeschwindigkeit der beladenen 0,5 M HNO₃: 150 ml/h
 Dosiergeschwindigkeit der 4 M H₂SO₄: 150 ml/h
 Rückextraktionsphase: 4 M H₂SO₄
 Aufgabephase: 0,01 M Gd³⁺ in 0,5 M HNO₃
 Organische Phase: 63 Vol% HDEHP in CHCl₃
 Matte 5 (P = 250 μm, d = 3,2 mm)

V (HNO ₃) [ml]	Extraktion E [% Referenz]	Rückextraktion R [% Referenz]	Rührgeschw, U [U/min]
25	0	0	800
50	5,0	0	
75	10,5	3,2	
100	17,8	9,8	
125	30,6	14,9	
150	37,9	22,7	
175	36,7	27,5	
200	37,7	30,7	
225	36,2	30,8	
250	37,9	32,5	

V (HNO ₃) [ml]	Extraktion E [% Referenz]	Rückextraktion R [% Referenz]	Rührgeschw, U [U/min]
275	38,1	29,9	
300	36,8	32,0	
325	37,7	30,0	
350	37,5	30,2	1000
375	40,1	30,5	
400	45,6	32,7	
425	46,5	35,3	
450	44,7	37,8	
475	45,2	40,7	
500	45,6	40,0	
525	44,1	37,8	
550	45,6	40,0	
575	44,5	38,9	1200
600	46,8	39,5	
625	50,0	42,7	
650	53,7	46,3	
675	52,1	47,4	
700	52,7	47,0	
725	51,6	48,0	
750	52,1	46,7	
775	53,4	46,9	
800	52,1	47,8	
825	53,9	47,5	1400
850	57,6	50,4	
875	61,6	55,3	
900	61,1	55,8	
925	59,8	53,2	
950	60,4	54,6	
975	58,9	54,0	
1000	60,0	54,8	
1025	59,5	54,3	
1050	60,6	55,0	
1075	62,4	55,0	1600
1100	66,1	57,0	
1125	65,0	59,8	
1150	65,6	59,0	
1175	66,3	58,8	
1200	66,05	60,9	
1225	66,07	59,7	
1250	66,19	59,9	
1275	66,07	61,8	
1300	66,1	61,0	

Tabelle (38): Abhängigkeit der Gd - Extraktion und - Rückextraktion von der Rührgeschwindigkeit,
(siehe Tabelle (37))

Rührgeschw, U [U/min]	Extraktion E [% Referenz]	Rückextraktion R [% Referenz]
800	37,0	31,5
1000	45,5	40,0
1200	53,0	47,0
1400	59,5	54,0
1600	65,5	60,0

Tabelle (39): Abhängigkeit der Gd - Extraktion von der HNO₃ - Dosiergeschwindigkeit,

Dosiergeschwindigkeit der 4 M H₂SO₄: 150 ml/h

Rührgeschwindigkeit : 1200 U / min

Rückextraktionsphase: 4 M H₂SO₄

Aufgabelösung: 0,01 M Gd³⁺ in 0,5 M HNO₃

Organische Phase: 63 Vol% HDEHP in CHCl₃

Matte 5 (P = 250 μm, d = 3,2 mm)

HNO ₃ Dosiergeschw, v [ml/h]	Extraktion E [% Referenz]
100	35,0
111	43,0
132	53,0
150	56,0
180	40,0
220	25,0

Tabelle (40): Abhängigkeit des scheinbar rückextrahierten Gd - Anteils
 R' , bezogen auf den in 63 Vol% HDEHP in CHCl_3 extrahierten
 Anteil als Funktion des $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ - Flußverhältnisses

$\frac{V(\text{HNO}_3)}{V(\text{H}_2\text{SO}_4)}$	Scheinb, Rückextraktion R' [% d, Extrahierten]
0,435	32,0
0,700	58,0
0,790	60,0
0,875	85,0
0,890	76,0
0,930	80,0
0,957	82,0
1,040	103,0
1,060	104,0
1,250	130,0
1,400	144,0
1,900	191,0

Tabelle (41): Extraktion E von Gd, Am, Ru, Zr und U aus einer 3 M HNO₃ - Lösung mit 30 Vol% TBP in Kerosin als Funktion des Uran - Gehaltes in der wässrigen Aufgabelösung
o/w - Phasenverhältnis: 2:1; Kontaktzeit: 15 Minuten

U - Gehalt [g/l]	E (Gd) [%]	E (Am) [%]	E (Ru) [%]	E (Zr) [%]
76,0	4,35	2,40	4,60	2,20
110,0	2,15	1,24	2,60	1,86
150,0	0,90	0,40	1,18	1,50
228,0	0,20	0,08	0,22	0,98
300,0	0,10	0,00	0,10	0,80

U - Gehalt [g/l]	E (U) [%]
76,0	45,5
110,0	45,0
150,0	44,5
190,0	42,0
225,0	38,5
260,0	34,5
300,0	29,0

Tabelle (42): Rückextraktion R von Gd, Am, Ru, Zr und U aus 30 % TBP in Kerosin mit 3 M HNO₃ als Funktion des Urangehaltes in der ursprünglichen Aufgabelösung;
o/w - Phasenverhältnis: 6,66:1; Kontaktzeit : 15 Minuten

U - Gehalt [g/l]	R (Gd) [%]	R (Am) [%]	R (Ru) [%]	R (Zr) [%]
70,0	83,0	90,0	31,0	75,0
110,0	90,0	94,0	29,0	76,0
150,0	92,0	97,0	31,0	77,0
228,0	95,0	99,0	53,0	78,0
300,0	98,0	100,0	46,0	80,0

U - Gehalt [g/l]	R (U) [%]
76,0	1,6
110,0	2,0
150,0	3,5
190,0	5,1
225,0	7,4
260,0	10,0
300,0	13,4

Tabelle (43): U - bzw Gd - Gehalt in 3 M HNO₃ nach der Extraktion mit 30 Vol% TBP in Kerosin aus 3 M HNO₃ bei Verwendung unterschiedlicher Phasenverhältnisse w/o;
 U - Gehalt der Aufgabelösung: 56 g / l
 Gd - Gehalt der Aufgabelösung: 0,02 g / l

Phasenverhältnis w/o	U - Gehalt _{n Extr,} [g/l]	Gd - Gehalt _{n, Extr,} [g/l]
1:1	2,5	0,0184
3:1	5,0	0,0196
5:1	7,3	0,0198
7:1	10,0	0,0200
9:1	12,8	0,0200

Tabelle (44): Gd - 153 - Impulse / 100 s in den wässrigen, aus der Extraktions-
 apparatur strömenden Phasen und Gd - Lumineszenzintensität I_{rel}
 der Schwefelsäurephase 0,03 ms nach dem Anregungspuls als
 Funktion der Betriebszeit t

Dosiergeschwindigkeit der beladenen HNO_3 : 300 ml/h

Dosiergeschwindigkeit der 4 M H_2SO_4 : 150 ml/h

Rührgeschwindigkeit: 1200 U / min

Rückextraktionsphase: 4 M H_2SO_4

Aufgabelösung: a) 0,0027 g Gd / l und 0,0009 g Ru / l in 0,51 M
 HNO_3 und b) 0,027 g Gd / l in 0,54 M HNO_3

Organische Phase: 63 Vol% HDEHP in $CHCl_3$

Matte 5 (P = 250 μ m, d = 3,2 mm)

Fluorimeter:

Anregungswellenlänge: $\lambda = 273$ nm

Emissionswellenlänge: $\lambda = 312$ nm

Spaltbreiten: s (ex) = 2,5 nm, s (em) = 20 nm

Betriebszeit t [min]	Gd - Imp / 100s (HNO_3)	Gd - Imp / 100s (H_2SO_4)	I_{rel} (Gd) (H_2SO_4)
10	63	0	0
20	71	0	1,5
30	75	0	1,0
40	99	0	1,3
50	162	0	1,9
60	257	15	2,9
70	509	27	4,9
80	701	53	7,1
90	835	97	9,8
100	1015	116	11,2
110	1132	197	14,3
120	1140	328	18,8
130	1232	502	21,6
140	1287	674	26,2
150	1392	845	27,8
160	1316	927	28,7
170	1376	962	30,6
180	1322	955	29,1
190	1305	961	30,8
200	1327	938	31,0

Betriebszeit t [min]	Gd - Imp / 100s (HNO ₃)	Gd - Imp / 100s (H ₂ SO ₄)	I _{rel} (Gd) (H ₂ SO ₄)
210	1331	974	29,5
220	1319	978	30,8
230	1351	944	29,2
240	1320	937	30,8
250	1401	1011	31,6
260	1407	987	31,7
270	1385	972	31,6

Gd - Zusatz nach Mischabsetzer

280	1399	1022	31,0
290	1438	1020	30,8
300	1587	1043	30,8
310	1877	1283	35,1
320	1933	1405	48,2
330	1861	1532	57,1
340	1687	1431	57,4
350	1502	1362	48,0
360	1400	1205	36,1
370	1344	1067	32,0

Gd - Zusatz nach Mischabsetzer

380	1395	1041	29,0
390	1371	995	28,2
400	1400	1041	28,5
410	1484	1039	28,5
420	1642	1200	33,7
430	1771	1295	42,3
440	1765	1362	44,1
450	1609	1253	38,1
460	1489	1113	33,5
470	1395	995	31,8

Vorlagenwechsel

480	1400	957	29,8
490	1375	959	29,7
500	1431	961	29,9
510	1392	973	31,7
520	1387	1003	36,4
530	1409	1000	42,3
540	1421	1008	49,7
550	1412	973	56,1
560	1400	1043	63,1
570	1387	982	77,0
580	1375	968	90,1
590	1400	1003	101,7

Betriebszeit t [min]	Gd - Imp / 100s (HNO ₃)	Gd - Imp / 100s (H ₂ SO ₄)	I _{rel} (Gd) (H ₂ SO ₄)
600	1368	1103	111,3
610	1384	975	123,0
620	1390	1019	130,8
630	1395	1017	139,6
640	1401	980	148,2
650	1408	1011	151,7
660	1387	1041	149,9
670	1369	968	151,7
680	1375	1009	150,7
690	1402	989	152,4
700	1413	943	148,8
710	1425	975	150,3
720	1400	980	148,9
730	1405	1015	151,3
740	1389	1009	150,8