

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

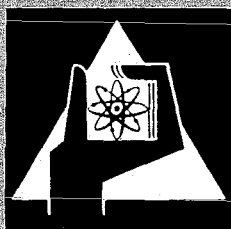
Juli 1971

KFK 1449

Institut für Radiochemie

Über die Abbrandbestimmung von Brennelementen
aus schnellen Reaktoren

W. J. Krause



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Juli 1971

KFK-1449

Institut für Radiochemie

ÜBER DIE ABBRANDBESTIMMUNG VON BRENNELEMENTEN
AUS SCHNELLEN REAKTOREN *

von

Walter J.Krause

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

* von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Mathematical Analysis

Mathematical analysis is a branch of mathematics that deals with the study of functions, limits, and derivatives. It is a fundamental part of calculus and is used to describe the behavior of functions and to solve problems in physics, engineering, and economics.

The study of limits is a central concept in mathematical analysis. It allows us to understand the behavior of a function as it approaches a certain value. Limits are used to define the derivative of a function and to study the convergence of infinite series.

Derivatives are used to study the rate of change of a function. They are used to find the maximum and minimum values of a function and to solve problems in physics and engineering. The derivative of a function is denoted by $f'(x)$.

Integration is the process of finding the area under a curve. It is used to solve problems in physics and engineering. The integral of a function $f(x)$ is denoted by $\int f(x) dx$.

Mathematical analysis is a powerful tool for understanding the behavior of functions and for solving problems in many areas of science and engineering. It is a branch of mathematics that is constantly evolving and that is essential for the study of modern science and technology.

The study of mathematical analysis is a challenging but rewarding experience. It requires a strong foundation in algebra and geometry and a willingness to work hard and think deeply about mathematical problems. The study of mathematical analysis is a journey that leads to a deeper understanding of the world around us.

Mathematical analysis is a branch of mathematics that is essential for the study of modern science and technology. It is a powerful tool for understanding the behavior of functions and for solving problems in many areas of science and engineering. The study of mathematical analysis is a challenging but rewarding experience that leads to a deeper understanding of the world around us.

Zusammenfassung

Verschiedene Methoden zur Bestimmung des Abbrandes in Brennstoffen thermischer Reaktoren werden auf ihre Anwendbarkeit für Brennstoffproben aus schnellen Reaktoren diskutiert. Die Untersuchungen befassen sich mit Brennstoffen aus zwei verschiedenen schnellen Reaktoren, die einen Abbrand von 0,25 bis 1,5 Atomprozent aufweisen.

Es zeigt sich, daß die Konzentration der Spaltprodukt nuklide Nd-143, Nd-145, Nd-146, Nd-148, Nd-150, Eu-155 und Ce-144 im Brennstoff linear proportional zum über Nd-148 bestimmten Abbrand ist. Diese sind daher als Abbrandmonitoren gut geeignet, wobei Ce-144 und Eu-155 sowohl in der zerstörenden Abbrandbestimmung als auch zerstörungsfrei im Gamma-Scanning angewendet werden können. Zur Abbrandbestimmung nach diesen Verfahren besitzt das Eu-155 gegenüber anderen bisher verwendeten radioaktiven Abbrandmonitoren einerseits die Vorteile, eine äußerst geringe Neigung zur Diffusion im Brennstab aufzuweisen, sowie eine relativ lange Halbwertszeit zu haben; andererseits ist für einen betreffenden Brennstab eine zerstörende Nd-148-Analyse als Eichung notwendig. Für Ce-144 treten infolge seiner relativ kurzen Halbwertszeit Abweichungen auf, die seine Anwendung nur auf Brennstoffe mit kurzer und einfacher Bestrahlungsgeschichte beschränken. Die mittleren Genauigkeiten der Bestimmungsmethoden und die mittleren Abweichungen für die auf Nd-148 bezogenen Abbrandwerte sind angegeben.

In stöchiometrischen Brennstoffen neigen die Spaltprodukte Cer und, in geringerem Maße, Europium, zusammen mit Barium, in heißen Zonen dazu, Ausscheidungen zu bilden. Eine Diffusion von Neodym-Isotopen im Brennstoff konnte, innerhalb der Meßgenauigkeit, nicht nachgewiesen werden.

Abstract

Various methods of determining the burnup of thermal reactor fuel will be discussed under the aspect of their applicability to fuel samples from fast reactors. The investigations relate to fuels with burnups between 0.25 and 1.5 atom percent.

It appears that the concentration in the fuel of the fission product nuclides Nd-143, Nd-145, Nd-146, Nd-148, Nd-150, Eu-155 and Ce-144 is linear proportional to the burnup values calculated through Nd-148. Hence, these nuclides are good burnup monitors, whereat Ce-144 and Eu-155 can be applied as well in the destructive burnup determination as in the non-destructive gamma-scanning. In the burnup determination according to this methods, the advantages of Eu-155 compared to other radioactive burnup monitors used on one hand consist in showing a very small tendence to diffuse in fuel and also to have a relatively long halflife; on the other hand, for a given fuel pin a destructive Nd-148 burnup analysis as a calibration is required. Deviations for Ce-144 occur due to the relatively short half-life of this nuclide, limiting its application only to fuels with short and simple irradiation histories. The average precisions of burnup determination methods and the average deviations for burnup values relative to Nd-148 are given.

In stoichiometric fuels the fission products cerium and, to a smaller degree, europium have the tendency to form precipitates with barium in the hotter zones. A diffusion of neodymium isotopes in the fuel has not been observed within the limits of measuring accuracy.

Résumé

Plusieurs méthodes pour la détermination du taux de combustion dans les combustibles des réacteurs thermiques sont discutées sur leur possibilité d'utilisation pour des échantillons de combustible provenant de réacteurs rapides. Les examens ont trait des combustibles de deux réacteurs rapides différents, avec un taux de combustion de 0,25 à 1,5 atome pourcent.

Il en résulte qu'il y a un rapport linéaire entre la concentration des nuclides de fission Nd-143, Nd-145, Nd-146, Nd-148, Nd-150, Eu-155 et Ce-155 dans le combustible et le taux de combustion déterminé à l'aide du Nd-148. Pour cela ils conviennent très bien comme moniteur de combustion, et Ce-144 et Eu-155 sont aussi bien utilisables dans la méthode destructive que dans la méthode non-destructive par gamma-scanning. Pour la détermination du taux de combustion par ces procédés, l'avantage de Eu-155 par rapport aux autres moniteurs radioactifs de combustion utilisés jusqu'à ce jour est d'abord sa diffusion extrêmement faible dans le combustible, et ensuite d'avoir une vie moyenne relativement longue; de l'autre côté une analyse destructive de Nd-148 est nécessaire comme étalonnage pour un barreau de combustible déterminé. Pour Ce-144, il y a des déviations à cause de sa vie moyenne relativement courte, ce qui permet son utilisation seulement pour des barreaux ayant eu un historique d'irradiation court et simple. La précision moyenne des méthodes de détermination et les déviations moyennes des valeurs des taux de combustion par rapport au Nd-148 sont données.

Dans les combustibles stochiometriques, les produits de fission cerium, et au moindre mesure europium ensemble avec barium, ont tendance à former des précipitations dans les zones chaudes. Une diffusion des isotopes de néodymium dans le combustible ne pouvait être démontrée, dans les limites de la précision de la mesure.

I N H A L T

	<u>Seite</u>
<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	1
1. <u>EINLEITUNG</u>	3
1.1. Allgemeines	3
1.2. Notwendigkeit und Aufgaben der Abbrandanalyse	3
2. <u>BEKANNTE VERFAHREN ZUR ABBRANDBESTIMMUNG</u>	6
2.1. Bestimmung der schweren Kerne	6
2.1.1. Zerstörende Methoden	6
2.1.2. Zerstörungsfreie Methoden	8
2.2. Bestimmung der Spaltprodukte	10
2.2.1. Zerstörende Methoden	10
2.2.1.1. Bestimmung stabiler Spaltprodukte	11
2.2.1.2. Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte	13
2.2.2. Zerstörungsfreie Methoden	14
3. <u>ZIELSETZUNG</u>	18
3.1. Vergleich von Abbrandbestimmungsmethoden	18
3.1.1. Abbrandrechnung	18
3.1.2. Abbrandbestimmung über schwere Kerne	18
3.1.3. Abbrandbestimmung über stabile Spaltprodukte	19
3.1.4. Abbrandbestimmung über radioaktive Spaltprodukte	19
3.2. Unterschiede zwischen thermischen und schnellen Reaktoren	20
3.2.1. Nukleare Unterschiede	20
3.2.2. Konventionelle Unterschiede	21
4. <u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	24
4.1. Herkunft und Zusammensetzung der Brennstoffproben	24
4.2. Auflösung der Brennstoffproben	24
4.2.1. Allgemeines	24
4.2.2. Experimentelles	28
4.3. Bestimmung der schweren Kerne	29
4.3.1. Allgemeines	29
4.3.2. Probenvorbereitung	29
4.3.3. Massenspektrometrische Messungen	31

	<u>Seite</u>
4.3.4. Alpha-Aktivitätsmessungen	34
4.3.5. Auswertung und Meßergebnisse	34
4.4. Bestimmung stabiler Neodym-Isotope	36
4.4.1. Allgemeines	36
4.4.2. Probenvorbereitung	38
4.4.3. Massenspektrometrisches Meßverfahren	40
4.4.4. Auswertung und Meßergebnisse	40
4.5. Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte	43
4.5.1. Allgemeines	43
4.5.2. Probenvorbereitung	44
4.5.3. Meßverfahren	45
4.5.4. Auswertung der Gamma-Spektren	48
4.5.5. Eichung der Meßanordnung	48
4.5.6. Bestimmung der Spaltproduktkonzentration	50
5. <u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	52
5.1. Abbrandrechnung	52
5.2. Abbrandbestimmung über schwere Kerne	56
5.3. Abbrandbestimmung über stabile Neodym-Isotope	59
5.3.1. Allgemeines	59
5.3.2. Bestimmung der Spaltungsanteile der schweren Kerne und der gemittelten Spaltausbeuten	60
5.3.3. Abbrandergebnisse	63
5.4. Abbrandbestimmung über radioaktive Spaltprodukte	67
5.4.1. Zerstörende Abbrandbestimmung	67
5.4.2. Vergleich mit der zerstörungsfreien Abbrandbestimmung (Gamma-Scanning)	69
5.5. Abbrandbestimmung einer Brutstoffprobe	75
5.5.1. Abbrandrechnung	75
5.5.2. Abbrandbestimmung über die stabilen Neodym-Isotope	75
5.5.3. Abbrandbestimmung über radioaktive Spaltprodukte	77
5.5.4. Berechnete relative Spaltausbeuten für U-238	78
5.6. Diskussion der Abbrandergebnisse und der Spaltprodukt-diffusion	80
5.6.1. Vergleich der Abbrandergebnisse	80
5.6.2. Lineare Abhängigkeit der Neodym-Isotope, des Ce-144 und des Eu-155 vom Abbrand	81

	<u>Seite</u>
5.6.3. Diffusion von Spaltprodukten im Brennstoff	82
5.7. Vergleich der Anwendbarkeit verschiedener Abbrandbestimmungsmethoden	86
6. ANHANG	92
6.1. Auflösung der Brennstoff- und Brutstoffproben	92
6.2. Verdünnung der Brennstofflösungen	94
6.3. Chemische Trennungen	97
6.3.1. Abtrennung von Uran und Plutonium zur Bestimmung schwerer Kerne	97
6.3.2. Abtrennung von Uran und Plutonium zur Bestimmung der stabilen Neodym-Isotope	98
6.3.3. Trennung der Seltenen Erden	99
6.4. Vorbereitungen für die Meßverfahren	107
6.4.1. Alphaspektrometrische Meßverfahren	107
6.4.1.1. Geräte zur Vorbereitung der Meßproben	107
6.4.1.2. Apparatur und Standardpräparate zur Messung der Gesamt-Alpha-Aktivität	107
6.4.1.3. Apparatur und Standardpräparate für die Alpha-Spektrometrie	108
6.4.1.4. Bestimmung der für die massenspektrome- trische Bestimmung der schweren Kerne benötigten Mengen der Probenlösungen	108
6.4.1.5. Korrektur der gemessenen Impulsraten	109
6.4.2. Massenspektrometrische Messungen	112
6.4.2.1. Geräte zur Vorbereitung der Meßproben	112
6.4.2.2. Aufnahme der eingedampften Probenlösungen	113
6.4.2.3. Auftragen der Probenlösungen auf Meßbänder	113
6.4.2.4. Kurze Beschreibung des Massenspektrometers	114
6.4.2.5. Einschleusen der Wechseleinheit, Vorbereitung und Durchführung der Messung	114
6.4.3. Gammaspektrometrische Messungen	122
6.4.3.1. Geräte zur Vorbereitung der Meßproben	122
6.4.3.2. Apparatur und Standardproben für die Gamma-Spektrometrie	122
6.5. Berechnung der für die Abbrandrechnung benötigten gemittelten Kerndaten	130
6.6. Zusammenstellung aller im Text erwähnten Variablen	134
Literaturverzeichnis	137

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

	<u>Seite</u>
3.1. Thermische Spaltausbeuten für U-235, U-238 und Pu-239	22
3.2. Spaltausbeuten für schnelle Reaktorneutronen für U-235, U-238 und Pu-239	23
4.1. Lage der Brennstoff- und Brutstoffproben in den DFR-Brennstäben	26
4.2. Schematische Darstellung der Abbrandbestimmung bestrahlter Brennstoffproben	27
4.3. Ansicht des Massenspektrometers mit Linien-schreiber	31
4.4. Typisches Massenspektrum für Uran	33
4.5. Typisches Massenspektrum für Plutonium	33
4.6. Elutionsfolge der Seltenen Erden und Trans-plutone in Abhängigkeit vom Volumen der Elutionslösung	41
4.7. Typisches Massenspektrum für Neodym	42
4.8. Halbleiterdetektor mit Vorverstärker (Meßanordnung)	46
4.9. 4096-Kanal-Impulshöhenanalysator mit Hochspannungsversorgung und Datenausgabe	46
4.10. Typische Gamma-Spektren der Spaltprodukte für den 0,5- und den 2-MeV-Bereich	47
5.1. Abhängigkeit der Konzentration der Neodym-Isotope vom Abbrand der Brennstoffproben	66
5.2. Spaltausbeuten für U-235 der Nuklide mit Massenzahl ≥ 140	72
5.3. Spaltausbeuten für Pu-239 der Nuklide mit Massenzahl ≥ 140	73
5.4. Abhängigkeit der Eu-155-Impulsrate vom Abbrand	74
5.5. Vergleich der beim Gamma-Scanning gemessenen Gesamt-Gamma-Aktivität mit dem Abbrand	74
5.6. Vergleich der beim Gamma-Scanning gemessenen Cs-137-Aktivität mit dem Abbrand	74
5.7. Abhängigkeit der auf Nd-148 bezogenen Konzentrationen von Ce-144, Eu-155 und Cs-137 vom Abbrand der Brennstoffproben	85
6.1. Apparatur zur Auflösung der Brennstoffproben	93
6.2. Anordnung der Geräte zur Trennung der Seltenen Erden	100
6.3. Schematische Darstellung eines Alpha-Spektrums zur Korrektur der Impulsraten	112

	<u>Seite</u>
6.4. Gerät zum Auftragen der Probenlösungen auf Meßbänder für die massenspektrometrische Bestimmung	113
6.5. Anordnung der Meßbänder auf den Bandträgern	115
6.6. Anordnung der Bandträger in der Wechsell-einheit	115
6.7. Aufbau des Massenspektrometers	116
6.8. Abhängigkeit der Detektorempfindlich-keit von der Energie der Gamma-Strahlung	127
6.9. Gamma-Scan der Gesamt-Gamma-Aktivitäten des Brennstabes A	128
6.10. Gamma-Scan der Cs-137-Aktivität des Brennstabes A	129
6.11. Vergleich der Neutronenspektren des DFR in der Mitte und am Ende eines Brenn-stabes	133

VERZEICHNIS DER TABELLEN

	<u>Seite</u>
2.1. Zusammenstellung von Abbrandbestimmungs- methoden	16
4.1. Zusammensetzung, Bestrahlungs- und Abkühl- zeiten der Brennstoff- und Brutstoffproben	25
5.1. Kerndaten und Ergebnisse der vereinfachten Abbrandrechnung für die Brennstoffproben	55
5.2. Abbrandergebnisse über die Bestimmung schwerer Kerne entsprechend der Bilanz der Uran- und Plutonium-Aufbaureihen	58
5.3. Spaltausbeuten einiger Neodym-Isotope für U-235, U-238 und Pu-239 mit schnellen Reaktorneutronen	62
5.4. Gemittelte Spaltungsanteile für U-235 und Pu-239 für die untersuchten Brennstoffproben	62
5.5. Gemittelte Spaltausbeuten einiger Neodym- Isotope mit schnellen Reaktorneutronen für die untersuchten Brennstoffproben	63
5.6. Abbrandergebnisse für die Brennstoffproben über die Bestimmung stabiler Neodym-Isotope	64
5.7. Spaltausbeuten einiger radioaktiver Spalt- produkte für U-235, U-238 und Pu-239 mit schnellen Reaktorneutronen	70
5.8. Gemittelte Spaltausbeuten einiger radioaktiver Spaltprodukte mit schnellen Reaktorneutronen für die untersuchten Brennstoffproben	70
5.9. Abbrandergebnisse für die Brennstoffproben über die Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte	71
5.10. Kerndaten und Ergebnisse der Abbrandrechnung für die Brutstoffprobe	76
5.11. Gemittelte Spaltausbeuten und Abbrandergeb- nisse der Brutstoffprobe für stabile Neodym- Isotope	77
5.12. Gemittelte Spaltausbeuten und Abbrandergeb- nisse der Brutstoffprobe für radioaktive Spaltprodukte	78
5.13. Vergleich berechneter relativer Spaltausbeuten für U-238 gegenüber Literaturdaten	79
5.14. Vergleich der Abbrandergebnisse (Atomprozent) verschiedener Bestimmungsmethoden	80
5.15. Zeitaufwand und Anwendbarkeit verschiedener Abbrandbestimmungsmethoden für Brennstoffe und Brutstoffe aus schnellen Reaktoren	90

	<u>Seite</u>
6.1. Zusammenstellung der Alpha-Energien und der spezifischen Aktivitäten einiger schwerer Kerne	110
6.2. Gemessene prozentuale Anteile der Alpha-Aktivitäten in den Brennstoffproben	111
6.3. Massenspektrometrisch gemessene Isotopenverhältnisse für Uran und Plutonium in den Brennstoffproben	117
6.4. Konzentration von U-233, Pu-242 und Nd-150 in den Indikatorlösungen	118
6.5. Konzentration von U-235, Pu-239 und der Summe aller schweren Kerne in den Brennstofflösungen	118
6.6. Massenspektrometrisch gemessene Isotopenverhältnisse für Neodym in den Brennstoffproben	119
6.7. Häufigkeiten der stabilen Neodym-Isotope in der Natur	120
6.8. Konzentration von Nd-148 in den Brennstofflösungen	120
6.9. Vergleich theoretischer und experimenteller Mengen stabiler Neodym-Isotope	121
6.10. Zusammensetzung der Standardlösungs-mischungen für die Gamma-Spektrometrie und ermittelte Umrechnungsfaktoren	123
6.11. Zusammenstellung der wichtigsten Gamma-Energien einiger radioaktiver Nuklide	124
6.12. Mittlere Impulsraten und Konzentration der Spaltprodukte in den Spaltproduktlösungen	125
6.13. Vergleich theoretischer und experimenteller Mengen radioaktiver Spaltprodukte	126
6.14. Mittelwerte der Wirkungsquerschnitte und der α -Werte für die einzelnen Energiegruppen des DFR-Neutronenspektrums	132

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Methoden zur Bestimmung des Abbrandes in Brennstoffen thermischer Reaktoren auf ihre Anwendbarkeit für Brennstoffproben aus schnellen Reaktoren diskutiert. Die Untersuchungen befassen sich mit Brennstoffen mit einem Abbrand von 0,25 bis 1,5 Atomprozent, die aus zwei verschiedenen Reaktoren stammen. Folgende Schlüsse können gezogen werden:

- Bei Abbränden bis etwa 2 Atomprozent in Brennstoffen mit 74 Gew.% U-235, 8 Gew.% U-238 und 18 Gew.% Pu-239, bzw. mit 44 Gew.% U-235, 31 Gew.% U-238 und 25 Gew.% Pu-239 stammen die Spaltungen zu etwa 97 % von den Nukliden U-235 und Pu-239.
- Die Konzentration im Brennstoff an über die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse bestimmten, stabilen Spaltprodukten Nd-143, Nd-145, Nd-146, Nd-148 und Nd-150, sowie über die Gammaskopie bestimmten radioaktiven Spaltprodukten Eu-155 und Ce-144 ist linear proportional zum über Nd-148 bestimmten Abbrand. Für Ce-144 treten, wegen seiner relativ kurzen Halbwertszeit, bei längeren und komplizierteren Bestrahlungsgeschichten Abweichungen auf. Somit sind die stabilen Neodym-Isotope und Eu-155 als Abbrandmonitore gut geeignet, Ce-144 dagegen ist nur für Brennstoffe mit kurzer und einfacher Bestrahlungsgeschichte anwendbar.
- Die mittlere Genauigkeit, ausgedrückt als einfache Standardabweichung, der zerstörenden Abbrandbestimmung über die Spaltprodukte wird von der Genauigkeit der Spaltausbeuten und Spaltungsanteile der schweren Nuklide U-235 und Pu-239 bestimmt. Sie beträgt für die Nd-148-Abbrandbestimmung 3 %, für die der anderen stabilen Neodym-Isotope etwa 8 %, für Ce-144 12 % und für Eu-155 13 %. Die Genauigkeit der Abbrandrechnung wird durch die Genauigkeiten der Wirkungsquerschnitte und des integralen Neutronenflusses bestimmt, sie beträgt durchschnittlich 9 %. Die mittlere Abweichung für den auf Nd-148 bezogenen relativen Abbrand beläuft sich für die Abbrandrechnung und für die Bestimmung über Eu-155 auf

etwa 4 %, für die über Ce-144 auf etwa 9 % und für die über die anderen stabilen Neodym-Isotope auf etwa 1 %.

- Untersuchungen an einer Brutstoffprobe haben gezeigt, daß die Spaltprodukte Cäsium, Antimon und Zirkon innerhalb eines Brennstabes in kältere Zonen, d.h. in den Brutstoff hineindiffundieren. Dagegen wird angenommen, daß das Spaltprodukt Ruthen in heißere Zonen diffundiert, da im Brutstoff zu wenig Ruthen gefunden wurde. In stöchiometrischen Brennstoffen neigen die Spaltprodukte Cer, und in geringerem Maße Europium, zusammen mit Barium, in heißen Zonen dazu Ausscheidungen zu bilden. Eine Diffusion von Neodym-Isotopen im Brennstoff konnte, innerhalb der Meßgenauigkeit, nicht nachgewiesen werden.

Der lineare Zusammenhang zwischen der Aktivität des Eu-155 und des über Nd-148 berechneten Abbrandes erlaubt es, das Eu-155 als geeigneten Abbrandmonitor im Gamma-Scanning anzuwenden. Dies stellt eine spezifisch neue Abbrandbestimmungsmethode für Brennstoffe aus schnellen Reaktoren dar. Der Vorteil des Eu-155 gegenüber anderen bisher verwendeten radioaktiven Abbrandmonitoren ist einerseits durch seine wesentlich geringere Neigung zur Diffusion im Brennstoff und andererseits durch seine relativ lange Halbwertszeit gegeben. Zur Abbrandbestimmung nach diesem Verfahren ist für einen betreffenden Brennstab eine zerstörende Nd-148-Analyse als Eichung nötig.

1. EINLEITUNG

1.1. Allgemeines

Das Verhältnis zwischen den Herstellungskosten von Brennstäben und der erzeugten Brennstableistung ist ein wichtiger Faktor für die Wirtschaftlichkeit von Kernbrennstoffen. Zusätzlich kann eine Kostenverminderung im Kraftwerksbetrieb herbeigeführt werden, wenn man die Einsatzzeiten von Brennstäben im Reaktorkern verlängert und dadurch die Be- und Entladungstermine anzahlmäßig verringert. Durch diese Maßnahme wird die Brennstoffausnutzung zur Energieerzeugung, also der Abbrand des Brennstoffs größer.

Der Abbrand ist ein Maß für die Menge gespaltenen Brennstoffs oder erzeugter Energie. Die Größeneinheit des Abbrandes kann auf verschiedene Weise definiert werden, z.B. die erzeugte Wärmeenergie pro Tonne Uran oder Brennstoff in Megawatt-Tagen. Für spezielle Brennstoffe, die Plutonium oder Thorium enthalten, ist dieser Angabe des Abbrandes infolge der nicht mehr eindeutig einzuordnenden Energieabgabe der einzelnen spaltbaren schweren Kerne Grenzen gesetzt. Daher sind andere Größeneinheiten, wie die Anzahl Spaltungen pro cm^3 Brennstoff oder Atomprozent verbrauchter spaltbarer schwerer Kerne, die beide zur erstgenannten Einheit korreliert werden können, vorteilhafter. Diese Größeneinheiten beziehen sich im allgemeinen auf die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Metallatome.

1.2. Notwendigkeit und Aufgaben der Abbrandanalyse

Bisher ist der Abbrand von Kernbrennstoffen in Brennstäben in den herkömmlichen thermischen Leistungsreaktoren auf etwa 25.000 bis 35.000 Mwd/T (1), d.h. 2,5 bis 3,5 Atomprozent durch zwei wesentliche Faktoren eingeschränkt.

Ein Faktor ist durch den Leistungsabfall eines Brennstabes gegeben. Dieser entsteht durch den Verbrauch des Spaltmaterials, der Bildung von Spaltprodukten und der Zunahme der Mengen anderer nicht spaltbarer schwerer Kerne. Einige der gebildeten Spaltprodukte wie z.B. Xe-135 und Sm-149 absorbie-

ren sehr stark Neutronen mit thermischer und Resonanzenergie (Neutronenenergie geringer als 1 keV) aufgrund der in diesem Energiebereich besonders hohen Einfangsquerschnitte; solche Spaltprodukte werden als Neutronengifte bezeichnet. Demzufolge vermindert sich bei längerer Bestrahlungszeit der Neutronenfluß in beträchtlichem Ausmaß.

Ein anderer Faktor ist der Effekt der sehr intensiven Gamma-Strahlung auf den Brennstoff und das Hüllrohrmaterial. In Verbindung mit der zunehmenden Menge der gebildeten Spaltprodukte wird in bedeutendem Maße eine Gefügebrauchung verursacht, die ihrerseits betriebsstörende Dimensionsänderungen der Brennstäbe hervorruft.

Versuche zur Verminderung des Einflusses dieser Faktoren werden gegenwärtig in vielen Ländern durchgeführt. Es werden neue Hüllrohrmaterialien und Brennstoffe verschiedener Art und Isotopenzusammensetzung eingesetzt. Zur Verringerung der Neutronenvergiftung werden Neutronen mit Energien oberhalb des Resonanzbereichs, die sogenannten schnellen Neutronen, benötigt, für die die Einfangsquerschnitte der Spaltprodukt-nuklide wesentlich geringer sind. Damit verbunden ist die Entwicklung schneller Reaktoren, die eine mittlere Neutronenenergie zwischen 100 und 500 keV besitzen.

Zur Kontrolle der Brennstoffausnutzung und zur Weiterentwicklung von Brennstoffen und Brennstäben für verschiedene, teils noch im Versuchsstadium befindliche Reaktortypen, die noch keine kommerziell nutzbare Leistung erzeugen, ist eine möglichst genaue Abbrandbestimmung unumgänglich geworden, im besonderen für Brenn- und Brutstoffe aus schnellen Reaktoren. Die Abbrandbestimmung hat zwei Aufgaben:

- Erstens, die Bestimmung der Anzahl gespaltener Kerne oder der Anzahl bestimmter entstandener Spaltprodukte in Brennstoffen, die proportional zur Energieabgabe ist.
- Zweitens die Bestimmung der neu gebildeten spaltbaren Kerne U-233 oder Pu-239 im Material des Brutmantels. Damit verbundene wichtige Größen sind die Konversionsrate und die Brutrate, die beide als Verhältnis der Anzahl neu gebilde-

ter spaltbarer Kerne zur Anzahl gespaltener Kerne definiert werden. Wenn das Verhältnis größer als 1 ist, spricht man von einer Bruttore. Der Bruttore ist dann der Anteil, der über 1 hinausgeht. Beim Verhältnis kleiner als 1 wird nur konvertiert, in den sogenannten Konverterreaktoren zwischen 80 und 95 %.

Im Unterschied zu thermischen Reaktoren bildet sich in schnellen Reaktoren beim Brüten im Brutmantel mehr spaltbares Material als verbraucht wird. Der Brutmantel besteht fast ausschließlich aus Th-232 oder U-238, z.B. aus Natururan.

Ebenso gibt es Unterschiede zu den thermischen Reaktoren im nuklearen und im mechanischen Bereich. Der Brennstoff eines schnellen Reaktors ist hoch angereichert mit U-235 und enthält immer beträchtliche Mengen von U-233 oder Pu-239. Das Neutronenspektrum ist wesentlich energiereicher: damit verbunden sind die Änderungen sämtlicher Kerndaten, wie Spaltausbeuten und Wirkungsquerschnitte. Andererseits werden durch die höhere Konzentration an Spaltmaterial höhere Temperaturen und größere Leistungsdichten in den Brennstoffen erzielt, die eine ausgeprägtere Diffusion bestimmter Spaltprodukte in kälteren Zonen verursachen und eine effektivere Wärmeabfuhr nötig machen. Diese Umstände gestalten die Abbrandbestimmung von Brennstoffen aus schnellen Reaktoren, im Vergleich zu thermischen Reaktoren, wesentlich schwieriger.

Die in den letzten 15 Jahren gewonnenen Erfahrungen zur Abbrandbestimmung von Kernbrennstoffen thermischer Reaktoren haben bis heute zu den den Brennstoffarten angepaßten Bestimmungsmethoden geführt. Einige dieser Methoden werden in dieser Arbeit auf ihre Anwendbarkeit an Brennstoffen aus schnellen Reaktoren untersucht.

2. BEKANNTE VERFAHREN ZUR ABBRANDBESTIMMUNG

Zur Abbrandbestimmung von Kernbrennstoffen stehen eine Reihe physikalischer und chemischer Verfahren zur Verfügung, die einerseits über die Bestimmung der schweren Kerne, andererseits über die der Spaltprodukte, oder über beide, mit zerstörenden oder zerstörungsfreien Methoden in Bezug auf einen betreffenden Brennstab angewandt werden können.

Die bisher erreichte Genauigkeit verschiedener Meßverfahren ist in Tabelle 2.1. am Ende dieses Abschnitts aufgeführt.

2.1. Bestimmung der schweren Kerne

2.1.1. Zerstörende Methoden

Die zerstörenden Methoden gründen sich auf Verfahren zur Bestimmung von Größen, die nur durch die Zerstörung des Brennstoffs mit nachfolgender genauer Analyse gemessen werden können. Es ist daher ein chemischer Angriff der Probe, im allgemeinen durch naßchemisches Auflösen des Brennstoffs in einem adäquaten Medium erforderlich mit einer anschließenden Bestimmung.

Ihr Nutzen liegt besonders auf dem Gebiet der Brennstoff- und Brennelementerprobung in Bestrahlungsvorrichtungen oder im Kern von Versuchs- und Forschungsreaktoren, wo die örtlichen Bestrahlungsbedingungen zumeist wesentlich von den Vorhersagen abweichen oder gänzlich unbekannt sind, sowie auch bei der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen.

Die Bestimmung der Anzahl Spaltungen der schweren Kerne während der Bestrahlung führt direkt zu den gesuchten Abbrandergebnissen. Man ermittelt hierfür die Änderungen der Isotopenhäufigkeitsverhältnisse eines oder mehrerer spaltbarer Elemente (z.B. Uran oder Plutonium) gegenüber einem nicht spaltbaren Kern, z.B. das Verhältnis U-235/U-238 und vermeidet dadurch Fehler der Absolutbestimmung einzelner Nuklide (2). Dies ist besonders bei thermischen Reaktoren mit niedriger U-235-Anreicherung anwendbar, da die nur sehr geringfügige Abnahme des U-238 ziemlich genau berechnet wer-

den kann. In den meisten Fällen stellen die U-235-Spaltungen den Hauptanteil der erzeugten Wärme. Nebenreaktionen, wie (n, γ)-Prozesse müssen berücksichtigt werden, daher ist die Kenntnis ihres Anteils erforderlich. Der Anteil Pu-239-Spaltungen im Brennstoff hängt sowohl von der Anreicherung als auch von der Bestrahlungsdauer ab. Somit ist auch die Kenntnis der Isotopenhäufigkeiten für Plutonium für Abbrandberechnungen von Bedeutung.

Die Verfahren zur Abtrennung und Reinigung schwerer Elemente, wie Thorium, Uran und Plutonium sind allgemein bekannt (3-9). Plutonium-Reinigungs- und Bestimmungsmethoden sind eingehend in der Literatur behandelt (3, 10-16).

Zur Gesamtbestimmung der einzelnen gereinigten, schweren Elemente wurden photometrische (17, 18), coulometrische (18) oder röntgenfluoreszenzanalytische (19) Methoden verfolgt. Versuche der Abbrandbestimmung für thermisch bestrahlten Brennstoff über die gammaspektrometrische Bestimmung der Uran- und Plutonium-Isotopenhäufigkeitsverhältnisse, z.B. U-235/U-238 (20) und Pu-241/Pu-239 (21) wurden durchgeführt. Berechnungsmethoden des Abbrandes über die Isotopenverhältnisse unter Einbeziehung der möglichen Nebenreaktionen wurden verschiedenorts, besonders aber bei General Electric entwickelt (2, 10, 12, 22-25). Schließlich wurde versucht, durch Bestimmung der U-235-Ver minderung (depletion) im Brennstoff, eine Abbrandrate für eine bestimmte Anfangszusammensetzung zu berechnen, die aber neutronenflußabhängig ist und aus diesen Gründen Korrekturfaktoren berechnet werden müssen (26).

Am gebräuchlichsten ist die Bestimmung der Isotopenverhältnisse der schweren Kerne über die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (2, 12-14, 22, 27-29) kombiniert mit der Alpha-Spektrometrie (3, 4, 9, 11, 15). Hierbei ist ein quantitatives Arbeiten nicht notwendig. Die Genauigkeit der massenspektrometrischen Isotopenhäufigkeitsbestimmung (für die hauptsächlich vorhandenen Nuklide geringer als 0,5 %) ist bisher noch nicht übertroffen worden.

Die massenspektrometrische Analyse beruht auf thermischer Ionisation. Dafür sind nur sehr geringe Mengen (Mikrogramm bis Nanogramm) der verschiedenartigsten Brennstoffe erforderlich. Die Arbeitsmethoden und Anwendungen eines Massenspektrometers sind allgemein bekannt (28, 30). Kerne wie Pu-238 und Am-241 werden aufgrund ihrer gleichen Massenzahl mit U-238, bzw. Pu-241 besser alphaspektrometrisch bestimmt.

Die emissionspektrometrische Analyse gründet sich auf die Messung charakteristischer Linien im optischen Spektrum, deren Intensität proportional zur Konzentration der schweren Kerne in der Probe ist. Dieses Verfahren wird bisher hauptsächlich für Uran angewandt (28, 31); seine Genauigkeit ist aufgrund der ungenügenden Auflösung verschiedener Emissionslinien geringer gegenüber der erzielbaren Genauigkeit der Massenspektrometrie.

Die Abbrandbestimmung über die schweren Kerne setzt die Kenntnis der Ausgangszusammensetzung des Brennstoffs voraus. Abbrandwerte unter etwa 1 Atomprozent sind mit sehr geringen Konzentrationsänderungen der Spaltstoffe verbunden, die meist innerhalb ihrer Bestimmungsgenauigkeit liegen. Daher ist dieses Verfahren zur Abbrandbestimmung für niedrig abgebrannte Brennstoffe viel zu ungenau.

2.1.2. Zerstörungsfreie Methoden

Die zerstörungsfreien Methoden basieren auf physikalischen oder numerischen Verfahren oder auf der Kombination dieser beiden. Diese Verfahren, die im wesentlichen mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung angewandt werden, ergeben den Abbrandverlauf an definierten Stellen eines Reaktorkerns während des Betriebes.

Die zerstörungsfreien Abbrandbestimmungsmethoden sind, gemessen an ihrer Genauigkeit, nicht immer empfehlenswert, haben aber den Vorteil in relativ kurzer Zeit ohne Anwendung zeitraubender und aufwendiger chemischer Analysenverfahren, bei genügend guter Reproduzierbarkeit der Messungen annähernde Abbrandwerte zu geben.

Neutronendosimetrie

Die Neutronendosis kann aufgrund der Aktivierungsanalyse bestimmter Neutronenmonitoren, die mit einer Brennstoffprobe oder einem Brennstab unter gleichen Bedingungen bestrahlt werden, bestimmt werden (32). Eine Brennstoffentnahme ist somit nicht erforderlich. Als Neutronenmonitore werden reines Kobalt (Co-59), Nickel (Ni-58) (2), Kobaltlegierungen (33,34), W-184 (35) (Wolfram als Legierungsbestandteil des Hüllrohrmaterials) oder auch Uran oder Plutonium (36, 37) verwendet. Diese werden in Form eines Drahtes, Bandes oder einer Folie an der betreffenden Probe oder dem Brennstab befestigt. Nach der Bestrahlung wird die spezifische Aktivität der entstandenen Radionuklide gammaspektrometrisch gemessen und damit der integrierte Neutronenfluß bestimmt. Die Anwesenheit von U-235 und alpha-strahlender Transurane kann sich allerdings störend auswirken. Da sich die Neutronendosis nur auf die Proben- bzw. Brennstaboberfläche bezieht (38, 39), ist für eine Berechnung des Neutronenflusses an definierten Stellen im Brennstoff selbst eine möglichst genaue Kenntnis der Selbstabsorption notwendig.

Eine der Neutronenaktivierung verwandte Technik ist das Spaltkammerverfahren, wobei die gebildeten Spaltprodukte mit einem abgeschirmten Proportional-Spaltungszähler, der sogenannten Spaltkammer, gezählt werden (39, 40). Diese registriert die Rückstoß-Spaltproduktionen während der Bestrahlung der Probe. Die Spaltkammer wird mit einer U-235-Probe bekannter Menge geeicht.

Kalorimetrische Abbrandbestimmung

Die gesamte Energieerzeugung kann aus den Reaktorbetriebsdaten berechnet werden. Verbunden mit der freiwerdenden Energie pro Spaltung kann die mittlere Dichte der Spaltungsereignisse im Brennstoff bestimmt werden (10). Die Wärmeabgabe kann mit Thermoelementen, die an kleinen Brennstoffkapseln im Reaktorkern befestigt sind, bestimmt werden (41,42).

Messung der verzögerten Neutronen

Die Kerne U-233, U-235, U-238, Th-232, Pu-239, Pu-240 und

Pu-241 haben die Eigenschaft, bei der Spaltung einen für jedes Nuklid bestimmten Anteil verzögerter Neutronen zu emittieren. Darauf beruhende Versuche zur Abbrandbestimmung wurden vorgeschlagen (39, 43, 44).

Reaktivitätsmessungen

In einem Nulleistungs-Reaktor wird eine Probe mit spaltbarem Material, das ein Neutronengift enthält, eingesetzt und die Reaktivitätsänderung des Reaktors bei verschiedenen Positionen der Proben im Kern gemessen (45-47).

Neutronentransmission

Diese Methode wurde bisher nur mit bestrahlten Brennstoffproben bei Gebrauch einer Neutronenquelle außerhalb eines Reaktors durchgeführt (39, 48, 49). Bei der Messung der relativen Spaltrate in Pu-239 und U-235 in Abhängigkeit der Neutronenenergie kann der Unterschied des beträchtlich größeren Resonanzquerschnittes des Pu-239 gegenüber dem des U-235 für 0,3 eV-Neutronen zur Pu-239-Bestimmung im Brennstoff ausgenutzt werden.

Photoinduzierte Spaltung

Mittels Quantenstrahlung werden photoinduzierte Reaktionen, wie Spaltung, (γ, n) -, (γ, p) - und ähnliche Reaktionen ausgelöst. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, unterschiedliche, von der Zusammensetzung des Brennstoffs abhängige Signale zu erhalten (50).

2.2. Bestimmung der Spaltprodukte

Die Bestimmung der Gesamtanzahl der Spaltungen über die Spaltprodukte, sei sie zerstörungsfrei oder nicht, beruht auf der Annahme, daß die Spaltproduktkonzentration proportional zur Anzahl der Spaltungen ist, die in dem bestrahlten Material stattgefunden haben.

2.2.1. Zerstörende Methoden

Die Anwendung dieser Verfahren beinhaltet die Bestimmung der Menge radioaktiver oder stabiler Spaltprodukte (z.B. Cs-137,

Ce-144, Nd-148 u.a.) bezogen auf die nach der Bestrahlung vorhandenen schweren Elemente. Zerstörende oder zerstörungsfreie Methoden finden nebeneinander Anwendung.

2.2.1.1. Bestimmung stabiler Spaltprodukte

Mit der Konzentrationsbestimmung stabiler Spaltprodukte im Brennstoff werden, im Vergleich zur Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte, viele Fehler in den zur Berechnung benötigten Daten, wie Änderungen des Neutronenenergiespektrums, Korrekturen der Spaltproduktmengen aufgrund des radioaktiven Zerfalls und die ungenaue Kenntnis der Zerfallsschemata der Radionuklide umgangen. Es eignen sich hierzu besonders die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse, sowie auch das Neutronenaktivierungsverfahren.

Neutronenaktivierung

Das Neutronenaktivierungsverfahren besteht aus der quantitativen Abtrennung eines als Abbrandmonitor ausgesuchten Elements vom Brennstoff und den übrigen Spaltprodukten. Ein aliquoter Teil wird in einer Kapsel im Reaktor einer bekannten Neutronendosis ausgesetzt, die Aktivität des resultierenden Radionuklids gemessen und hiermit die entsprechende Anzahl Atome des Abbrandmonitors bestimmt. Es werden stabile Spaltprodukte wie Pr-141, Rh-103 (37) und Nd-148 (51-53) als Neutronenmonitore verwendet. Pr-141 wird zur Abbrandbestimmung in thermischen und schnellen Reaktoren sowie zur Spaltausbeutebestimmung im schnellen Neutronenfluß als Monitor eingesetzt (54-57). Die Menge der aktivierten Nuklide wird gammaspektrometrisch mit Halbleiterdetektoren bestimmt und der Abbrand berechnet.

Isotopenverdünnungsanalyse

Der Vorteil der Isotopenverdünnungsanalyse besteht in der Umgehung einer quantitativen Trennung des Abbrandmonitors vom Brennstoff; stattdessen wird eine beliebige Menge Substanz in möglichst reiner Form abgetrennt und darin die Menge des Abbrandmonitors bestimmt. Der Brennstofflösung wird eine bestimmte Menge Indikator nuklid zugefügt (das Indikator nuklid ist isotope zum Abbrandmonitor), das Abbrandmonitorelement von

den übrigen abgetrennt und das Isotopenhäufigkeitsverhältnis massenspektrometrisch bestimmt. Verschiedene Auswertungsmethoden wurden erstellt (4, 22, 25, 58).

Ein für diese Bestimmungsmethoden geeigneter Abbrandmonitor unterliegt folgenden Bedingungen (4):

- stabiles Nuklid oder Nuklid mit sehr langer Halbwertszeit;
- möglichst hohe Spaltausbeute, die weitgehend unabhängig von der Spaltneutronenenergie und vom Spaltmaterial ist;
- möglichst kleiner Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen, um Verluste über (n, γ) -Reaktionen während der Bestrahlung auszuschließen;
- vernachlässigbarer Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen für Nuklide der um eine Masseneinheit geringeren Isobarenreihe, um eine sekundäre Bildungsquelle auszuschließen;
- keine flüchtigen Vorläufernuklide, Verbindungen oder Zustände des zu bestimmenden Elementes, die eine veränderte, lokale Spaltproduktkonzentration durch Wanderung oder Ausscheidung der flüchtigen Anteile entstehen lassen;
- die Möglichkeit einer guten chemischen Abtrennung vom Brennstoff und von den anderen Spaltprodukten und einer Isotopenverdünnungsanalyse muß gegeben sein;
- der Abbrandmonitor soll, bezüglich der Bildung durch Spaltung, ein stabiles, abgeschirmtes Nuklid enthalten, um Verunreinigungen durch das gleiche, natürlich vorkommende Nuklid berechnen zu können;
- der Abbrandmonitor soll wenigstens noch ein drittes stabiles Nuklid mit geringer Spaltausbeute enthalten, das in reiner Form erhältlich und als Indikator nuklid verwendet werden kann.

Unter diesen Bedingungen wird eine lokale, genaue Abbrandbestimmung gewährleistet, da sich die durch Spaltung erzeugte Menge des Abbrandmonitors nicht ändert, jedoch ist die Auswahl entsprechender Abbrandmonitoren dadurch sehr eingeschränkt. Aufgrund dieser Bedingungen haben sich die zerstörenden Methoden hauptsächlich auf die Bestimmung des Nd-148 konzentriert.

Gesamtbestimmung der Seltenen Erden

Es wurden Verfahren entwickelt, die auf der Gesamtbestimmung von Elementgruppen, wie z.B. der Seltenen Erden, basieren (54-57, 59, 60), unter Anwendung einer größeren, nahezu von der Neutronenenergie und den schweren Kernen unabhängigen Gesamtspaltausbeute. Desgleichen wurden auch Bestimmungsverfahren wie die Spektrophotometrie der Gesamt-Seltenen Erden (54-57, 59, 60) oder die Röntgenfluoreszenz unter Zusatz eines inneren Standards (55, 61) erprobt. Letzteres hat die Vorteile, daß keine große Reinheit und keine quantitative Ausbeute erforderlich sind. Nachteilig wirkt sich die geringere Genauigkeit bei der Messung aus.

Bestimmung weiterer stabiler Nuklide

Abgesehen von einigen stabilen Nukliden der Seltenen Erden wurden auch andere stabile oder sehr langlebige Nuklide, wie Tc-99 ($t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$ Jahre), Mo-97, Mo-98, Mo-100 (62-64) und Rh-103 (37) auf ihre Eignung als Abbrandmonitoren untersucht. Tc-99 und Nd-143 haben für thermische Neutronen zu große Einfangsquerschnitte, Technetium und Molybdän, ebenso wie Ruthen, Rhodium und Palladium, wandern oberhalb 1400°C an die Korngrenzen oxidischen und karbidischen Brennstoffes und häufen sich dort als sogenannte nicht lösliche Ausscheidungen an. Außerdem ist eine Verunreinigung durch natürliches Molybdän bei Verwendung von Hüllrohrmaterialien aus Edelstahl nicht kontrollierbar. Die Spaltausbeute der Molybdän-Isotope und von Nd-143 bis Nd-145 sind zudem zu unterschiedlich für die verschiedenen Spaltstoffe.

Zur Gesamtabbrandbestimmung eines Brennelements und zur exakten Bestimmung des mittleren Neutronenflusses wurden auch die Isotopenverhältnisse der stabilen Edelgasisotope Kr-83, Kr-84, Xe-131 und Xe-132 bestimmt (65).

2.2.1.2. Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte

Die Abbrandbestimmung über die Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte aufgrund von Aktivitätsmessungen hat gegenüber derjenigen stabiler Spaltprodukte den Nachteil, daß sich wegen der meist nicht genau bekannten Bestrahlungsgeschichte des

Brennstoffs die Berechnung der Korrekturen für die Mengen der Spaltprodukte aufgrund des radioaktiven Zerfalls während der Bestrahlung recht schwierig gestalten können und daher die Genauigkeit der Abbrandbestimmung geringer ist. Dies ist besonders bei längeren Bestrahlungszeiten, die meist mit Änderungen der Steuerstabposition oder Brennstabumsetzungen begleitet sind, der Fall.

Ein vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehener Vorteil ist die Tatsache, daß die Gamma-Aktivitätsmessungen der hauptsächlich vorhandenen Spaltprodukte ohne Anwendung chemischer Trennverfahren bei Verwendung von Halbleiterdetektoren eine beachtliche Zeitersparnis gegenüber der Bestimmung stabiler Nuklide bedeuten. Dafür wird oft eine geringere Genauigkeit in Kauf genommen.

Die besondere Bedeutung der radioaktiven Spaltprodukte liegt in der Möglichkeit, sie zerstörungsfrei nachweisen zu können und wird in Abschnitt 4.5. näher erläutert.

Die Auswahlbedingungen der infrage kommenden Nuklide sind prinzipiell die gleichen wie die für die stabilen Spaltprodukte mit dem Unterschied, daß eine genügend starke Gamma-Strahlung nachgewiesen und mit hoher Meßgenauigkeit bestimmt werden kann. Eine gute chemische Trennung ist nicht Bedingung. Als Abbrandmonitoren werden besonders Ce-144 und Cs-137 herangezogen (13, 39, 66-72).

2.2.2. Zerstörungsfreie Methoden

Die zerstörungsfreien Methoden zur Abbrandbestimmung über radioaktive Spaltprodukte beschränken sich im wesentlichen auf das Gamma-Scanning-Verfahren. Es kann mit relativ geringem Aufwand durchgeführt werden und wird deshalb in der Praxis recht häufig angewandt.

Die Bedeutung dieses Verfahrens liegt in der Tatsache, daß während der Einsatzzeit eines Brennstabes die Abbrand- und Leistungsverteilung bestimmt werden kann. Die Abbrand- und die Leistungsverteilung unterscheiden sich dadurch, daß mit der Bestrahlungszeit der Abbrand beständig zunimmt, aber die Leistung entsprechend der Spaltrate mittels geeigneter Regel-

stabpositionen in etwa konstant gehalten wird. Das Gamma-Scanning-Verfahren beruht auf der lokalen Messung eines oder mehrerer radioaktiver Spaltprodukte eines Brennstabes in axialer oder auch radialer Richtung (2, 34, 37, 72-79). Für dieses Verfahren fanden früher Szintillationskristalle (2, 73, 80) Verwendung, die in den letzten Jahren durch besser auflösende Halbleiterdetektoren (26, 37, 71, 77, 78, 81, 82) ersetzt wurden. Andere Meßverfahren, wie z.B. mit Beugungsspektrometern (82-84), Beta-Spektrometern (85) und Compton-Spektrometern (86, 87) haben nur geringe Bedeutung. Die Messung selbst kann an einem aus dem Reaktorkern ausgebauten Brennstab unter Wasser in einem Abklingbecken oder auf einer Meßbank in einer Heißen Zelle (88, 89) vorgenommen werden.

Zur Messung wurden Spaltprodukte ausgewählt, bei denen die Korrekturen der gebildeten Mengen aufgrund des radioaktiven Zerfalls während der Bestrahlung vernachlässigbar sind, d.h. ihre Halbwertszeit $t_{1/2}$ muß groß gegenüber der Bestrahlungsdauer T sein ($t_{1/2} \geq 7 T$). Die am häufigsten zur Abbrandbestimmung herangezogenen Nuklide sind Cs-137 (30a), Ce/Pr-144 (284d), Ru/Rh-106 (1a) und Zr/Nb-95 (65,5/35d), da die Strahlung der restlichen, noch vorhandenen, länger lebigen Nuklide entweder vom Hüllmaterial teilweise sehr stark absorbiert wird oder zu schwach gegenüber den Hauptaktivitäten ist. Die Halbwertszeiten sind in Klammern angegeben.

Von den genannten Nukliden haben alle bestimmte Nachteile, die sich negativ in der Genauigkeit eines Abbrandwertes auswirken. Cs-137 hat gasförmige, isobare Vorläufer (Xenon), Cs_2O ist flüchtig, Ce/Pr-144 haben keine große Spaltausbeute, Ruthen bildet ein flüchtiges RuO_4 und Zr/Nb-95 können nur für Bestrahlungszeiten unter 5 Tagen verwendet werden, da ihre Halbwertszeit zu kurz ist.

Neben den noch nicht hinreichend genau bekannten nuklearen Daten wie Halbwertszeiten und Zerfallsschemata, liegen weitere Fehlerquellen in der Geometrie der Brennstäbe und in der Stabilität der Elektronik der Meßgeräte. Verunreinigungen im Hüllrohrmaterial sowie äußere Kontamination desselben kann die Ursache zusätzlicher Gammastrahlung sein, die aber durch Messung eines, unter gleichen Bedingungen bestrahlten Teststabes, bestimmt werden kann.

Tabelle 2.1.: Zusammenstellung von Abbrandbestimmungsmethoden

	Zerstörende Methoden	relativer Meßfehler (%)	Literatur
Schwere Kerne	Massenspektrometrische IVA von Uran-Isotopen	0,1	(28)
Schwere Kerne	idem von Uran- und Plutonium-Isotopen	0,66	(22)
Schwere Kerne	idem	0,5-1	(3)
Schwere Kerne	idem kombiniert mit Alpha-Spektrometrie von U-235 und Pu-238	0,2-0,5	(3)
Schwere Kerne	Emissionspektrometrische IVA von U-235	0,5	(28)
Schwere Kerne	idem	1	(31)
Stabile Spaltprodukte	Massenspektrometrische IVA für Neodym-Isotope	0,67	(22)
Stabile Spaltprodukte	idem für Nd-148	0,7	(90)
Stabile Spaltprodukte	Neutronenaktivierung von Pr-141	1	(55)
Stabile Spaltprodukte	idem von Nd-148	2	(52)
Radioaktive Spaltprodukte	Gamma-Spektrometrie von Cs-137 und Ru-106	13	(70)
Radioaktive Spaltprodukte	idem von Ce-144 und Cs-137	5 - 8	(66, 68)
Radioaktive Spaltprodukte	Titration der Gesamt-Seltenen Erden mit EDTA bei etwa 500 µg	0,6	(54, 56, 57)
	bei etwa 50 µg	1,3	
Radioaktive Spaltprodukte	Röntgenfluoreszenz-Analyse für Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym	3	(59)

IVA: Isotopenverdünnungsanalyse

(Fortsetzung)

Tabelle 2.1.: Zusammenstellung von Abbrandbestimmungsmethoden (Forts.)

	Zerstörungsfreie Methoden	relativer Meßfehler (%)	Literatur
Kalorimetrische Bestimmung	Berechnung der Wärmebilanz für Brennstäbe	5	(10, 41)
Kalorimetrische Bestimmung	idem	10 - 15	(91)
Neutronentransmission	Messung der Neutronenabsorption an verschiedenen Stellen an Brennstäben	3	(49)
Schwere Kerne	Neutronenaktivierung von Uranfolien und Gamma-Spektrometrie verschiedener Spaltprodukte	1 - 3	(32, 37)
Schwere Kerne	Messung der Rückstoß-Spaltproduktionen in einer Spaltkammer, für 70 - 90 % U-235 für 0,3-0,7 % U-235	0,5 3,5	(40)
Neutronendosimetrie	Gamma-Spektrometrie von bestrahlten Kobaltdrähten und -folien, Messung des gebildeten Co-60	3	(32)
Radioaktive Spaltprodukte	Gamma-Scanning (Gamma-Spektrometrie) für Ce-144, Zr/Nb-95 und Cs-137	2 - 10	(28,76,80,91)
Radioaktive Spaltprodukte	idem, kombiniert mit Compton-Rückstoß- und Gamma-Spektrometrie für verschiedene Spaltprodukte	4 - 10	(37)
Radioaktive Spaltprodukte	Compton-Spektrometrie von Cs-137 und Ce-144	10	(37)
Radioaktive Spaltprodukte	Compton-Koinzidenz-Spektrometrie für Cs-137	6,5	(81)

3. ZIELSETZUNG

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Vergleich der Anwendbarkeit verschiedener Abbrandbestimmungsmethoden, die für thermische Reaktoren bereits erprobt wurden, an Brennstoffen und Brutmantelmaterial aus schnellen Reaktoren aufzuzeigen, um daraus eine wirtschaftliche Abbrandbestimmungsmethode für diese Spaltstoffe zu finden. Dies erfordert die Berücksichtigung der Unterschiede zwischen den Eigenschaften thermischer und schneller Reaktoren.

3.1. Vergleich von Abbrandbestimmungsmethoden

Gestützt auf die bis jetzt genaueste Abbrandbestimmung über das stabile Nd-148 werden vier Methoden angewandt und ihre Ergebnisse diskutiert.

3.1.1. Abbrandrechnung

Eine reine Abbrandrechnung aufgrund bekannter Daten über Neutronenverteilung, der Kerndaten, wie die effektiven Wirkungsquerschnitte für Spaltung und (n, γ) -Reaktionen, und der Brennstoffzusammensetzung vor der Bestrahlung wird formuliert. Dafür ist aus einem Reaktor die eindimensionale, axiale Neutronenverteilung bekannt. Es sind 16 Neutronenflußgruppen mit der höchsten Neutronenflußdichte zwischen 100 und 300 keV Neutronenenergie. Die Abbrandrechnung wurde mit den Kernen U-235, U-238 und Pu-239 ausgeführt. Die anderen Kerne, U-236, Pu-240 und Pu-241, die auch vor der Bestrahlung im Brennstoff vorhanden waren, wurden wegen ihrer geringen Mengen vernachlässigt.

3.1.2. Abbrandbestimmung über schwere Kerne

Diese zerstörende Bestimmungsmethode über alle im Brennstoff vorhandenen schweren Kerne vor und nach der Bestrahlung ist eine Bilanzierung (24). Es ergab sich, daß diese Methode selbst für thermische Reaktoren, bei den bisherigen, relativ kleinen Abbränden bis zu etwa 5 Atomprozent zu große Fehler erbrachte und daher wenig erfolgreich war. Die Ungenauigkeit

der Berechnung ist auf der Differenz ähnlicher großer Zahlenwerte der Konzentration schwerer Kerne im Brennstoff, sowie auf der Ungenauigkeit bestimmter Wirkungsquerschnitte begründet.

Die eigentliche Bestimmung der schweren Kerne ist mit großer Genauigkeit (für U-235 und Pu-239 unter $\pm 0,5\%$) durchführbar und wird zusammen mit der Bestimmung der Spaltprodukte zur Abbrandberechnung benötigt.

3.1.3. Abbrandbestimmung über stabile Spaltprodukte

Diese ebenfalls zerstörende Methode ist die bis jetzt genaueste und betrifft die Bestimmung stabiler Nuklide und hier besonders der Neodym-Isotope. Unter den letzteren hat das Nd-148 den Vorteil, daß die zur Berechnung nötigen Spaltausbeuten des U-235 und des Pu-239 den hauptsächlich vorhandenen Kernen im Brennstoff sehr ähnlich sind. Diese Methode schließt die Bestimmung der Isotopenverhältnisse schwerer Kerne nach der Bestrahlung mit ein. In dieser Arbeit wird sie für die stabilen Nuklide Nd-143, Nd-145, Nd-146, Nd-148 und Nd-150 angewandt. Das Nd-144 wird davon ausgenommen, da es durch das Ce-144 mit 284 Tagen Halbwertszeit abgeschirmt ist.

3.1.4. Abbrandbestimmung über radioaktive Spaltprodukte

Diese Methode beruht auf der Aktivitätsbestimmung aller im Brennstoff identifizierbaren radioaktiven Spaltprodukte. Die benötigten Daten zur Abbrandbestimmung sind, wie bei den stabilen Nukliden, die Spaltausbeuten und die Brennstoffkonzentration nach der Bestrahlung. Bezüglich der Genauigkeit ist die Bestimmung über die radioaktiven Nuklide derjenigen über das stabile Nd-148 unterlegen, da die Spaltausbeuten für U-235 und Pu-239 zum Teil sehr unterschiedlich sind, hat aber den Vorteil, daß sie für die zerstörungsfreie Abbrandbestimmung herangezogen werden kann. Auf Grund dessen werden die Ergebnisse zerstörungsfrei gemessener Aktivitätsprofile (Gamma-Scans) einiger Brennstäbe mit denjenigen, die durch die Anwendung zerstörender Bestimmungsmethoden auf Proben aus diesen Brennstäben erhalten werden, verglichen.

3.2. Unterschiede zwischen thermischen und schnellen Reaktoren

Zwischen thermischen und schnellen Reaktoren gibt es primär nukleare, und dadurch bedingt Unterschiede im konventionellen Teil des Reaktors, die anschließend kurz diskutiert werden.

3.2.1. Nukleare Unterschiede

Die nuklearen Unterschiede sind im wesentlichen durch die andersartigen Brennstoffzusammensetzungen und das energiereichere Neutronenspektrum gegeben.

In einem schnellen Reaktorkern befindet sich in zentraler Position der meist hoch mit U-235 angereicherte, plutoniumhaltige Brennstoff, der maßgebend für die Reaktorleistung ist. Um diesen Kern herum ist der Brutstoffmantel (Blanket), im allgemeinen bestehend aus Natururan, angeordnet, worin der Spaltstoff Pu-239 erzeugt wird.

Die Neutronenflüsse betragen für schnelle Reaktoren etwa 10^{15} n/cm².sec gegenüber 10^{14} n/cm².sec für thermische Reaktoren. Die mittlere Neutronenenergie der einzelnen Typen schwerer Reaktoren schwankt zwischen 100 und 500 keV. In enger Beziehung dazu stehen alle Kerndaten, wie Wirkungsquerschnitte und Spaltausbeuten. So sind für schnelle Neutronen die Wirkungsquerschnitte der (n, γ)-Reaktionen beträchtlich geringer als für thermische Neutronen. Die gleiche Tendenz zeigen die Spaltquerschnitte für die Kerne mit ungerader Massenzahl. Die Spaltschwellen für die Kerne gerader Massenzahl, U-238 und Pu-240, liegen bei etwa 500 keV bzw. 2 keV; ihre Spaltquerschnitte steigen oberhalb dieser Energien schnell an. Im Bereich der schnellen Reaktorneutronen sind die Spaltquerschnitte aller spaltbarer schwerer Kerne ihrem geometrischen Querschnitt, ungefähr 1 barn, in etwa gleich (92).

Die thermischen und schnellen Spaltausbeuten für U-235 und Pu-239 sind, gemäß letzten Literaturwerten (93, 94), gegenüber der Massenzahl in Abb. 3.1. und 3.2. auf den nächsten Seiten dargestellt. Für Plutonium sind die schnellen Spaltausbeuten an den äußeren Flanken und im Tal der Spaltausbeute-

kurve größer als die thermischen Spaltausbeuten für U-235. Daher kann man in plutoniumhaltigen Brennstoff schneller Reaktoren z.B. Eu-155 und Sb-125 gammaspektrometrisch sehr deutlich nachweisen. Dagegen findet man kein Cs-134 oder Eu-154. Beide sind abgeschirmte Nuklide, die im thermischen Reaktor über eine (n, γ) -Reaktion entsprechender stabiler Nuklide entstehen.

3.2.2. Konventionelle Unterschiede

Die zurzeit in der Welt betriebenen schnellen Reaktoren sind Forschungs- und Materialtest-Reaktoren und befinden sich noch mehr oder weniger im Experimentierstadium, bei denen einerseits das Verhalten von Brennstoff und Hüllmaterial im schnellen Neutronenfluß und andere technische Aspekte wie Wärmeabfuhr und Steuerung studiert werden.

In einem schnellen Reaktor werden Standleistungen von etwa 500 Watt/cm gegenüber etwa 40 Watt/cm in thermischen Reaktoren und damit höhere Brennstofftemperaturen erreicht, die eine erheblich effektivere Kühlung der Brennelemente z.B. mit Substanzen besserer Wärmeleitfähigkeit, wie Natrium, erforderlich machen. Mit den höheren Temperaturen ist die Wanderung flüchtiger Spaltprodukte in die kälteren Zonen, wie z.B. in den Brutstoff ausgeprägt. Von den Spaltprodukten ist bisher bekannt, daß die Wanderung der Oxide der Seltenen Erden in oxidischen Brennstoffen sehr gering ist (52), dagegen aber Cäsium an kältere Stellen diffundiert. Mit letzterem Element besteht daher keine Möglichkeit, den Abbrand eines Brennstoffs lokal zu bestimmen.

Die heute angewandten Abbrandbestimmungsmethoden für Brennstoffe aus schnellen Reaktoren gründen sich daher im wesentlichen auf die bis auf $\pm 3\%$ genaue Bestimmung über das stabile Nuklid Nd-148.

Abb. 3.1.- Thermische Spaltausbeuten für U-235 und Pu-239.

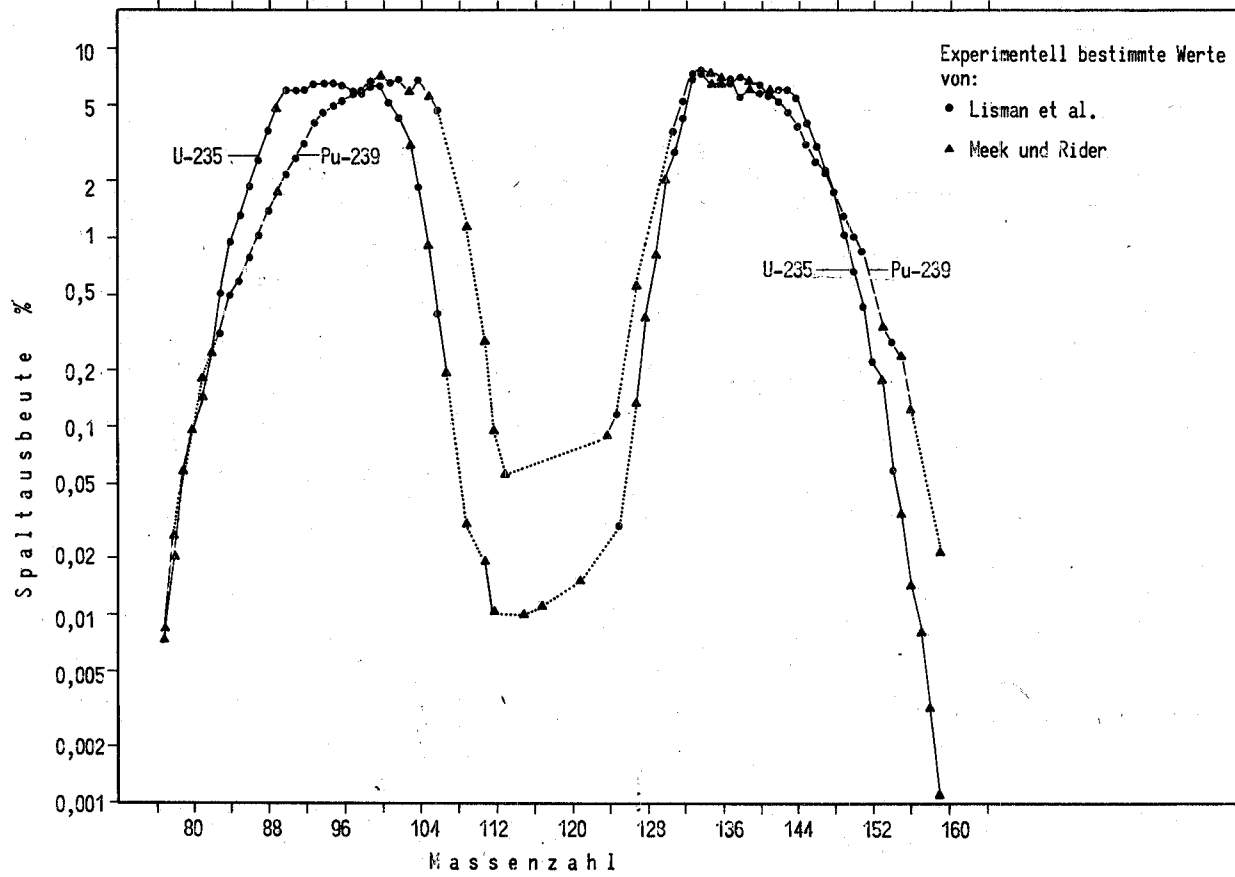
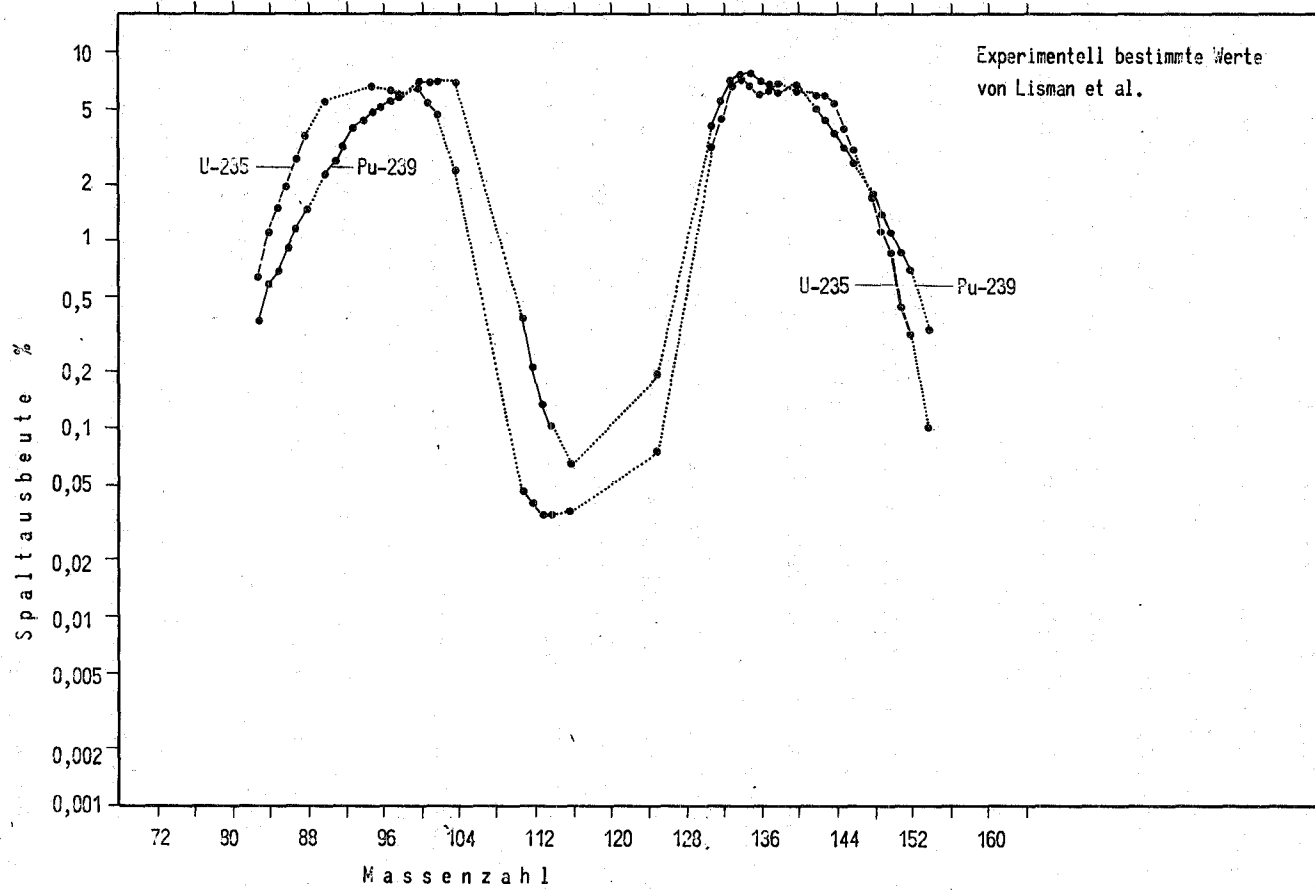


Abb. 3.2.- Spaltausbeuten für schnelle Reaktorneutronen (etwa 0,5 MeV) für U-235 und Pu-239.



4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Herkunft und Zusammensetzung der Proben

Die in der Zielsetzung erwähnten Abbrandbestimmungsmethoden wurden auf Brennstoffproben aus dem Dounreay Fast Reactor (DFR), Schottland, und, als Ergänzung, auf Brennstoffproben aus einem zweiten schnellen Reaktor angewandt.

Zwei Brutstoffproben und fünf Brennstoffproben aus dem DFR stammen aus drei verschiedenen Versuchsbrennstäben A, B und C mit bekannter und einfacher Bestrahlungsgschichte. Die Brennstoffproben aus dem zweiten Reaktor stammen ebenfalls aus drei verschiedenen Stäben, D, E und F, deren Bestrahlungsdichte aber nicht bekannt ist.

In Abb. 4.1. ist die Lage der DFR-Proben der verschiedenen Stäbe in einen Stab eingezeichnet worden. Die untersuchten Brutstoffproben (Proben A-5 und B-5) liegen auf der Seite der Feder am oberen Ende des Brennstabes, entgegengesetzt dem Plenum. Die Brennstoffproben sind über die Länge des Brennstabes verteilt, mit den Proben 2 und 3 ungefähr in der Mitte des Brennstabes und Probe 4 ziemlich am unteren Ende, nahe dem Plenum. Es ist unbekannt, welche Lage die vier Proben aus dem zweiten schnellen Reaktor in den Stäben hatten.

In Tabelle 4.1. sind die Isotopenzusammensetzung vor der Bestrahlung sowie die Bestrahlungs- und Abkühlzeiten bis zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Brennstoff- und Brutstoffproben angegeben. Die Bestrahlungszeiten der Brennstoffproben des zweiten Reaktors sind nur annähernd geschätzt.

In Abb. 4.2. ist ein Fließschema über die experimentell durchgeführten Abbrandbestimmungsmethoden schematisch angegeben.

4.2. Auflösung der Brennstoffproben

4.2.1. Allgemeines

Die Verfahren zur Auflösung verschiedener Brennstoffarten sind in der Literatur weitgehend beschrieben, z.B. für Uran-

Tabelle 4.1.: Zusammensetzung, Bestrahlungs- und Abkühlzeiten der Brennstoff- und Brutstoffproben

Herkunft	Probenbezeichnung	Bestrahlungszeit (d)	Abkühlzeit (d) bis zur γ -spektrometr. Messung (MeV)		Zusammensetzung des unbestrahlten Brennstoffs (Gew.%)					
			0 - 0,5	0 - 2	U-235	U-236	U-238	Pu-239	Pu-240	Pu-241
Reaktor 1	A-1	32,8	1138	979	74,42	0	5,43	18,337	1,652	0,161
"	A-2	32,8	1139	1070	74,42	0	5,43	18,337	1,652	0,161
"	A-4	32,8	1139	1071	74,42	0	5,43	18,337	1,652	0,161
"	B-2	32,8	1143	1001	74,42	0	5,43	18,337	1,652	0,161
"	C-3	32,8	1144	1075	74,42	0	5,43	18,337	1,652	0,161
"	A-5	32,8	1145	1145	0,72	0	99,28	0	0	0
"	B-5	32,8	1146	1150	0,72	0	99,28	0	0	0
Reaktor 2	D-6	~250	929	932	43,93	0,43	28,72	~24,87	~2,65	0
"	D-7	~250	922	917	43,93	0,43	28,72	~24,87	~2,65	0
"	E-8	~350	841	836	43,93	0,43	28,72	~24,87	~2,65	0
"	F-9	~111	1082	1072	46,31	0,45	30,28	~20,75	~2,21	0

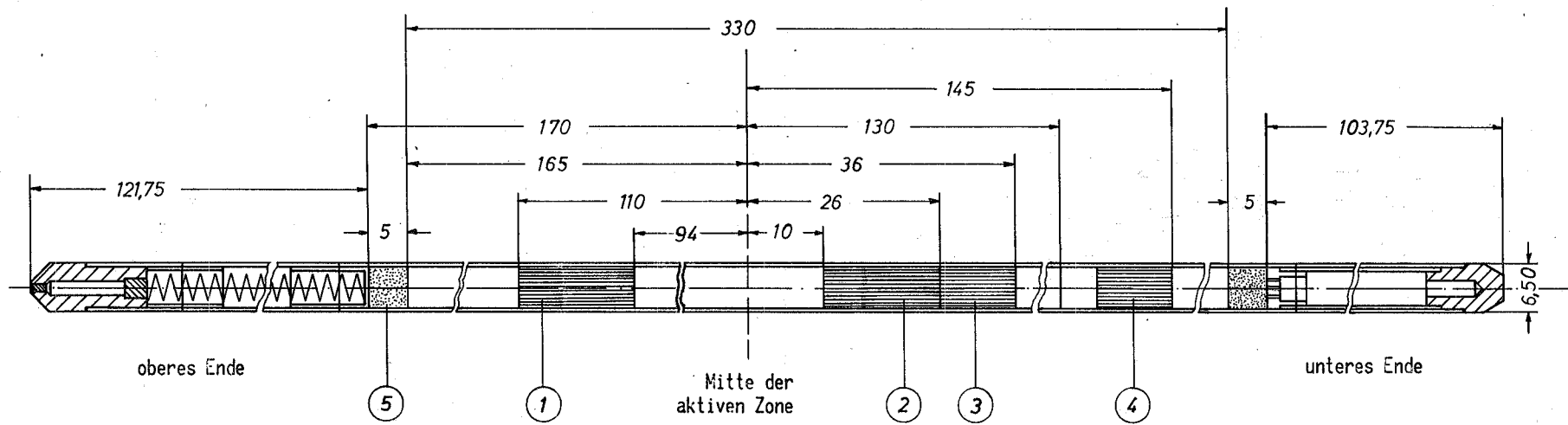
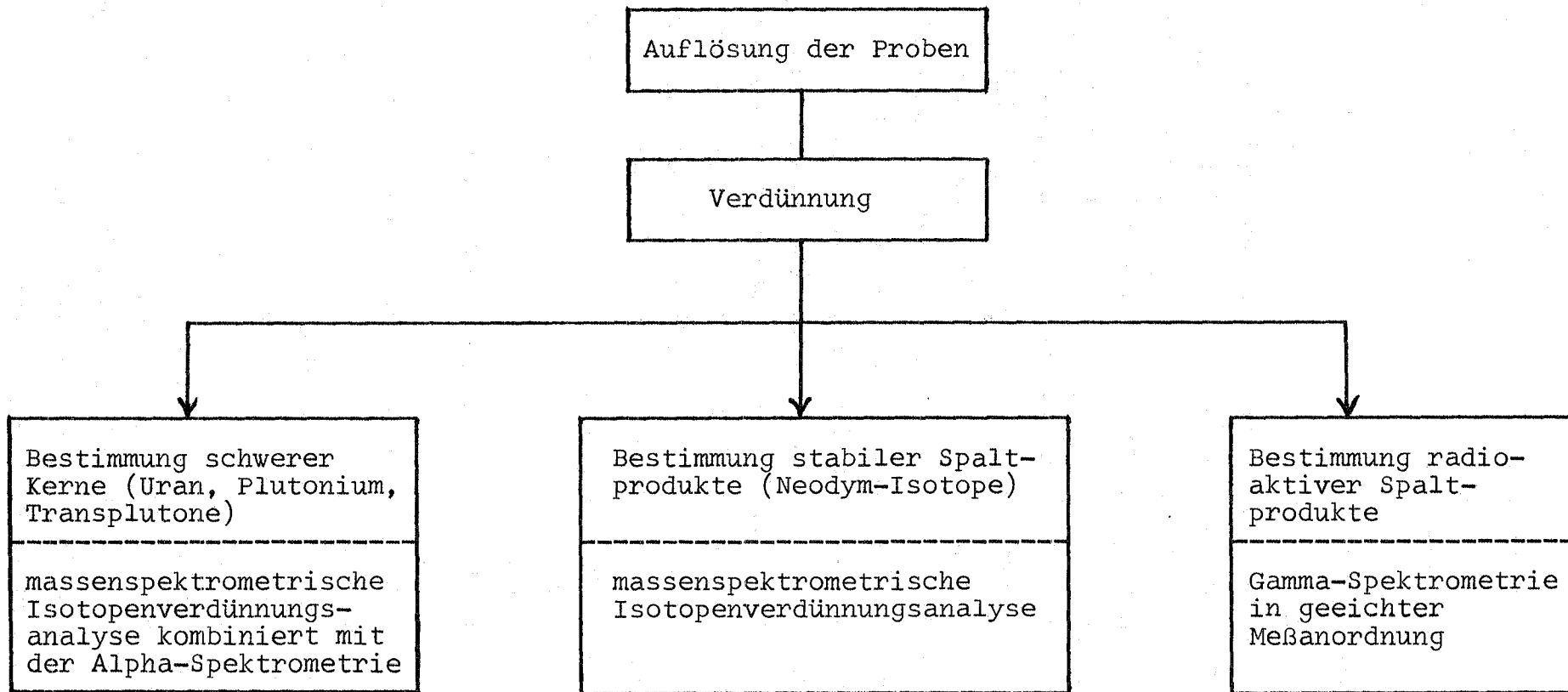


Abb. 4.1. - Lage der Brennstoff- und Brutstoffproben in den DFR-Brennstäben A, B und C.

Abmessungen in Millimeter

Die eingekreisten Zahlen bezeichnen die einzelnen Proben.

Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Abbrandbestimmung bestrahlter Brennstoffproben



und Plutoniumkarbide (2, 11, 13, 17, 95), -oxide (2, 3, 11, 17, 80, 96), Thoriumoxide und -karbide (11) und Uran-Metall-Legierungen (11, 96). Experimentelle Schwierigkeiten in der Auflösung des Brennstoffs sind bereits überwunden worden.

4.2.2. Experimentelles

Zur Auflösung der zwischen 0,5 und 1,5 cm langen und zwischen 1 und 10 g schweren Brennstoffproben wurde eine Apparatur verwendet, die gleichzeitig eine Isolierung der während der Auflösung freigewordenen Spaltedelgase ermöglichte. Die Bestimmung der Spaltedelgase ist bereits früher in der Literatur erwähnt worden (3, 11, 96-98). Deshalb wird auf sie in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Die Auflösapparatur (siehe Abb. 6.1. im Anhang) wurde aus Gründen der hohen Dosisleistung in einer Heißen Zelle untergebracht, da der Brennstoff trotz längerer Lagerung noch eine beträchtliche Strahlendosis emittierte, die eine Handhabung in Handschuhkästen unmöglich machte.

Die herausgesägten Brennstoffproben wurden genau gewogen und in einem Dreihalskolben mit konzentrierter Salpetersäure beim Sieden und einem Unterdruck von etwa 100 Torr völlig aufgelöst. Gesondert durchgeführte Korrosionsversuche des Hüllrohrmaterials, Inconel 625 bei Brennstoffproben aus dem DFR, SS 316 L bei Brennstoffproben aus dem zweiten Reaktor, ergaben, daß während des Auflösungs Vorganges im ersten Fall 0,5 %, im zweiten Fall zwischen 4 und 12 % des Hüllrohrmaterials von der Säure angegriffen und in Lösung gebracht wurden.

Zur weiteren Handhabung der Brennstoffproben in Handschuhkästen wurden die konzentrierten Brennstofflösungen mit 8-molarer Salpetersäure verdünnt und dadurch ihre spezifische Aktivität um einen Faktor von etwa 100 herabgesetzt. Die Arbeitsweise zur Auflösung des Brennstoffs und zur Verdünnung der Probenlösungen ist im Abschnitt 6.1. im Anhang ausführlicher dargelegt. Die verdünnten Probenlösungen waren Ausgangssubstanz zur Bestimmung der schweren Kerne und der stabilen und radioaktiven Spaltprodukte, auf die in den nächsten Abschnitten näher eingegangen wird.

4.3. Bestimmung der schweren Kerne

4.3.1. Allgemeines

Zur Isotopenverdünnungsanalyse von Uran und Plutonium wurden genau gewogene Mengen Pu-242- und U-233-Indikatorlösungen verwendet. Hierbei ist darauf zu achten, daß sich sämtliche Nuklide der Probenlösungen mit Indikator gegenüber nachfolgenden chemischen Reaktionen indifferent verhalten und in der Mischung homogen verteilt sein sollen. Polymere Hydroxide und Ionen verschiedener Oxidationsstufen der zu untersuchenden Elemente Uran und Plutonium werden dieses Ziel verhindern. Das Problem wird durch Anwendung eines Reduktion-Oxidation-Zyklusses gelöst.

Im Hinblick auf optimale Meßbedingungen und Auswertung werden für die massenspektrometrische Bestimmung von Uran und Plutonium aus ein und derselben Meßprobe zwei Forderungen gestellt. Erstens soll die Menge Indikator nuklid etwa der des vorhandenen Hauptisotops entsprechen. Zweitens soll die Gesamtmenge der Uran-Isotope und die der Plutonium-Isotope nicht um mehr als einen Faktor von etwa 5 bis 10 auseinanderliegen. Aus diesem Grunde muß bei großem Überschuß eines dieser Elemente eine Abtrennung des überschüssigen Anteils in Erwägung gezogen werden. Bei vorliegenden Proben wurde die Abtrennung für Uran durchgeführt. Die Analysen erfolgten sechsfach: dreifach mit und dreifach ohne Indikator. Eine genaue Beschreibung der Arbeitsmethodik ist aus Abschnitt 6.3.1. im Anhang zu entnehmen.

Aus den massen- und alphaspektrometrischen Messungen der schweren Kerne läßt sich das Verhältnisse der einzelnen Isotope zueinander bestimmen und aus der Kenntnis der Anzahl Atome Indikator nuklide pro Gramm Lösung die Anzahl Atome der schweren Kerne pro Gramm Lösung berechnen.

4.3.2. Probenvorbereitung

Nach Zugabe der gewogenen Mengen Indikatorlösungen (etwa je 0,2 gr) zur verdünnten Probenlösung (etwa 1 bis 2 g) wurde die Mischung durch Anwendung eines Reduktion-Oxidation-Zyklusses homogenisiert. Nach Reduzierung mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und

Oxidierung mit NaNO_2 wurde eine Homogenität besser als 99,9%, wie frühere Versuche ergaben, erreicht.

Die Eliminierung des überschüssigen Uran-Anteils, im folgenden kurz als Uranabtrennung bezeichnet, und die der meisten Spaltprodukte erfolgte aus 8-molarer salpetersaurer Lösung, die über einen Anionenaustauscher (Dowex 1x8) geleitet wurde. UO_2^{++} - und Pu^{4+} -Nitratkomplexe wurden am Austauscherharz absorbiert. Die unter diesen Bedingungen geringere Stabilität des Uranyl-Komplexes gegenüber dem Plutonium-Komplex wird zum selektiven Auswaschen des Uranyl-Ions und der meisten anderen Spaltprodukte mit 8-molarer Salpetersäure ausgenutzt.

Unter Berücksichtigung einer etwa 25%igen Plutoniumausbeute nach der chemischen Trennung wurde experimentell die benötigte Menge der Waschlösung bestimmt, die notwendig ist, damit im Eluat beide Elemente, Uran und Plutonium, im Verhältnis von 1:1 vorliegen. Wie bereits erwähnt, besteht keine zwingende Notwendigkeit dieses Verhältnis anzustreben, so lange sich die Uran- und Plutoniumkonzentration um nicht mehr als eine Größenordnung unterscheiden. Zugleich wird mit dem Uran ebenfalls Americium und Curium abgetrennt. Dies ist für die spätere alphaspektrometrische Bestimmung von Vorteil. Der nach dem Auswaschen der überschüssigen Uranmenge noch verbleibende Uran-Anteil und das Plutonium wurden aus dem Harz mit 0,35-molarer Salpetersäure eluiert.

Von der verdünnten Brennstofflösung (Probenlösung vor der Uranabtrennung) und vom Eluat (Probenlösung nach der Uranabtrennung) wurden je 50 μl (dreifache Ausführung je Probe) für alphaspektrometrische Messungen auf ein nichtrostendes Stahlplättchen aufgetragen, eingedampft und während etwa 10 Minuten bei ungefähr 1000°C gegläht.

Die restliche Fraktion des Eluats wurde als Nitratsalze bei $80 - 100^\circ\text{C}$ unter einem Luftstrom vorsichtig getrocknet. Der Probenrückstand wurde unmittelbar vor der massenspektrometrischen Analyse mit 2 Tropfen 1-molarer Salpetersäure aufgenommen und davon jeweils 10 - 20 μl auf Verdampferbänder des Massenspektrometers aufgetragen.

4.3.3. Massenspektrometrische Messungen

Die Messung der Isotopenverhältnisse schwerer Kerne wurde an einem Massenspektrometer (siehe Abb. 4.3.) mit Thermionen-Einrichtung durchgeführt. Der Aufbau des Massenspektrometers ist in der Abb. 6.7. im Anhang wiedergegeben.

Die in Form kleiner Tröpfchen auf ein beheizbares Metallband aus Rhenium aufgebrauchte Probenlösung wird bei diesem

Ionisierungsverfahren erhitzt. Die Thermionenbildung erfolgt im Hochvakuum an der heißen Oberfläche des Metallbandes als thermische Oberflächenionisation. Wenn der Probendampfdruck bei Erreichen der Ionisationsenergie sehr klein ist, wird die Probe zu einem Teil als Ionen abdampfen. Falls jedoch der Dampfdruck der Probe bei der für die Ionisierung erreichten Temperatur höher liegen sollte,

wendet man die sogenannte Zweiband-Methode an, wobei ein Ionisierungsband und ein Verdampferband vorhanden sind. Das Verdampferband wird dabei nur so stark aufgeheizt, bis der notwendige Probendampfdruck erreicht ist. Die abgedampften Moleküle gelangen in die Nähe des wesentlich heißeren Ionisierungsbandes und erhalten von dort die für die Ionisierung (schwere Kerne als M^+ -Ionen) notwendige Energie. Nach Bündelung und Fokussierung des Ionenstrahls und Durchlaufen des Beschleunigungs- und Ablenkkfeldes werden die Ionen auf einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) aufgefangen. Dieser Kollektor wird für niedrige Ionenströme

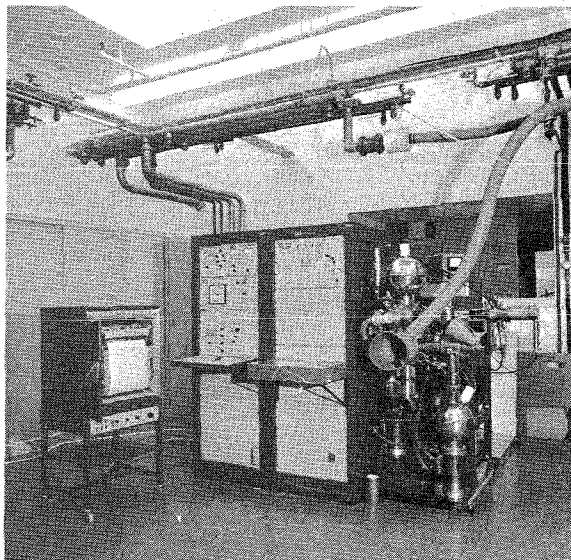


Abb.4.3.: Ansicht des Massenspektrometers mit Linien-schreiber

($< 10^{-12}$ A für das benützte Massenspektrometer), d.h. Mengen < 10 µg des zu bestimmenden Elements verwendet.

Zur Auswertung wurden die Ionenströme auf einem Linienschreiber aufgezeichnet. Der Ionenstrom ist proportional zur Anzahl der Ionen in der Probe. Typische Massenspektren der Uran- und Plutonium-Isotope sind in den Abb. 4.4 und 4.5 wiedergegeben. Der Massendurchlauf beträgt für Uran 5 und für Plutonium 4 Masseneinheiten.

Am Massenspektrometer läßt sich im allgemeinen über längere Zeit die Konstanzhaltung der Ionenströme nicht lange aufrechterhalten. Diese ist von der Probenmenge und -verteilung auf dem Verdampferband, als auch von der Aufheizgeschwindigkeit desselben vor der Messung abhängig. Zwei Spektren können deshalb nicht auf eine einzige bestimmte Stabilisierungslinie bezogen werden.

Dies wurde bei der Auswertung der Peakhöhen berücksichtigt. Die Grundlinie wurde immer für zwei nebeneinanderliegende (insgesamt bis zu 10) Spektren gezogen und von dort die Peakhöhen mit dem Lineal ausgemessen und danach folgende Isotopenverhältnisse R berechnet:

Bei der Uran-Bestimmung (Indikator U-233):

Probe ohne Indikator: $R_p(24/28)$, $R_p(25/28)$, $R_p(26/28)$ und $R_p(28/23)$

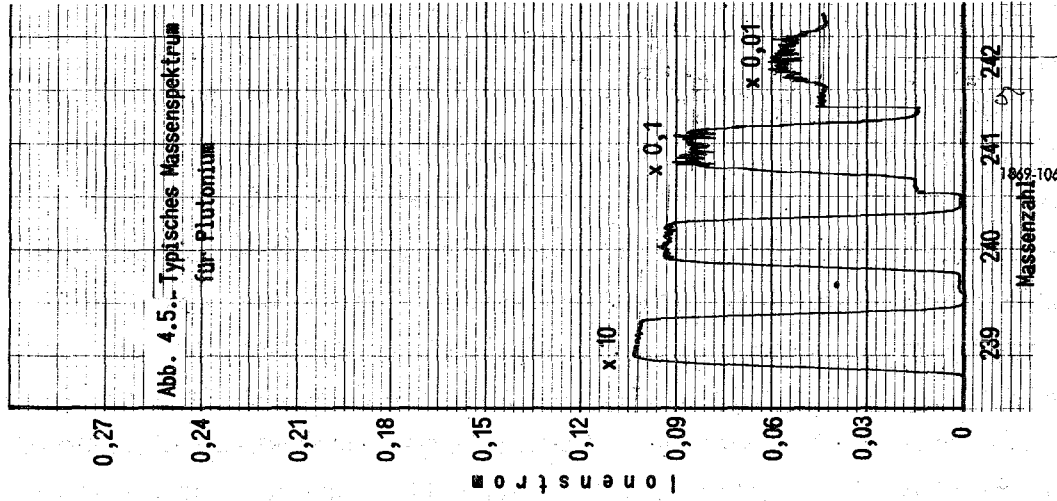
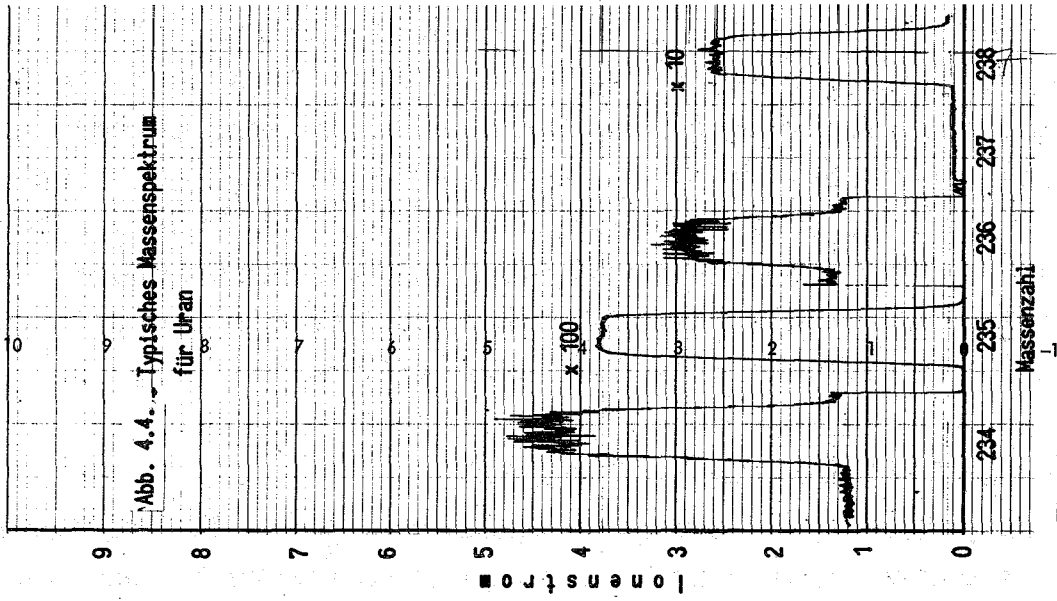
Probe mit Indikator: $R_m(28/23)$

Bei der Plutonium-Bestimmung (Indikator Pu-242):

Probe ohne Indikator: $R_p(40/49)$, $R_p(41/49)$ und $R_p(42/49)$

Probe mit Indikator: $R_m(49/42)$.

In dieser Notation für die schweren Kerne werden die Massenzahlen der verschiedenen Nuklide durch je zwei Ziffern nach folgenden Regeln bezeichnet: die erste Ziffer gibt die Ordnungszahl eines Elementes, z.B. 2 für 92 (Uran), 4 für 94 (Plutonium), die zweite Ziffer gibt die letzte Ziffer der Massenzahl eines Nuklids wieder, z.B. 0 für 240 , 4 für 234 , usw. Dadurch sind die einzelnen Nuklide eindeutig bestimmt.



4.3.4. Alpha-Aktivitätsmessungen

Zur Berechnung des Volumens der Probenlösung, das für die massenspektrometrische Analyse der schweren Kerne auf die Verdampferbänder aufgetragen werden soll (siehe Abschnitt 6.4.1.4. im Anhang) ist die Messung der Gesamt-Alpha-Zählrate erforderlich. Die hierzu notwendige Meßprobe ist der auf einem Stahlplättchen geglühte Rückstand eines aliquoten Teils der verdünnten Probenlösung nach der Uranabtrennung. Die Messung erfolgte mit einem Methan-Durchflußzählrohr in 2 π -Geometrie mit einer Am-241-Standardprobe geeicht. Für die Durchführung der alphaspektrometrischen Messungen der Plutonium- und Transplutonium-Nuklide wurde ein goldbeschichteter Si(Li)-Halbleiterdetektor, verbunden mit einem 400-Kanal-Impulshöhenanalysator und einer Druckerausgabe verwendet. Die Meßzeit wurde einer maximalen Peakhöhe von 1000 Impulsen entsprechend gewählt. Zur Messung gelangten die gleichen Meßproben, die zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Zählrate verwendet wurden. Ebenso wurden Meßproben untersucht, die aus einem aliquoten Teil der verdünnten Probenlösung vor der Uranabtrennung auf gleiche Weise wie im letzten Absatz beschrieben hergestellt wurden. Die Integration der Peaks wurde durch Ausdrucken jedes einzelnen Kanalinhalt und darauffolgender Zwischensumme in Impulse pro Zeiteinheit erhalten. Die nicht ausreichende Auflösung der Peaks macht eine Korrektur der integrierten Impulsrate nötig, die in Abschnitt 6.4.1.5. im Anhang näher erläutert ist. Eine Zusammenstellung charakteristischer Alpha-Energien und spezifischer Aktivitäten einiger schwerer Kerne ist in Tabelle 6.1. im Anhang aufgeführt.

4.3.5. Auswertung und Meßergebnisse

Mit den gemessenen Daten der Aktivität, $A_{\alpha}(z)$, der einzelnen Nuklide wurden ihre prozentualen Aktivitätsanteile berechnet:

$$A_{\alpha}(z) (\%) = \frac{100 \cdot A_{\alpha}(z)}{\sum A_{\alpha}(z)} \quad (4.1.)$$

wobei vor der Uranabtrennung: $z = \text{Pu-238} + \text{Am-241}, \text{Pu-239} + \text{Pu-240}, \text{Cm-242}, \text{Cm-243} + \text{Cm-244}$

nach der Uranabtrennung: $z = \text{Pu-239} + \text{Pu-240}, \text{Pu-238}$
 Mit Hilfe des massenspektrometrisch ermittelten Mengenverhältnisses von Pu-240 zu Pu-239, $R(40/49)$, wurden die prozentualen Aktivitätsanteile von Pu-239, Pu-240, Am-241, und die Mengenverhältnisse der Nuklide Pu-238, Am-241, Cm-242 und Cm-244 zu Pu-239, d.h. $R(48/49)$, $R(51/49)$, $R(62/49)$ und $R(64/49)$ aus den Aktivitätsanteilen in Prozent vor (A_{α}) und nach (A'_{α}) der Uranabtrennung, wie nachstehend angegeben, ermittelt und für die Abbrandberechnung verwendet. Bei Abbränden unter etwa 2 Atomprozent sind die Mengenteile des Pu-238 und der Curium-Isotope gegenüber der Gesamtmenge der schweren Kerne völlig vernachlässigbar. Diese Nuklide stellen aber, infolge ihrer relativ kurzen Halbwertszeit (siehe Tabelle 6.1.) einen beträchtlichen Anteil an der Brennstoffaktivität und sind aus diesem Grunde in sehr kleinen Mengen noch nachzuweisen.

$$A_{\alpha}(48) = \frac{A_{\alpha}(49+40)}{A'_{\alpha}(49+40)} \cdot A'_{\alpha}(48) \quad (4.2.)$$

$$A_{\alpha}(49) = \frac{A_{\alpha}(49+40)}{R(40/49) \cdot R_{\alpha}(40/49) + 1} \quad (4.3.)$$

wobei R_{α} das Verhältnis der spezifischen Alpha-Aktivitäten ist,

$$R(48/49) = \frac{A_{\alpha}(48)}{A_{\alpha}(49)} \cdot R_{\alpha}(49/48) \quad (4.4.)$$

analog für $R(51/49)$, $R(62/49)$ und $R(64/49)$,

$$A_{\alpha}(40) = A_{\alpha}(49+40) - A_{\alpha}(49) \quad (4.5.)$$

$$A_{\alpha}(51) = A_{\alpha}(48+51) - A_{\alpha}(48) \quad (4.6.)$$

Die gemessenen prozentualen Anteile der Alpha-Aktivitäten mit Angabe der für alle Proben gemittelten statistischen Meßfehler und die aufgrund der Gleichungen (4.2.) bis (4.6.) berechneten Ergebnisse sind in Tabelle 6.2. im Anhang angegeben.

Gemäß der Isotopenverdünnungsanalyse gilt für die Berechnung der Anzahl Atome, N_p , eines Nuklides in der Probe p die Beziehung:

$$N_p = N_i \cdot \frac{W_i}{W_p} \cdot \frac{R_m - R_i}{1 - R_m/R_p} \quad (4.7.)$$

Die Anzahl Indikatoratome N_i in der Indikatorlösung waren aufgrund der Angaben des Herstellers (National Bureau of Standards, Washington, USA) bekannt. Sie sind für die Indikatornuklide U-233 und Pu-242 in Tabelle 6.4. im Anhang angegeben. Der 1 σ -Fehler der dort aufgezeichneten Werte beträgt für U-233 0,17 % und für Pu-242 0,3 %. Die Mengen der Indikatorlösungen, W_i , und der verdünnten Brennstoff- oder Probenlösungen, W_p , wurden gewogen. Die entsprechend Abschnitt 4.3.3. gemessenen Isotopenverhältnisse der schweren Kerne gegenüber einem Indikatornuklid sind für die Indikatoren R_i , für die Proben R_p und für die Mischungen der Proben mit Indikator R_m in Tabelle 6.3. im Anhang angegeben. Der 1 σ -Fehler ist für alle Proben gemittelt worden.

Gleichung (4.7.) wurde zur Berechnung der Anzahl Atome der Hauptnuklide U-235 und Pu-239 verwendet (Ergebnisse siehe Tabelle 6.4. im Anhang). Da in den Probenlösungen kein U-233 vorhanden war, konnte R_p (23) gleich Null gesetzt werden. Die Anzahl Atome der restlichen schweren Kerne in den Probenlösungen, U-236, U-238, Pu-240, Pu-241, Pu-242, Am-241, Cm-242 und Cm-244 wurde über die Gleichung (4.8.) erhalten.

$$N_p(z) = N_p(z') \cdot R_p(z/z') \quad (4.8.)$$

wobei hier unter (z') eines der Hauptnuklide zu verstehen ist.

4.4. Bestimmung stabiler Neodym-Isotope

4.4.1. Allgemeines

Größtes Interesse wird seit geraumer Zeit der Neodym-Abtrennung und der Nd-148-Bestimmung gewidmet, da dieses Nuklid nahezu die idealen Bedingungen zur Abbrandbestimmung aufweist. Die Spaltausbeuten sind fast identisch für verschiedene spaltbare Nuklide und unabhängig von der Neutronenenergie. Die Nd-148-Abbrandbestimmung über die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse konnte mit einer besonders hohen

Genauigkeit durchgeführt werden (2-4, 12, 29, 53, 90, 99, 100). Frühere Abtrennungsversuche der Seltenen Erden vom Brennstoff erfolgten in salzsaurem Medium über Anionenaustauscher, wobei die Seltenen Erden nicht adsorbiert wurden. Die anschließende chromatographische Trennung des Neodyms von den Seltenen Erden wurde über Kationenaustauscher und Elution mit Di(2-äthyl)hexylorthophosphorsäure (DEHPS) in einem organischen Lösungsmittel vorgenommen (11, 13, 51, 53, 99, 100). Alternativ wurde ein Gemisch Salpetersäure-Methanol (etwa 1:10) als Elutionsmittel verwendet (11, 29, 99), oder die Elution mit Milchsäure veränderlicher Konzentration (1,10 bis 1,25 M) und pH (3,10 bis 3,25) bei 87°C (101) durchgeführt. Ein weiteres Trennverfahren ist die Elution mit 0,2 bis 0,4 M α -Hydroxiisobuttersäure (α -HIBS) über Kationenaustauscher (102), die modifiziert wurde (3, 4, 10, 12, 90). Bei allen drei Elutionsmethoden ist eine bestimmte Elutionsfolge der Seltenen Erden und der nicht restlos entfernten Transplutone, die sich chemisch ähnlich verhalten, gegeben. Versuche mit Hilfe der Gegenstromelektrolyse in essigsäurem Medium erzielten aufgrund der Beweglichkeitsunterschiede der Seltenen-Erden-Ionen im Gramm-Bereich gute Trennergebnisse (103). Dieses Verfahren wurde alternativ zu den Trennverfahren über Ionenaustauscherharze entwickelt, da letztere in sehr stark strahlendem Medium zerstört werden können.

Zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung der stabilen Neodym-Isotope über die Isotopenverdünnungsanalyse in den vorliegenden Brennstofflösungen wurden bestimmte Mengen einer Nd-150-Indikatorlösung verwendet. Im Gegensatz zu den Actiniden, die in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, sind die Seltenen Erden als dreiwertige Ionen in den Brennstofflösungen vorhanden.

Zur Verhinderung einer Überladung des Kationenaustauschers durch Uran und Plutonium ist eine Abtrennung dieser Elemente vor der Trennung der Seltenen Erden unumgänglich. Die den Seltenen Erden chemisch ähnlichen, dreiwertig vorliegenden schweren Kerne wie Americium und Curium verbleiben naturge-

mäß in der Fraktion der Seltenen Erden. Die angewandte Methode zur Trennung der Seltenen Erden wird als chromatographisches Ionenaustauscherverfahren bezeichnet. Hier werden die Seltenen Erden nacheinander, wie bei einem chromatographischen Verfahren, in einer bestimmten Reihenfolge aus dem Ionenaustauscher eluiert. Diese Reihenfolge ist vom schwersten bis zum leichtesten Element (siehe Abb. 4.6.), in Abhängigkeit vom Volumen, Molarität, pH, Druck und Temperatur der Elutionslösung. Für die massenspektrometrische Bestimmung der Neodym-Isotope gelten, in Bezug auf das Verhältnis der Menge Indikator nuklid zu derjenigen des als Abbrandmonitor ausgewählten Nuklides (hier z.B. Nd-148) die gleichen Argumente wie für die schweren Kerne. Analog der Bestimmung der schweren Kerne wurde die Bestimmung der Neodym-Isotope sechsfach durchgeführt, dreifach ohne und dreifach mit Indikator. Eine genaue Beschreibung der entsprechenden Arbeitsvorschrift ist im Anhang dargelegt.

4.4.2. Probenvorbereitung

Nach Zugabe einer gewogenen Menge Nd-150-Indikatorlösung (etwa 0,15 g) zur verdünnten Probenlösung (etwa 4 - 5 g) wurde die Mischung ebenso wie die Probe ohne Indikator vorsichtig bei 80 - 100°C im Luftstrom eingedampft. Hiermit wurde die in der anschließenden Abtrennung von Uran und Plutonium störende Salpetersäure verflüchtigt.

Der eingedampfte Rückstand wurde mit wenigen Tropfen 10-molarer Salzsäure aufgenommen. Die Abtrennung von Uran und Plutonium aus dieser Lösung erfolgte über einen, mit der gleichen Säure benetzten Anionenaustauscher (Dowex 1x8). Uran und Plutonium wurden auf dem Austauschharz als Chlorokomplexe adsorbiert. Die dreiwertig vorliegenden Seltenen Erden und Transplutone (Americium und Curium) und einige andere, nicht näher identifizierte Spaltprodukte wurden mit der gleichen Säure aus der Austauschersäule herausgewaschen. Für die anschließende Trennung der Seltenen Erden wurde die stark salzsaure Lösung im Luftstrom bei 80 - 100°C vorsichtig eingedampft.

Zur Trennung des Neodym von den übrigen Seltenen Erden, Transplutonen und Spaltprodukten wurde der eingedampfte, von den Hauptmengen an Uran und Plutonium befreite Rückstand mit wenigen Tropfen einer 0,05-molaren Salzsäure aufgenommen und über einen mit der gleichen Säure versetzten Kationenaustauscher (Dowex 50x8) geleitet. Die Seltenen Erden, Transplutone und verschiedene andere Spaltprodukte (wie z.B. das Cäsium) wurden auf dem Harz als Chlorokomplexe adsorbiert.

Die eigentliche Trennung der Seltenen Erden erfolgte durch Elution mit auf pH 4,6 eingestellter 0,25-molarer α -Hydroxiisobuttersäure (α -HIBS). Mit ansteigender Elutionslösungsmenge wurden die Seltenen Erden und die Transplutone in umgekehrter Reihenfolge, vom schwersten zum leichtesten Element (siehe Abb. 4.6.) entsprechend der steigenden Stabilität der Chlorokomplexe, wieder vom Harz desorbiert. Das Elutionsmaximum (optimales Elutionsvolumen bezüglich Dekontamination und Zeitbedarf) ist von der Molarität der Elutionslösung abhängig; somit ist diese möglichst genau einzuhalten (90).

Die Elutionsfolge der Seltenen Erden und der beiden Transplutone Americium und Curium erlaubt eine Kontrolle über den Zeitpunkt des Erscheinens der Neodym-Fraktion aus der Austauschersäule. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift erscheint die Americium-Fraktion unmittelbar vor der Neodym-Fraktion. Diese Tatsache wird ausgenutzt, um nach Erscheinen eines Maximums der mit einem Halbleiterdetektor gemessenen und registrierten Am-241-Aktivität eine reine Neodym-Fraktion (auch für Gesamt-Neodymmengen unter $1 \mu\text{g}$) zu erhalten.

Die α -HIBS-haltige Neodym-Fraktion wurde zur Abtrennung des organischen Lösungsmittels mit verdünnter Salpetersäure versetzt und auf einen, mit ähnlicher Säurekonzentration benetzten Kationenaustauscher (Dowex 50x8) gegeben. Die α -HIBS wurde durch Nachwaschen mit 0,5-molarer Salpetersäure aus dem Harz eluiert, während das Neodym adsorbiert wurde. Mit einer zweiten Elution mit 6-normaler Salpetersäure wurde das Neodym in wässriger salpetersaurer Phase zurückgewonnen.

In Analogie zur Bestimmung schwerer Kerne wurde die Neodym-Fraktion zum Nitratsalz bei 80 - 100°C in einem Luftstrom vorsichtig getrocknet. Die weitere Vorbereitung erfolgte wie bereits für die schweren Kerne beschrieben (siehe Abschnitt 4.3.2.).

4.4.3. Massenspektrometrisches Meßverfahren

Die massenspektrometrische Messung der Neodym-Isotope erfolgte analog derjenigen der schweren Kerne mit der gleichen Apparatur. Die Unterschiede gegenüber den schweren Kernen liegen in dem erweiterten Massendurchlauf (12 Massen für Neodym und die Nachbarelemente Cer und Samarium), der Bildung von MO^+ -Ionen und einer für diese Ionen höhere Verdampfungstemperatur. Unter den vorgegebenen Meßbedingungen ist für Neodym die Aussendung von MO^+ -Ionen gegenüber der von M^+ -Ionen wesentlich begünstigt. Dieses Verhalten wurde schon früher (104) für die Oxide der Seltenen Erden, die am Anfang dieser Gruppe stehen, gefunden. Ein typisches Massenspektrum der Neodym-Isotope ist in Abb. 4.7. wiedergegeben. Folgende Isotopenverhältnisse, R , wurden daraus berechnet:

Probe ohne Indikator: $R_p(2/8)$, $R_p(3/8)$, $R_p(4/8)$, $R_p(5/8)$,
 $R_p(6/8)$ und $R_p(0/8)$

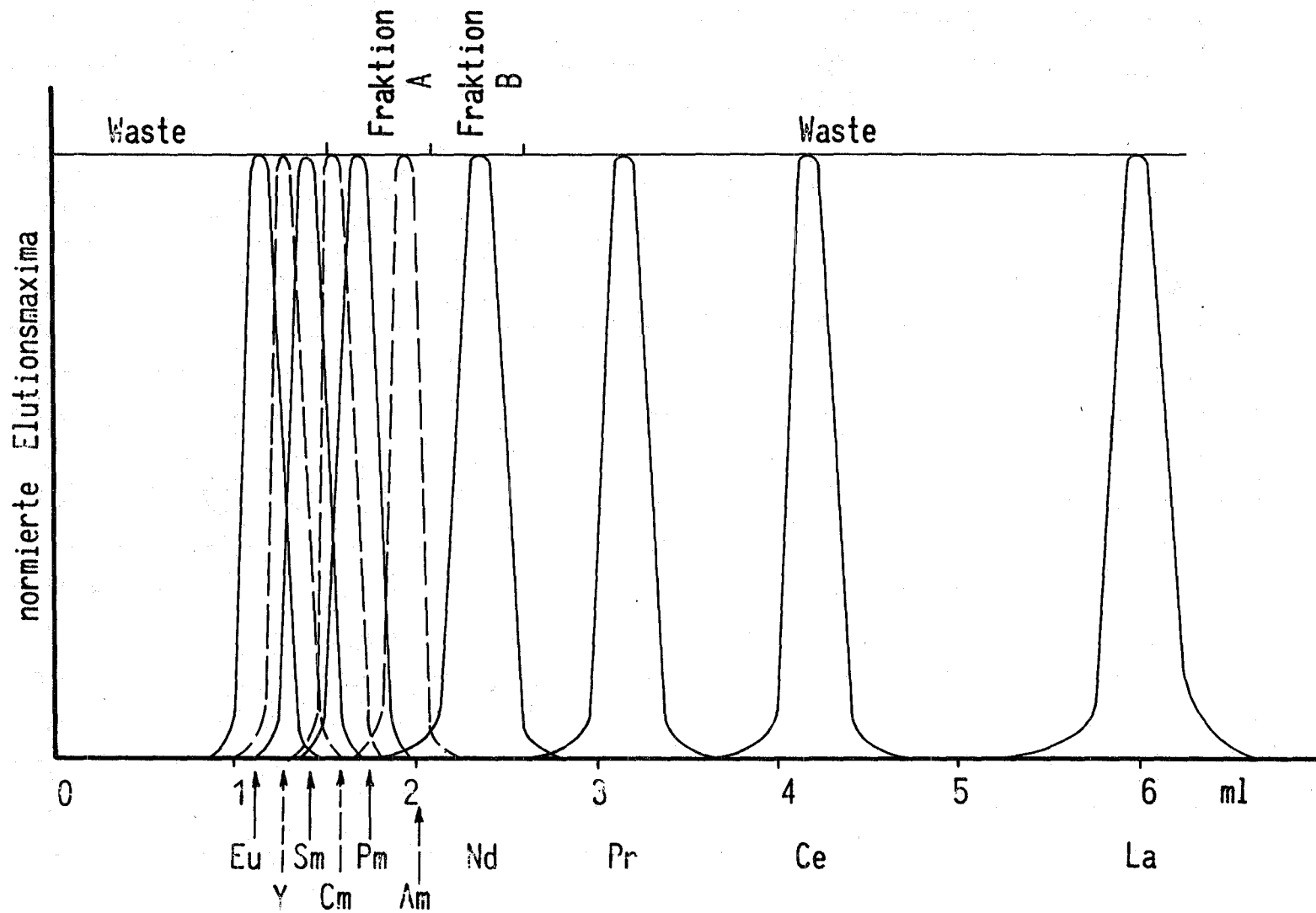
Probe mit Indikator: $R_m(2/8)$ und $R_m(0/8)$,

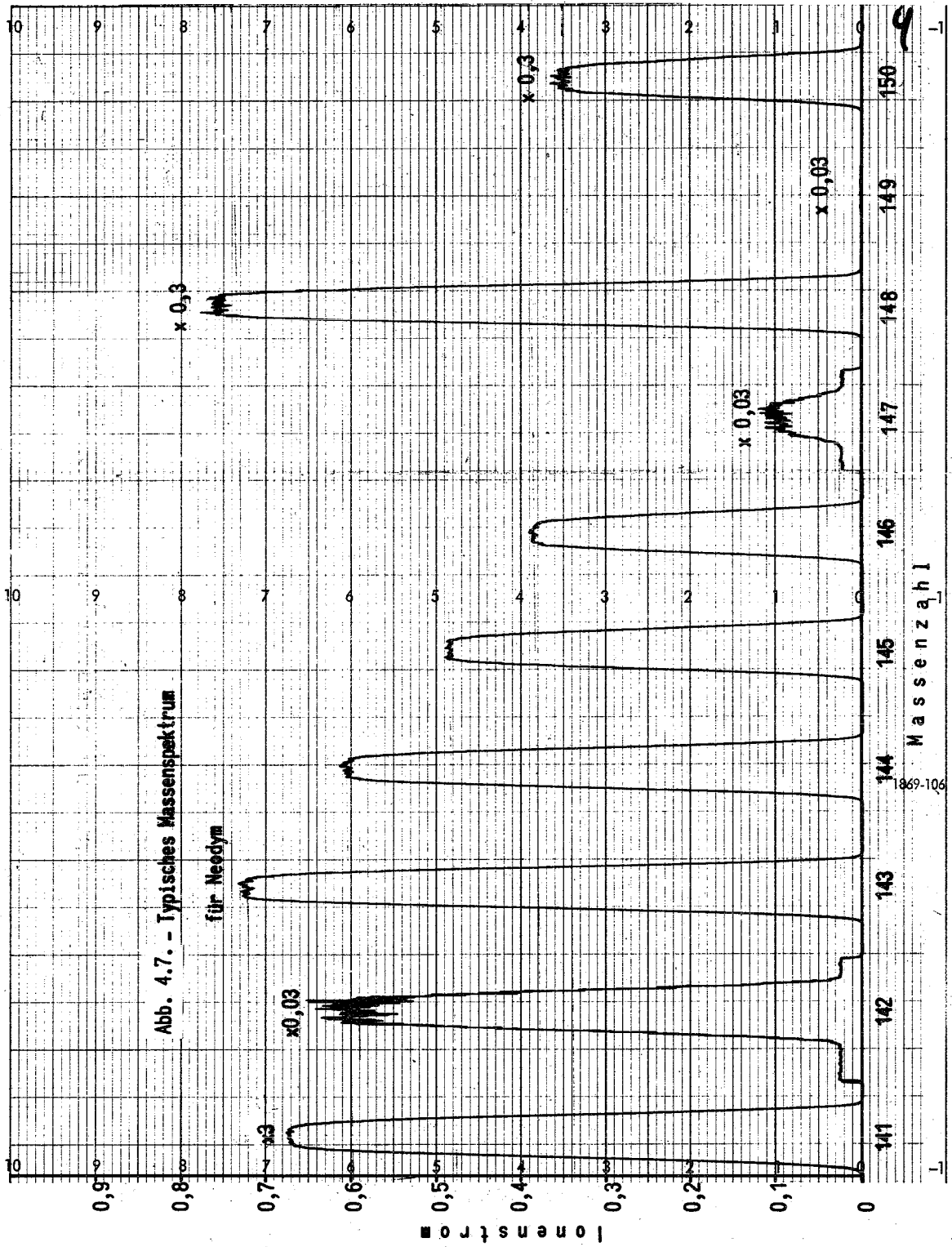
wobei die Ziffern 2, 3, 4, 5, 6, 8 und 0 auf die Neodym-Isotope Nd-142 bis Nd-148 und Nd-150 hinweisen.

4.4.4. Auswertung und Meßergebnisse

Da das Neodym, wie auch alle anderen Seltenen Erden, als natürliche Verunreinigung an den Arbeitsgeräten nicht auszuschließen sind, müssen alle Neodym-Isotopenverhältnisse über Nd-142 korrigiert werden. Dieses ist das einzige dafür geeignete stabile Isotop, denn es kann aufgrund der Abschirmung durch das stabile Ce-142 während der Bestrahlung in einem schnellen Reaktor nicht entstehen. Die Reaktion $Pr-141(n, \gamma) Pr-142(\beta) Nd-142$ ist für schnelle Reaktorneutronen nicht von Bedeutung.

Abb. 4.6. - Elutionsfolge der Seltenen Erden und Transplutone in Abhängigkeit vom Volumen der Elutionslösung.





Die massenspektrometrisch gemessenen Isotopenverhältnisse $R_p(0/8)$ und $R_m(0/8)$ (siehe Tabelle 6.6. im Anhang) werden auf die Verunreinigung mit Nd-142 gemäß Gleichung (4.9.) korrigiert:

$$R'(0/8) = \frac{H(2) \cdot R(0/8) - H(0) \cdot R(2/8)}{H(2) - H(8) \cdot R(2/8)} \quad (4.9.)$$

Es bedeuten H die Häufigkeiten der natürlichen Neodym-Isotope (siehe Tabelle 6.7. im Anhang) und R' der korrigierte Wert des gemessenen Isotopenverhältnisses R. Ce-142 stört die Korrektur; das Element läßt sich bei der Messung durch das Ce-140 nachweisen. Sm-150 stört die Bestimmung des Verhältnisses R(0/8). Samarium läßt sich durch das Sm-152 und Sm-154 nachweisen. Für Samarium ist die Emission von M^+ -Ionen mit derjenigen von MO^+ -Ionen in etwa vergleichbar (104), daher wird bei der Neodym-Messung der Einfluß einer eventuell vorhandenen Samarium-Verunreinigung verringert.

Die korrigierten Isotopenverhältnisse R'_p und R'_m wurden in Gleichung (4.7.) eingesetzt und damit die Nd-148-Konzentration in Atome pro Gramm Brennstofflösung, $N'_p(8)$, berechnet. Sie ist in Tabelle 6.8. (siehe Anhang) zusammen mit dem 1 σ -Fehler, $\sigma(N'_p)$ (%) angegeben. Der 1 σ -Fehler für die Konzentration der Nd-150-Indikatorlösung (siehe Tabelle 6.4.) war 0,35 %. Die Konzentration der restlichen Neodym-Isotope in den Brennstofflösungen wurde über die Gleichung (4.8.) erhalten, wobei für (z) das Nd-148 eingesetzt wurde.

4.5. Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte

4.5.1. Allgemeines

Die Menge der erzeugten radioaktiven Spaltprodukte wird hauptsächlich über Gamma-Aktivitätsmessungen, insbesondere über die Gamma-Spektrometrie unter Verwendung von Na(Tl)I-Szintillationskristalle oder Ge(Li)-Halbleiterdetektoren, die ein besseres Auflösungsvermögen haben, gemessen. Die Bedingungen, die an radioaktive Nuklide gestellt werden, um als Abbrandmonitoren verwendungsfähig zu sein, wurden bereits bei der Darlegung der Bestimmung stabiler Nuklide (siehe

Abschnitt 2.2.1.1.) erörtert. Im wesentlichen wurden zur Abbrandbestimmung die Nuklide Cs-137, Ce/Pr-144, Zr/Nb-95 und Ru/Rh-103 (2, 13, 39, 66, 70, 105, 106) herangezogen, aber auch Nuklide wie Sr-89, Sr-90 und Y-91 wegen ihrer hohen und gut zu bestimmenden Beta-Aktivität (2, 58, 69, 70). Wie bereits erwähnt wurde, ist Cs-137 (99) aufgrund seiner Wanderung im Brennstoff bei hohen Temperaturen nur begrenzt verwendungsfähig.

Die Bestimmung der nach etwa 2 - 3 Jahren Abkühlzeit noch identifizierbaren radioaktiven Spaltprodukte in den vorliegenden Brennstoff- und Brutstoffproben erfolgte über die Messung der Gamma-Aktivität. Ohne irgendwelche Anwendung chemischer Trennverfahren wurde in den Brennstoff- und Brutstofflösungen Ce-144, Eu-155, Sb-125, Cs-137, Ru-106 und Zr/Nb-95 nachgewiesen. Die benötigten Daten zur Abbrandbestimmung sind, wie bei den stabilen Nukliden, die Spaltausbeuten und die Brennstoffkonzentration nach der Bestrahlung. Bezüglich der Genauigkeit ist die Abbrandbestimmung über die radioaktiven Nuklide derjenigen über die stabilen Neodym-Isotope unterlegen, da die Spaltausbeuten ersterer für U-235 und Pu-239 zum Teil sehr unterschiedlich und daher von den Anteilen der Spaltung der schweren Kerne abhängig sind. Der Vorteil dieser Bestimmungsmethode ist ihre zerstörungsfreie Anwendungsmöglichkeit.

4.5.2. Probenvorbereitung

Die Bestimmung der Konzentration der Spaltprodukte erforderte eine vorherige Eichung der Meßapparatur, die in monatlichen Abständen wiederholt wurde. Die Eichung wurde aufgrund von Aktivitätsmessungen der oben genannten Nuklide in zwei verschiedenen Standardlösungen brennstoff- bzw. brutstoff-analoger, bekannter Spaltproduktzusammensetzung durchgeführt. Zur Herstellung der Standardlösungsmischungen wurden, der gemittelten Spaltproduktzusammensetzung der Proben entsprechende, gewogene Mengen reiner Standardlösungen bekannter spezifischer Aktivität aus dem Institut für Radiochemie der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe (Eu-155 aus

der Abteilung für Radionuklide der Commission d'Énergie Atomique, Gif-sur-Yvette, Frankreich) verwendet (siehe Tabelle 6.10. im Anhang).

Die Aktivitäten der einzelnen Spaltprodukte in den verdünnten Brennstoff- und Brutstofflösungen wurden zuerst näherungsweise bestimmt und, aufgrund ihrer sehr verschiedenen Aktivitätszusammensetzung, getrennt gemittelt. Entsprechend diesen beiden verschiedenen Aktivitätszusammensetzungen und der spezifischen Aktivität der reinen Standardlösungen wurden die benötigten Volumina der letzteren berechnet. Für jede der zwei Standardproben wurden mit einer Mikropipette die benötigten Mengen der reinen Standardlösungen in ein tariertes 2 ml-Kunststoffgläschen gegeben. Nach jeder Überführung der einzelnen Nuklide in das Gläschen wurde die resultierende Menge auf einer Präzisionswaage ausgewogen und auf 1 ml mit 0,05 molarer Salzsäurelösung aufgefüllt und verschlossen. Die Dichte dieser Standardlösungsmischungen betrug weniger als $1,015 \text{ g/cm}^3$. Die einzelnen Mengen und Aktivitäten der verschiedenen Nuklide wurden berechnet (siehe Tabelle 6.10.). Zur Vermeidung einer eventuellen Kontamination wurden die Kunststoffgläschen in etwas größere Kunststoffbehälter gesteckt und hermetisch verschlossen. Auf gleiche Weise wurden mit je 1 ml der reinen Standardlösungen der einzelnen Nuklide die Eichproben hergestellt. Je 1 ml der verdünnten Brennstofflösungen wurde mit einer Mikropipette in ein Kunststoffgläschen, analog wie bei der Herstellung der Eichproben, überführt, ausgewogen und verschlossen. Die Dichte der Brennstofflösungen betrug etwa $1,25 \text{ g/cm}^3$, die der Brutstofflösungen etwa $1,02 \text{ g/cm}^3$.

4.5.3. Meßverfahren

Das Meßprinzip der Gamma-Spektrometrie ist eingehend in der Literatur beschrieben worden (107, 108). Zur Messung der Gamma-Strahlung der radioaktiven Spaltprodukte wurde ein Ge(Li)-Halbleiterdetektor (siehe Abb. 4.8.) und ein 4096-Kanal-Impulshöhenanalysator mit Lochstreifen-, Drucker- und Schreiberausgabe (siehe Abb. 4.9.) bei einer Auflösung von

etwa 7 keV für die 662 keV-Gamma-Linie des Cs-137/Ba-137 verwendet. Die Standard- und Eichproben wurden fünffach, die Brennstoff- und Brutstoffproben dreifach, alle auf dieselbe Weise gemessen. Für die zwei gewählten Meßbereiche, 0 - 0,5 MeV und 0 - 2 MeV, wurde die Einstellung der Meßapparatur bei gleicher Probengeometrie, direkt auf dem Detektor, jeweils konstant gehalten. Die Meßzeit betrug durchschnittlich 4.000 sec im 0,5 MeV-Bereich und 40.000 sec im 2 MeV-Bereich infolge unterschiedlicher Signalverstärkung. Zur quantitativen Auswertung wurden die Spektren über Lochstreifen und Drucker ausgegeben. Die Menge der vorhandenen Nuklide ist proportional zur Größe der einzelnen Spitzen (Peaks) im Spektrum. Typische Gamma-Spektren der Spaltprodukte sind in der Abbildung 4.10. dargestellt.

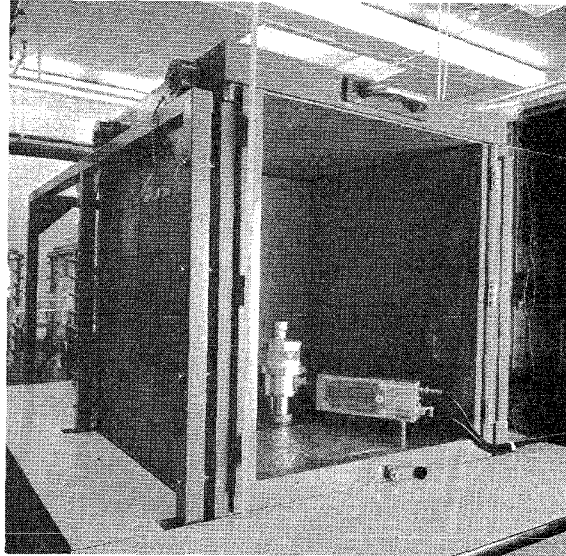


Abb.4.8.: Halbleiterdetektor mit Vorverstärker (Meßanordnung)

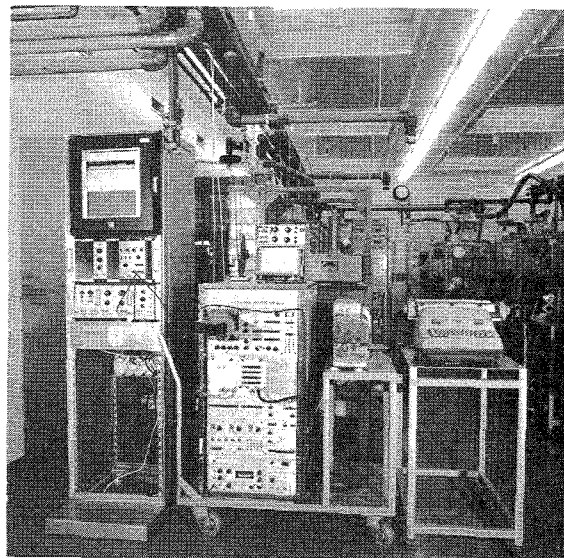
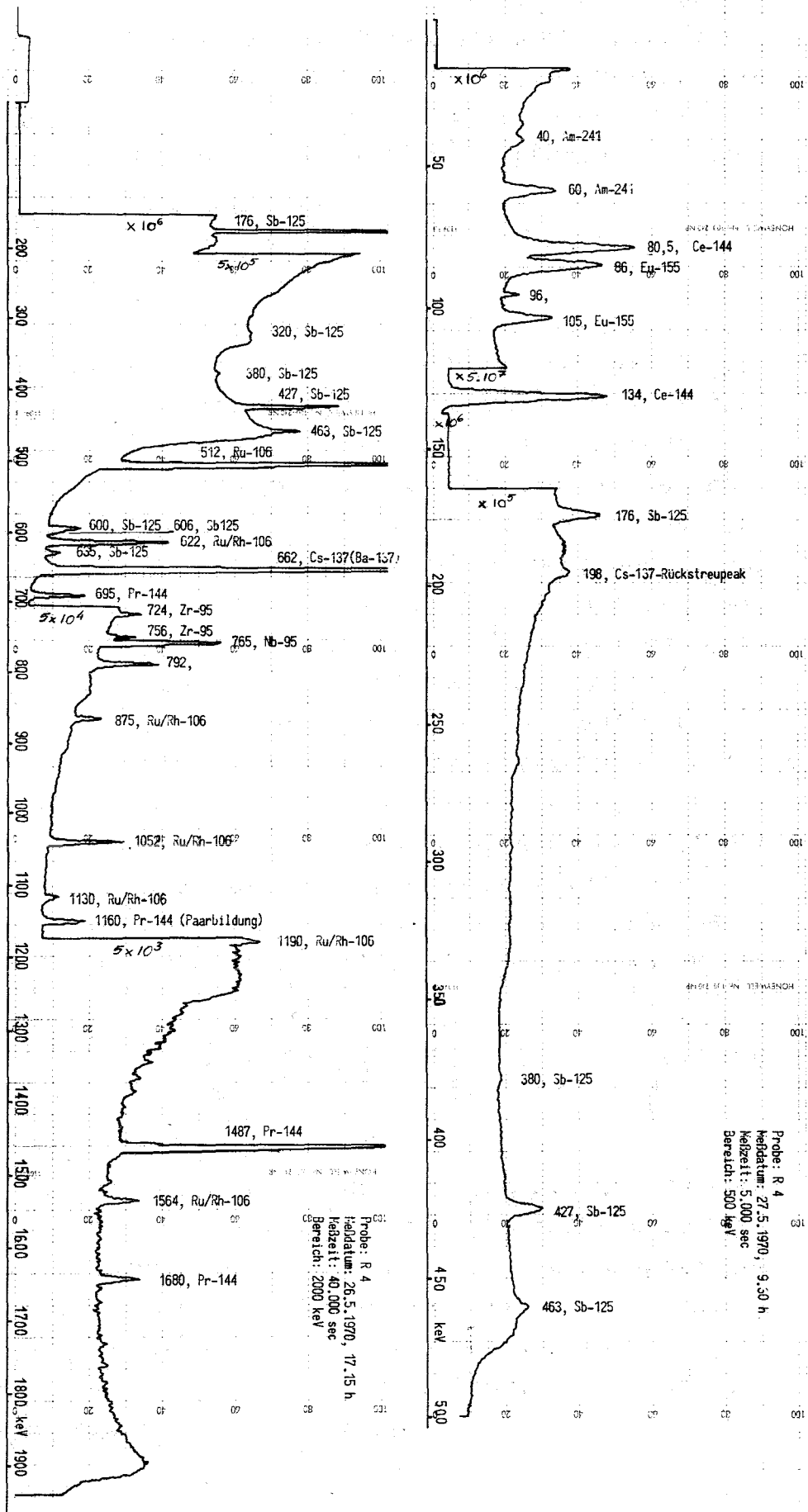


Abb.4.9.: 4096-Kanal-Impulshöhenanalysator mit Hochspannungsversorgung und Datenausgabe

Abb. 4.10.- Typische Gamma-Spektren der Spaltprodukte für den 0,5- und den 2 MeV-Bereich.



4.5.4. Auswertung der Gamma-Spektren

Eine Impulsrate eines Peaks zum Meßzeitpunkt, I , wurde in der allgemein üblichen Weise durch Zusammenzählen der Impulsraten der einzelnen Kanäle, I_i , von $i = 1 \dots n$, unter dem Peak und Abziehen der Untergrundaktivität ausgerechnet. Das entspricht einer Integration des Peaks. Die Impulsrate des Peaks wurde mit der Meßzeit, t , auf Impulse pro Minute (Ipm) normiert:

$$I = \frac{1}{t} \left[\sum_i I_i - \left(\frac{\bar{I}_a + \bar{I}_e}{2} \right) \cdot n \right] \quad (4.10.)$$

Die Gesamtzahl der Kanäle eines Peaks, n , wurde aufgrund der Messung einzelner reiner Standardlösungen, den Eichproben, für jede der auszuwertenden Gamma-Linien bestimmt. Die Halbwertsbreiten der einzelnen Peaks vergrößern sich linear mit ansteigender Energie. Die Gesamtzahl der Kanäle zur Integration eines Peaks ist der Peakverbreiterung proportional; sie wurde auf den 134 keV-Peak des Ce-144 bezogen. Auf der linken und auf der rechten Seite des Peaks wurden die Impulsraten von je 5 Kanälen gemittelt, \bar{I}_a und \bar{I}_e . Als Gesamtzahl der Kanäle, n , für diesen Peak wurde die Zahl festgesetzt, die resultierte, wenn die mittleren Abweichungen der Kanalinhalte von den Mittelwerten, \bar{I}_a und \bar{I}_e , geringer als 1 % wurden. Unabhängig von der Art der Meßprobe wurde für eine bestimmte Gamma-Linie die Gesamtzahl, n , konstant gehalten. Korrekturen dieser Zahl n wurden in dem Fall erforderlich, als sich mit der Zeit eine Änderung der Halbwertsbreiten aufgrund der Drift der Elektronik um mehr als 5 % bemerkbar machte.

4.5.5. Eichung der Meßanordnung

Die Eichung der Meßanordnung wurde mit Eichproben durchgeführt, die aus reinen Standardlösungen hergestellt waren. Als Meßgröße ist hierfür die Detektorempfindlichkeit geeignet. Die Detektorempfindlichkeit, DE , ist durch das Verhältnis der Impulsrate, I , (siehe Gleichung 4.10.) zur Aktivität der

Eichprobe, Z, in Zerfällen pro Sekunde gegeben, wie in Gleichung (4.11.) verdeutlicht wird.

Die Strahlung der einzelnen radioaktiven Spaltprodukte setzt sich zumeist aus Beta- und Gamma-Aktivitäten zusammen. Nur der Anteil der Gamma-Aktivität wird vom Halbleiterdetektor, mit einer energieabhängigen Ansprechwahrscheinlichkeit, registriert. Der Anteil der Gamma-Aktivität, in der Literatur als Verzweigungsverhältnis, BR (branching ratio oder gamma per desintegration ratio) angegeben, ist für jede einzelne Gamma-Linie, allerdings mit sehr unterschiedlicher Genauigkeit bekannt (109). Diese sind, zusammen mit den Energien der Gamma-Linien und Halbwertszeiten der identifizierten Nuklide in Tabelle 6.11. (siehe Anhang) verzeichnet.

$$\begin{aligned} \text{DE (\%)} &= \frac{I}{Z} \cdot 100 \\ &= \frac{I \cdot 100}{A(\mu\text{Ci}) \cdot \text{BR} \cdot 3,7 \cdot 10^4 (\text{Zerf./sec. } \mu\text{Ci})} \end{aligned} \quad (4.11.)$$

Für die vorliegende Meßgeometrie, ein Flüssigkeitszylinder von 10 mm Durchmesser und 10 mm Höhe, umgeben von 0,8 mm Kunststoff (Plexiglas), etwa 3 - 4 mm vom Halbleiterkristall entfernt, wurde die Detektorempfindlichkeit der Energie der Gamma-Strahlung zugeordnet (siehe Abb. 6.8.). Im Energiebereich zwischen etwa 80 und 2200 keV ist die Abhängigkeit im allgemeinen linear.

Zur Berechnung der Aktivität, A, bzw. der Konzentration, N, eines Spaltproduktnuklids in den Brennstofflösungen wurden Umrechnungsfaktoren, UF, in $\mu\text{Ci}/\text{Ipm}$ für jede identifizierte Gamma-Linie bestimmt. Die Umrechnungsfaktoren sind von den Impulsraten der Nuklide der Eichproben, I, von der spezifischen Aktivität, A_s ($\mu\text{Ci}/\text{g}$), und von der Einwaage der reinen Standardlösungen, M_s (g), abhängig. Der Zerfall der radioaktiven Nuklide mit Zerfallskonstante λ in der Zeitspanne t_1 zwischen Eichung der reinen Standardlösungen durch den Hersteller und der Herstellung der Eichprobe sowie in der Zeitspanne t_2 zwischen Herstellung der Eichprobe und dem Meßzeitpunkt selbst mußte bei jeder Messung berücksichtigt werden.

Die Aktivität eines Nuklids einer Eichprobe, A_0 , für eine reine Standardlösung oder Standardlösungsmischung ist gegeben durch:

$$A_0 = M_s \cdot A_s \cdot \exp(-\lambda \cdot t_1) \quad (4.12.)$$

und der Umrechnungsfaktor, UF, durch:

$$UF = \frac{A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t_2)}{I} \quad (4.13.)$$

Die Umrechnungsfaktoren für die beiden Standardlösungsmischungen sind in Tabelle 6.10. im Anhang zusammengestellt.

4.5.6. Bestimmung der Spaltproduktkonzentration

Die Spektrenauswertung der Brennstoff- und Brutstoffproben wurde, wie für die Standardproben beschrieben, durchgeführt. Aufgrund des Dichteunterschiedes der Brennstofflösungen gegenüber dem der Standardlösungen wurden die Impulsraten für Ce-144 und Eu-155 über die Selbstabsorption, S, der relativ niederenergetischen Gamma-Strahlung in der Lösungsschicht $d = 10$ mm, korrigiert:

$$S = \frac{m \cdot d \cdot \delta}{1 - \exp(-m \cdot d \cdot \delta)} \quad (4.14.)$$

Die Absorptionskoeffizienten, m, betragen für die 105 keV-Linie des Eu-155 $0,169 \text{ cm}^2/\text{g}$, für die 134 keV-Linie des Ce-144 $0,155 \text{ cm}^2/\text{g}$ (110) und die Lösungsdichte, δ , um etwa $1,25 \text{ g}/\text{cm}^3$. Diese Korrektur erhöht die Impulsrate für Eu-155 um 2 - 2,3 % und für Ce-144 um 1,9 - 2 %.

Die Selbstabsorption der anderen, höherenergetischen Gamma-Linien ist beträchtlich geringer. Die entsprechenden Korrekturen wurden deshalb nicht berücksichtigt, da sie innerhalb der Meßgenauigkeit der Impulsraten liegen.

Mit den gemessenen, auf Selbstabsorption korrigierten Impulsraten der einzelnen Nuklide der Brennstoff- und Brutstoffproben wurden die spezifischen Aktivitäten, A_s ($\mu\text{Ci}/\text{g}$ Lösung) unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls während der Bestrahlungszeit, T, berechnet:

$$A_S = \frac{I \cdot UF}{M_P} \cdot \exp(\lambda \cdot t) \cdot \frac{T}{1 - \exp(-\lambda \cdot T)} \quad (4.15.)$$

$$N = \frac{A}{\lambda} \cdot 3,7 \cdot 10^4 \quad (4.16.)$$

M_P (g) ist die Menge der Probenlösung in der Meßprobe und t ist die Zeitspanne zwischen Bestrahlungsende und Meßzeitpunkt. In Tabelle 6.11. sind die aus je drei Messungen gemittelten Impulsraten und die berechneten Spaltproduktkonzentrationen mit der 1 σ -Fehlerangabe für die Brennstoff- und Brutstoffproben zusammengestellt.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die beschriebenen experimentellen, zerstörenden Verfahren erbrachten als Ergebnis Angaben über die Mengen, bzw. Isotopenverhältnisse radioaktiver und stabiler Spaltprodukte und schwerer Kerne. Die verschiedenen, in der Zielsetzung vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Abbrandes können nun mit diesen Werten und den dazu benötigten, aus der Literatur bekannten Kerndaten in Angriff genommen werden. Als Vergleich zu den experimentellen Verfahren wird zunächst eine Abbrandrechnung, die auf rein theoretischen Überlegungen basiert, dargelegt. Aufgrund der Besonderheiten des Brennstoffs bezüglich seiner Zusammensetzung und seines Verwendungszwecks werden die entsprechenden Ergebnisse gesondert von denen der Brennstoffproben behandelt.

5.1. Abbrandrechnung

Der Gesamtbrand F_T in Atomprozent wird als Verhältnis der Anzahl aller gespaltenen Kerne, $\sum \Delta N(z)$, zu der vor der Bestrahlung vorhandenen Anzahl schwerer Kerne, $\sum N^0(z)$, ausgedrückt. Er ist daher durch die Summe der Abbrandwerte $F(z)$ jeder im Brennstoff vorhandenen schweren Kernart (z) gegeben. Der Abbrandwert $F(z)$ eines spaltbaren schweren Kernes wird als Verhältnis der Anzahl der gespaltenen schweren Kerne, $\Delta N(z)$, die während der Bestrahlungszeit in die Spaltprodukte umgewandelt wurde, zu der vor der Bestrahlung vorhandenen Anzahl aller schweren Kerne definiert:

$$\begin{aligned}
 F(z) &= \frac{\Delta N(z)}{\sum N^0(z)} \\
 &= \frac{\Delta N'(z)}{\sum N^0(z)} \cdot \frac{\sigma^f}{\sigma^f + \sigma^\gamma} \\
 &= \frac{N^0(z) - N(z)}{\sum N^0(z)} \cdot \frac{1}{1 + \alpha} \quad (5.1.)
 \end{aligned}$$

Es bedeuten hier σ^f und σ^γ die Wirkungsquerschnitte für Spaltung bzw. (n, γ) -Reaktion des Kernes (z), α das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für (n, γ) -Reaktion zu denen der

Spaltung, $\sum N^0(z)$ die Menge aller schweren Kerne vor und $N(z)$ diejenige des Kernes (z) nach der Bestrahlungszeit T. Zur Berechnung der Anzahl schwerer Kerne, $\sum N^0(z)$, ist die Brennstoffzusammensetzung vor der Bestrahlung zu berücksichtigen. Es handelt sich dabei um die in Tabelle 4.1. angegebenen Nuklide. Die für die Berechnung benötigten Kerndaten, wie Spaltungsquerschnitte, Wirkungsquerschnitte für (n, γ)-Reaktionen sowie die α -Werte aus der Literatur(92) sind für die einzelnen Neutronenenergiegruppen in Tabelle 6.4. zusammengestellt. Sie wurden mit Hilfe der, für jede der insgesamt 16 Neutronenenergiegruppen, bekannten entsprechenden Neutronenverteilung des DFR (111) (siehe Abb.6.11.) über alle Neutronenenergiegruppen gemittelt. Die für diesen Zweck durchgeführten Berechnungen sind in Abschnitt 6.5. im Anhang dargelegt.

Von einer ursprünglichen Menge $N^0(z)$ eines spaltbaren Nuklids verbleibt nach der Bestrahlungszeit T aufgrund der Spaltung und der (n, γ)-Reaktionen, entsprechend des mittleren integrierten Neutronenflusses ϕT und der Größe des mittleren Absorptionsquerschnittes σ_z^a , die Menge $N(z)$:

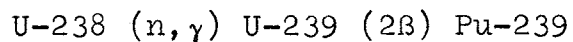
$$N(z) = N^0(z) \cdot \exp(-\sigma_z^a \cdot \phi T) \quad (5.2.)$$

Diese letzte einfache Gleichung gilt für solche schweren Kerne, wie z.B. U-235 und U-238, d.h. primäre Kerne, die im Reaktor nicht noch zusätzlich gebildet werden können. Für die Plutonium-Isotope (und auch viele anderen schweren Kerne) muß im Prinzip die Bildung über die (n, γ)-Reaktion berücksichtigt werden. Für Pu-239 wird die nach der Bestrahlung noch verbleibende Menge durch folgende Gleichung gegeben:(5.3.)

$$N(49) = N^0(49) \cdot \exp(-\sigma_{49}^a \cdot \phi T) + N^0(28) \cdot \sigma_{28}^{\gamma} \left[\phi T - \frac{1 - \exp(-\sigma_{49}^a \phi T)}{\sigma_{49}^a} \right]$$

Für Brennstoff mit sehr niedrigem Abbrand (unter 1 a/o) und mit hoher U-235-Anreicherung (siehe Tab.4.1.), mit denen die Abbrandbestimmungen durchgeführt wurden, sind die hauptsächlich spaltbaren Kerne U-235 und Pu-239. Der Einfluß der anderen schweren Kerne ist gering; der Anteil der U-238-

Spaltung beträgt für vorliegende Proben etwa bis 1,8 % und liegt innerhalb der Berechnungsgenauigkeit der Nd-148-Abbrandwerte (siehe Abschnitt 5.3.3.). Für die verarbeiteten Brennstoffproben des DFR ist der gespaltene Anteil der über die Reaktion



gebildeten Plutoniumatome im Vergleich zum gespaltenen Anteil der ursprünglich vorhandenen Plutoniummenge sehr gering. Er beträgt etwa 0,0075 % im Vergleich zu etwa 20 %. Daher kann der zweite Term in Gleichung (5.3.), der die Bildung des Pu-239 während der unter den gegebenen Bedingungen relativ kurzen Bestrahlungszeit vernachlässigt werden.

Der Gesamtabbrand F_T ist unter diesen Annahmen durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} F_T &= F(25) + F(28) + F(49) \\ &= \sum F(z) \end{aligned} \quad (5.4.)$$

gegeben. In Tabelle 5.1. sind die Mittelwerte der Kerndaten, die Abbrandwerte der drei wichtigsten schweren Kerne und der Gesamtabbrand für die DFR-Brennstoffproben zusammengestellt. Für die Proben des zweiten schnellen Reaktors konnte wegen der unbekanntenen Bestrahlungsgeschichte diese Abbrandrechnung nicht durchgeführt werden. Der angegebene 1 σ -Fehler wurde über alle Proben gemittelt.

Tabelle 5.1.: Kerndaten und Ergebnisse der vereinfachten Abbrandrechnungen für die Brennstoffproben

Brennstoffproben:		A-1	A-2	A-4	B-2	C-3	1 σ -Fehler (%)
Mittlerer integrierter Neutronenfluß	$\phi_T \cdot 10^{21}$ (n/cm ²)	5,9718	6,7182	6,0369	6,7182	6,6816	nicht bekannt
Anteil der U-235-Atome vor der Bestrahlung	N ^o (25)	0,7442	0,7442	0,7442	0,7442	0,7442	0,57
Mittlerer Absorptionsquerschnitt für U-235	$\bar{\sigma}_{25}^a$, (barn)	1,403	1,400	1,404	1,400	1,400	10
α -Wert für U-235	$\bar{\alpha}_{25}$	0,0736	0,0721	0,0734	0,0721	0,0720	20
U-235-Abbrand	F(25), (a/o)	0,578	0,650	0,585	0,650	0,646	10,1
Anteil der U-238-Atome vor der Bestrahlung	N ^o (28)	0,0543	0,0543	0,0543	0,0543	0,0543	0,57
Mittlerer Absorptionsquerschnitt für U-238	$\bar{\sigma}_{28}^a$, (barn)	0,429	0,433	0,432	0,433	0,434	6
α -Wert für U-238	$\bar{\alpha}_{28}$	0,3034	0,2927	0,2974	0,2927	0,2913	12
U-238-Abbrand	F(28), (a/o)	0,0106	0,0122	0,0109	0,0122	0,0122	6,6
Anteil der Pu-239-Atome vor der Bestrahlung	N ^o (49)	0,1834	0,1834	0,1834	0,1834	0,1834	1,14
Mittlerer Absorptionsquerschnitt für Pu-239	$\bar{\sigma}_{49}^a$, (barn)	1,864	1,870	1,870	1,870	1,871	8
α -Wert für Pu-239	α_{49}	0,0349	0,0339	0,0348	0,0339	0,0339	18
Mittlerer (n, γ)-Reaktionsquerschnitt für U-238	$\bar{\sigma}_{28}^{\gamma}$, (barn)	0,0833	0,0819	0,0828	0,0819	0,0818	25
Pu-239-Abbrand	F(49), (a/o)	0,196	0,221	0,199	0,221	0,220	8,1
Gesamtabbrand	F _T , (a/o)	0,785	0,883	0,795	0,883	0,879	9,1

5.2. Abbrandbestimmung über schwere Kerne

Basierend auf der im Abschnitt 5.1. gegebenen Definition des Abbrandwertes eines spaltbaren schweren Kernes kann der Gesamtabbrand auch in folgender Weise ausgedrückt werden:

$$F_T = \frac{\sum \Delta N(z)}{\sum N^0(z)}$$

$$F_T = \frac{\sum (N^0(z) - N(z))}{\sum N^0(z)} \quad (5.5.)$$

Die Anzahl Atome schwerer Kerne eines Nuklides im Brennstoff vor der Bestrahlung, $N^0(z)$, ist aufgrund chemischer Untersuchungen und die Anzahl derselben bei Bestrahlungsende, $N(z)$, durch die Anwendung der in Abschnitt 4.3. beschriebenen Bestimmungsmethoden bekannt.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (5.5.) wurde für schnelle Reaktoren eine Bilanz aller im Brennstoff vorhandenen schweren Kerne vor und nach der Bestrahlung aufgestellt (24). Diese Bilanz erfaßt Uran und Plutonium nebst die durch entsprechende aufbauende Kernreaktionen entstandenen Kerne, getrennt in zwei Gruppen, als U-235-Aufbaureihe und U-238-Pu-239-Aufbaureihe. In der U-235-Aufbaureihe befinden sich alle aus U-235 durch (n, γ) -Reaktion entstehenden schweren Kerne. In der U-238-Pu-239-Aufbaureihe sind alle aus U-238 und Pu-239 ebenfalls durch (n, γ) -Reaktion entstehenden schweren Kerne bis zum Cm-244 enthalten. Dies erlaubt die Berechnung eines Uran- und eines Plutonium-Abbrandes, aus dessen Summe sich wieder der Gesamtabbrand ergibt. Die Bilanz geht von der Anzahl schwerer Kerne vor und nach der Bestrahlung, $N^0(z)$ und $N(z)$, aus:

Bilanz der U-235-Aufbaureihe:

$$N^0(25) + N^0(26) = N(25) + N(26) + \Delta N(U) \quad (5.6.)$$

Bilanz der U-238-Pu-239-Aufbaureihe:

$$N^0(28) + N^0(49) = N(28) + N(49) + N(40) + N(41)\exp(\lambda_{41} \cdot T) + N(51) + N(62) + N(64) + \Delta N(Pu) \quad (5.7.)$$

Gesamtabbrand: $F_T = F(U) + F(Pu)$

$$F_T = \frac{\Delta N(U) + \Delta N(Pu)}{N^0(U) + N^0(Pu)} \quad (5.8.)$$

Es bedeuten $F(U)$ der Abbrand der Nuklide der U-235-Aufbaureihe und $F(Pu)$ der Abbrand der Nuklide der U-238-Pu-239-Aufbaureihe. $N^0(U)$ ist die Anzahl der U-235- und U-236-Kerne, $N^0(Pu)$ die Anzahl der U-238- und Pu-239-Kerne und $N^0(z)$ die Anzahl der Kerne eines schweren Nuklids (z) vor der Bestrahlung, bezogen auf 1 Gramm verdünnter Brennstofflösung.

Letztgenannte Zahl wurde aufgrund der bekannten prozentualen Brennstoffzusammensetzung, $a_z(\%)$, und der Brennstoffkonzentration in der Probenlösung, c_v (g Brennstoff/g Probenlösung), gemäß Gleichung (5.9.) berechnet:

$$N^0(z) = \frac{a_z}{100} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{A_z} \cdot \frac{c_v}{1,1344} \quad (5.9.)$$

wobei A_z das Atomgewicht des Nuklids (z) und 1,1344 das Verhältnis des Molekulargewichts für stöchiometrisches Brennstoffoxid zum gemittelten Atomgewicht des Metalls (entsprechend der Uran- und Plutoniumkonzentration) ist. Die 1 σ -Fehler für die Bestimmung der Anzahl Atome in den DFR-Proben vor der Bestrahlung betragen für Uran 0,8 % und für Plutonium 1 %, nach der Bestrahlung für Uran bis zu 0,7 % und für Plutonium bis zu 1,1 %. Die Ergebnisse dieser Bilanz sind in Tabelle 5.2. angegeben.

Die Differenz großer, sehr ähnlicher Zahlen ist wenig sinnvoll, denn sie ist mit den Fehlern, mit denen die großen Zahlen bestimmt werden können, vergleichbar. Dies ist ein großer Nachteil dieses an sich direkten Abbrandbestimmungsverfahrens, besonders für kleine Abbrandwerte. Brennstoffzusammensetzung und Stöchiometrie gehen besonders stark in die Rechnungen ein. Deshalb sind trotz relativ großer Genauigkeiten bei der Bestimmung der Brennstoffkonzentration (0,1 bis 1,5 %) die Fehler bei den DFR-Proben für die Differenz der Anzahl Atome vor und nach der Bestrahlung beträchtlich (etwa bis 180 %). Für die Proben des zweiten schnellen Reaktors konnten aufgrund der spärlichen Daten keine brauchbaren Ergebnisse erhalten werden.

Tabelle 5.2.: Abbrandergebnisse über die Bestimmung schwerer Kerne entsprechend der Bilanz der Uran- und Plutonium-Aufbaureihen (24)

Probe	Anzahl Uranatome (ohne U-238) vor Bestrahlung	Anzahl Plutonium- atome(mit U-238) vor Bestrahlung	Differenz der Atome vor und nach der Bestrahlung				Uran- Ab- brand	Plutonium- Abbrand	Gesamt- abbrand			
			U-235-Aufbau- reihe		U-238-Pu-239- Aufbaureihe				F(U)	F(Pu)	F _T	σ _{F_T}
			$\Delta N(U)$ $\times 10^{17}$	σ_N	$\Delta N(Pu)$ $\times 10^{17}$	σ_N						
			$\frac{\text{Atome}}{\text{g Lösung}}$	%	$\frac{\text{Atome}}{\text{g Lösung}}$	%						
A-1	4,3562	1,4731	0,0236	177	0,0758	14	0,40	1,30	1,70	43		
A-2	4,2889	1,4504	0,0661	68	0,1058	7,3	1,15	1,84	2,99	11		
D-6	2,5458	3,1480	0,0442	-	0,0567	-	0,78	1,00	1,78	-		
D-7	2,6561	3,2843	0,0344	-	0,0597	-	0,58	1,00	1,58	-		
E-8	2,5960	3,2100	-0,0070	-	0,0560	-	-0,12	0,96	0,84	-		
F-9	10,421	11,802	0,5548	-	-0,0095	-	2,50	-0,04	2,46	-		

5.3. Abbrandbestimmung über stabile Neodym-Isotope

5.3.1. Allgemeines

Die Anzahl der gespaltenen schweren Kerne, $\sum \Delta N(z)$, ist der Anzahl gebildeter Spaltproduktatome, $N(x)$, proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist durch die gemittelte Spaltausbeute, $\tilde{y}(x)$, unter Berücksichtigung aller spaltbaren Kernarten, gegeben:

$$\begin{aligned} \sum \Delta N(z) &= \sum N^0(z) - \sum N(z) \\ &= \frac{N(x)}{\tilde{y}(x)} \end{aligned} \quad (5.10.)$$

$$\sum N^0(z) = \sum N(z) + \frac{N(x)}{\tilde{y}(x)} \quad (5.11.)$$

Mit (x) werden die Spaltprodukt nuklide und mit (z) die Nuklide der schweren Kerne bezeichnet. Das Einsetzen der beiden letzten Gleichungen in Gleichung (5.5.) und Umordnen ergibt für den Gesamtabbrand:

$$F_T = \frac{N(x)}{N(x) + \tilde{y}(x) \cdot \sum N(z)} \quad (5.12.)$$

Aufgrund der besseren Genauigkeit für die Messung von Isotopenverhältnissen wurden zur Berechnung des Abbrandes gemäß Gleichung (5.12.) mit den experimentell bestimmten Werten so wenig Absolutwerte wie möglich verwendet. Der Abbrand ergibt sich demnach aus folgendem Ausdruck, wobei alle Nuklide auf z.B. U-235 bezogen wurden:

$$F_T = \frac{R(x/25)}{R(x/25) + \tilde{y}(x) \cdot \sum R(z/25)} \quad (5.13.)$$

Mit $R(z/25)$ werden die Isotopenverhältnisse eines spaltbaren schweren Kerns (z) , und mit $R(x/25)$ die eines Spaltproduktes (x) zu U-235 ausgedrückt. Für die stabilen Neodym-Isotope ist $x = 143, 144, 145, 146, 148$ und 150 . $\sum R(z/25)$ setzt sich aus allen nach der Bestrahlung noch im Brennstoff vorhandenen Kernen zusammen:

$$\sum R(z/25) = \frac{[\sum R(z'/49) + R(51/49) + \sum R(z''/49)] \cdot R(49/25) + \sum R(z'''/25)}{\sum R(z'''/25)} \quad (5.14.)$$

mit den Nukliden: z' = Pu-239, Pu-240, Pu-241 und Pu-242
 z'' = Cm-242, Cm-244
 z''' = U-234, U-235, U-236 und U-238

5.3.2. Bestimmung der Spaltungsanteile der schweren Kerne und der gemittelten Spaltausbeuten

Die zur Abbrandbestimmung für uran- und plutoniumhaltige Brennstoffe benötigten gemittelten Spaltausbeuten bedingen die Kenntnis der Spaltungsanteile, $j(z)$, aller spaltbaren schweren Nuklide (z) im Brennstoff und im Brutstoff. Die Spaltungsanteile können als sogenannte Wägungsfaktoren für die entsprechenden Spaltausbeuten angesehen werden. Eine über alle spaltbaren Nuklide gemittelte Spaltausbeute eines Spaltprodukts (x), $\tilde{y}(x)$, ergibt sich auf diese Weise gemäß:

$$\tilde{y}(x) = \sum j(z) \cdot y_z(x) \quad (5.15.)$$

mit der Bedingung: $\sum j(z) = 1$ (5.16.)

Wie bereits früher erwähnt, sind die wichtigsten schweren Kerne, die in den verarbeiteten Brennstoffproben enthalten sind, U-235 und Pu-239 und im Brennstoff des zweiten Reaktors auch U-238. Alle anderen Nuklide der schweren Kerne liegen nur in geringen Mengen vor. Deshalb sind ihre Spaltungsanteile auch entsprechend klein: weniger als 1,8 % für U-238 und weniger als 1,7 % für die Summe der anderen Plutonium-Isotope und Transplutone. Daher können die in diesen geringen Mengen vorliegenden Nuklide vernachlässigt und die Spaltausbeuten nur für U-235 und Pu-239 gemittelt werden. Die Abweichungen von den unter Berücksichtigung aller spaltbaren Nuklide berechneten Werten, die sich daraus ergeben würden, liegen zumeist innerhalb der Fehlergrenzen der einzelnen Spaltausbeuten. Letztere betragen günstigstenfalls etwa ± 3 %. Alle für die Brennstoffproben berechneten Spaltausbeuten basieren daher auf der Anwendung der Gleichungen (5.17.) und (5.18.):

$$\tilde{y}(x) = j(25) \cdot y_{25}(x) + j(49) \cdot y_{49}(x) \quad (5.17.)$$

$$1 = j(25) + j(49) \quad (5.18.)$$

Die Spaltungsanteile für U-235 und Pu-239 können durch das Verhältnis des U-235- bzw. Pu-239-Abbrandes zum Gesamtabbrand ausgedrückt werden:

$$j(25) = \frac{F(25)}{F_T} ; \quad j(49) = \frac{F(49)}{F_T} \quad (5.19.)$$

Für eine derartige Berechnung der Spaltungsanteile können die Daten der über die Neutronenverteilung berechneten Abbrandwerte aus Tabelle 5.1. eingesetzt werden. Da die berechnete Neutronenverteilung aber doch oft nicht mit den wirklichen Verhältnissen innerhalb eines Brennstabes übereinstimmt (in ungünstigen Fällen können Abweichungen bis zu 50% gegeben sein), wurden die gemäß Gleichung (5.19.) erhaltenen Ergebnisse nicht weiter verwendet.

Demgegenüber besteht die Möglichkeit, die Spaltungsanteile unter Anwendung der Gleichungen (5.12., 5.15. und 5.16.) aus dem über Nd-148 berechneten Abbrandwert und den Spaltausbeuten anderer stabiler Neodym-Isotope zu berechnen und die erhaltenen Werte für dieses Element zu mitteln. In Gleichung (5.20.) ist dies für den Spaltungsanteil des U-235 dargelegt. Die Mittelung über die stabilen Neodym-Isotope 143, 145, 146, 148 und 150, mit Ausnahme des vom Ce-144 abgeschirmten Nd-144, ist gegeben, weil die Spaltungsanteile der schweren Kerne unabhängig vom entstandenen Spaltprodukt sind.

$$j(25) = \frac{1}{y_{25}(x) - y_{49}(x)} \left[\frac{R(x/25)}{\sum R(z/25)} \left(\frac{1}{F_T} - 1 \right) - y_{49}(x) \right] \quad (5.20)$$

Hier wurden Literaturwerte für die Spaltausbeuten der Neodym-Isotope für schnelle Reaktorneutronen (siehe Tabelle 5.3.) eingesetzt.

Für U-235 und Pu-239 wurden die am DFR ermittelten Spaltausbeuten verwendet (112). Für U-238 wurden, da in der durchgesehenen Literatur keine Spaltausbeuten für schnelle Reaktor-

Tabelle 5.3.: Spaltausbeuten einiger stabiler Neodym-Isotope für U-235, U-238 und Pu-239 für schnelle Reaktorneutronen

Nuklid	Spaltausbeuten		
	y(25) %	y(28) %	y(49) %
Nd-143	5,98	4,84	4,41
Nd-145	3,93	3,77	3,05
Nd-146	3,06	3,00	2,53
Nd-148	1,75	2,07	1,73
Nd-150	0,73	1,32	1,01
1 σ -Fehler(%)	6	10	5
Literatur	(112)	(94)	(112)

neutronen gefunden werden konnten, die für ein Spaltneutronenspektrum ermittelten Werte (94) eingesetzt. Die gemittelten Spaltungsanteile, $\bar{j}(25)$ und $\bar{j}(49)$, sind in Tabelle 5.4. aufgeführt. Der in dieser Tabelle angegebene 1 σ -Fehler kennzeichnet die Streuung der über die einzelnen Neodym-Isotope berechneten Spaltungsanteile. Die mittlere Abweichung dieser Werte von den über Gleichung (5.19.) ermittelten beträgt für U-235 4,2 % und für Pu-239 14 %.

Tabelle 5.4.: Gemittelte Spaltungsanteile für U-235 und Pu-239 für die untersuchten Brennstoffproben

Probe	Gemittelte Spaltungsanteile			
	U-235		Pu-239	
	$\bar{j}(25)$	σ_j (%)	$\bar{j}(49)$	σ_j (%)
A-1	0,8061	7,4	0,1939	31
A-2	0,7751	7,6	0,2249	26
A-4	0,7458	3,7	0,2542	11
B-2	0,7578	2,4	0,2422	7,7
C-3	0,7401	5,6	0,2599	16
D-6	0,5158	5,9	0,4842	6,3
D-7	0,5610	6,3	0,4390	8,0
E-8	0,6388	13	0,3612	24
F-9	0,6320	17	0,3680	29

Tabelle 5.5.: Gemittelte Spaltausbeuten einiger Neodym-Isotope für schnelle Reaktorneutronen für die untersuchten Brennstoffproben

Probe	Gemittelte Spaltausbeuten, \bar{y} , in %			
	Nd-143	Nd-145	Nd-146	Nd-150
A-1	5,67	3,76	2,96	0,78
A-2	5,63	3,73	2,94	0,79
A-4	5,58	3,70	2,92	0,80
B-2	5,60	3,72	2,93	0,80
C-3	5,51	3,70	2,92	0,80
D-6	5,22	3,50	2,80	0,86
D-7	5,29	3,54	2,83	0,85
E-8	5,41	3,61	2,87	0,81
F-9	5,40	3,61	2,86	0,81
Mittlerer 1 σ -Fehler (%) für Proben A, B, C	7,5	8	7,5	8
Mittlerer 1 σ -Fehler (%) für Proben D, E, F	10	10	10	11

Die Anwendung der Gleichung (5.17.) mit den gemittelten Spaltungsanteilen führt zu den gesuchten gemittelten Spaltausbeuten, die in Tabelle 5.5. zusammengestellt sind.

5.3.3. Abbrandergebnisse

Die Abbrandergebnisse wurden mit den Daten der Konzentration der stabilen Neodym-Isotope (Tabelle 6.6. und 6.8.) und der Gesamtkonzentration der schweren Kerne (Tabelle 6.5.), sowie der im letzten Abschnitt berechneten gemittelten Spaltausbeuten (Tabelle 5.5.) gemäß den Gleichungen (5.13.) und (5.14) erhalten. Für Nd-148 wurde eine gemittelte Spaltausbeute von 1,75 % verwendet. In Tabelle 5.6. sind die Abbrandergebnisse in erster Linie für Nd-148, anschließend für die anderen stabilen Neodym-Isotope zusammengestellt. Für jedes Isotop

Tabelle 5.6.: Abbrandergebnisse für die Brennstoffproben über die Bestimmung stabiler Neodym-Isotope

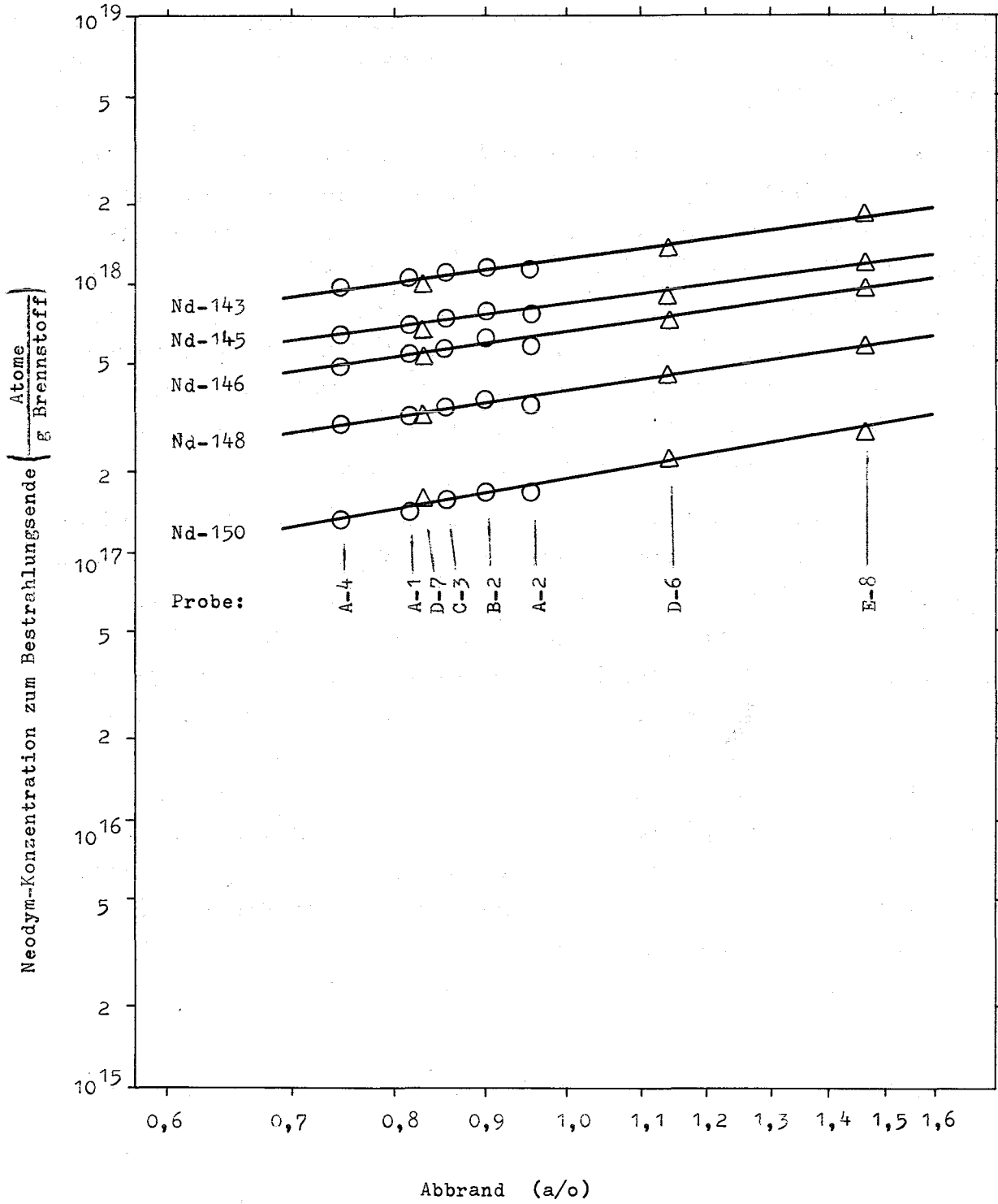
Probe	Nd-143			Nd-145			Nd-146		
	F_T (a/o)	σ_{F_T} (%)	Δ_{F_T} (%)	F_T (a/o)	σ_{F_T} (%)	Δ_{F_T} (%)	F_T (a/o)	σ_{F_T} (%)	Δ_{F_T} (%)
A-1	0,840	9,8	+3,3	0,827	10,5	+1,6	0,819	9,5	+0,64
A-2	0,959	9,3	+0,82	0,969	9,4	+1,9	0,960	9,4	+0,93
A-4	0,760	6,2	+1,5	0,758	6,1	+1,3	0,750	6,1	+0,24
B-2	0,912	5,5	+1,3	0,912	5,5	+1,3	0,906	5,5	+0,68
C-3	0,878	7,9	+2,5	0,866	9,9	+1,0	0,856	7,5	-0,14
D-6	1,138	5,9	-0,65	1,148	5,9	+0,17	1,142	5,9	-0,29
D-7	0,830	6,5	-0,08	0,837	6,5	+0,76	0,834	6,4	+0,38
E-8	1,467	12,4	+0,29	1,486	12,5	+1,6	1,475	12,5	+0,87
F-9	0,258	15	+0,15	0,262	15	+1,8	0,261	15	+1,4
	Nd-148			Nd-150					
A-1	0,814	3,2	-	0,828	11	+1,7	Anmerkung: F_T = Gesamtabbrand σ_{F_T} = 1 σ -Fehler der Abbrandbestimmung Δ_{F_T} = relative Abweichung des F_T der Neodym-Isotope vom F_T des Nd-148		
A-2	0,951	3,4	-	0,993	11	+4,4			
A-4	0,748	3,0	-	0,749	6,2	+0,09			
B-2	0,900	3,0	-	0,907	5,3	+0,82			
C-3	0,857	3,4	-	0,861	7,9	+0,47			
D-6	1,146	3,0	-	1,131	5,4	-1,3			
D-7	0,830	3,1	-	0,843	6,7	+1,6			
E-8	1,462	3,0	-	1,522	14	+4,1			
F-9	0,257	3,1	-	0,270	17	+5,0			

ist in der jeweils zweiten Kolonne der Fehler der Abbrandbestimmung, σ_{F_T} , als 1 σ -Fehler gemäß der Fehlergrenzen der dafür benötigten Daten aufgeführt. Er beträgt für Nd-148 etwa 3 % und für die anderen Neodym-Isotope infolge der verschiedenen Spaltungsanteile, zwischen 5 % und 15 % bei allen Brennstoffproben. In der jeweils dritten Kolonne sind die relativen Abweichungen der Abbrandwerte zu denen des Nd-148, ΔF_T , in Prozent angegeben.

Die Abbrandergebnisse über Nd-148 stimmen mit denen von den Reaktorbetreibern berechneten, innerhalb der Genauigkeiten der Berechnung überein. Die Abweichungen der Abbrandwerte, ΔF_T , die über die anderen Neodym-Isotope ermittelt wurden, belaufen sich gegenüber den von Nd-148 berechneten auf durchschnittlich 1 %, mit wenigen Ausnahmen, wahrscheinlich Meßfehlern. Die Abweichungen befinden sich damit innerhalb der Genauigkeit der Nd-148-Abbrandbestimmung. Dies gilt für die Proben aus den zwei verschiedenen schnellen Reaktoren.

Wenn die Konzentration eines Neodym-Isotops zum Bestrahlungsende in Atome pro Gramm Brennstoff gegenüber dem über Nd-148 berechneten Abbrand aufgetragen wird (siehe Abb. 5.1.), so erhält man, innerhalb sehr geringer Abweichungen, eine lineare Abhängigkeit der Neodym-Konzentration zum Abbrand. Diese Tatsache deutet in erster Linie darauf hin, daß die anderen genannten stabilen Neodym-Isotope genau so gut wie das Nd-148 als Abbrandmonitore verwendet werden können. Die kleinen Abweichungen der Neodym-Konzentration von der Geraden, besonders bei der Probe A-2, ist auf Fehler in der Bestimmung der Brennstoffkonzentration in den verdünnten Brennstofflösungen zurückzuführen. Die Brennstoffkonzentration geht nicht in die Nd-148-Abbrandbestimmung mit ein.

Abb. 5.1.- Abhängigkeit der Konzentration der Neodym-Isotope vom Abbrand der Brennstoffproben.



5.4. Abbrandbestimmung über radioaktive Spaltprodukte

5.4.1. Zerstörende Abbrandbestimmung

Die Abbrandbestimmung über radioaktive Spaltprodukte ist bezüglich des Berechnungsverfahrens identisch mit derjenigen über die stabilen Spaltprodukte.

Mit den in Tabelle 5.4. zusammengestellten gemittelten Spaltungsanteilen und den aus der Literatur (93, 94, 112) entnommenen Spaltausbeuten für schnelle Reaktorneutronen der identifizierten radioaktiven Spaltprodukte (Tabelle 5.7.) für U-235 und Pu-239 wurden die gemittelten Spaltausbeuten berechnet (siehe Tab. 5.8.). Die Abbrandergebnisse wurden mit den Daten der Konzentration der radioaktiven Spaltprodukte (Tabelle 6.12.) und der Gesamtkonzentration der schweren Kerne (Tabelle 6.5.) sowie der in Tabelle 5.8. angeführten gemittelten Spaltausbeuten berechnet und sind in Tabelle 5.9. wiedergegeben. Bei dieser Tabelle ist zu bemerken, daß die über Eu-155, Sb-125, Zr-95 und Ru-106 berechneten Abbrandwerte wesentlich geringer als die über Ce-144 und Cs-137 berechneten sind. Für Sb-125, Zr-95 und Ru-106 weist diese Tatsache auf eine Wanderung (Diffusion) dieser Spaltprodukte im Brennstoff hin, die aufgrund der teilweise sehr unterschiedlichen Abweichungen von den über Nd-148 berechneten Abbrandwerten unterstützt wird.

Die über Cs-137 bestimmten Werte liegen um 10 - 15 % unterhalb der über Ce-144 bestimmten Werte, mit Ausnahme von zwei Proben: Probe A-4 aus dem Brennstabende in Richtung des Plenums und Probe F-9, deren Lage nicht genau bekannt ist, aber ebenfalls aus der Nähe eines Brennstabendes stammt. Cs-137 wandert daher im Brennstoff an kältere Stellen, in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen (97).

Die Abweichungen der Abbrandwerte gegenüber den über Nd-148 berechneten Werten weisen für die Proben D-6, D-7, E-8 und F-9 des zweiten Reaktors größere Schwankungen auf als für die des DFR. Dies ist auf die nur ungenügende Kenntnis der Bestrahlungszeit des Brennstoffes und damit auf die ungenauen Korrekturfaktoren für den radioaktiven Zerfall während der Bestrahlung zurückzuführen.

Europium liegt, analog zu den anderen Seltenen Erden, als Oxid im Brennstoff vor und dürfte daher wegen seines relativ hohen Schmelzpunktes, 2050°C für Eu_2O_3 (113), im Brennstoff nicht diffundieren. Dies wird aufgrund der fast konstanten Abweichungen der Eu-155-Abbrandwerte von den über Nd-148 berechneten Werten verdeutlicht. Daher wären die zu niedrigen Abbrandwerte auf den Gebrauch falscher Spaltausbeuten des Eu-155 oder auf falsche Werte der Eu-155-Konzentration in den Brennstofflösungen, d.h. auf Fehler in der Auswertung, zurückzuführen. Letzteres wurde mehrmals durch Vergleichsmessungen mit der entsprechenden Standardlösungsmischung überprüft. Ein mit der Abweichung der Abbrandwerte vergleichbarer Fehler konnte nicht nachgewiesen werden; die neuen Ergebnisse befanden sich innerhalb der statistischen Fehler der Impulsrate. Wenn die Impulsrate des Eu-155 zum Bestrahlungsende gegenüber dem über Nd-148 berechneten Abbrand aufgetragen wird (siehe Abb. 5.4.), so erhält man, innerhalb der Fehlergrenzen der Meßpunkte, eine Gerade. Daraus ist bewiesen, daß Eu-155, ebensogut wie Ce-144 und die stabilen Neodym-Isotope mit Ausnahme des Nd-142 und des Nd-144, als Abbrandmonitor Verwendung finden kann.

Wenn von den über Nd-148 berechneten Abbrandwerten ausgegangen und mit der gefundenen Konzentration des Eu-155 und aller schweren Kerne über die Gleichungen (5.12.), (5.17.) und (5.18.) die Spaltausbeuten des Eu-155 berechnet werden, so erhält man für U-235 einen Wert von 0,025 % und für Pu-239 von etwa 0,09 %, d.h. um einen Faktor zwischen 2,5 und 3 kleiner als in der Literatur (93) angegeben. Hierbei muß bemerkt werden, daß die bisher in der Literatur aufgeführten Spaltausbeuten für das Eu-155 für schnelle Reaktorneutronen nicht als experimentelle, sondern nur als berechnete Werte vorliegen. In den Abb. 5.2. und 5.3. sind die Spaltausbeuten für U-235 und Pu-239 der Nuklide ab Massenzahl 140 für thermische und schnelle Reaktorneutronen (93), für 14 MeV-Neutronen (94) und für Spaltneutronen gemäß Mittelwerten aus Daten verschiedener Autoren (94, 114, 115) aufgezeichnet. Die berechneten, vorgeschlagenen Werte für die Spaltausbeuten

des Eu-155 kämen in etwa auf die Verbindungslinie der in der Literaturstelle (115) bestimmten Werte für Spaltneutronen zu liegen, in jedem Falle aber in den Bereich der thermischen Spaltausbeuten.

5.4.2. Vergleich mit der zerstörungsfreien Abbrandbestimmung (Gamma-Scanning)

Die besondere Bedeutung der radioaktiven Spaltprodukte liegt darin, daß sie zerstörungsfrei nachgewiesen werden können. Aus Gamma-Scans einiger DFR-Proben, z.B. vom Brennstab A-1 (siehe Abb. 6.9. und 6.10. im Anhang), deren mittlere Impulsraten für die einzelnen Probenabschnitte mit dem Abbrand an diesen Stellen korreliert wurden, konnten Vergleiche der Anwendbarkeit zwischen der zerstörenden und der zerstörungsfreien Abbrandbestimmung gezogen werden. In Abbildung 5.5. wurde die Gesamt-Gammaaktivität verschiedener Brennstoffproben des Stabes A-1 und C-3 zum Abbrand ins Verhältnis gesetzt. Innerhalb der Meßgenauigkeiten wurde für diese Proben, die eine kurze und einfache Bestrahlungsgeschichte haben, ein sehr guter Zusammenhang gefunden. Dies zeigt, daß das Nd-148 daher zur Kalibrierung von Gesamt-Gamma-Scans, und weiter zur Absolutbestimmung von Abbrandprofilen durchaus geeignet ist.

Dieser gute, einfache Zusammenhang der Gesamt-Gammaaktivität mit dem Abbrand trifft natürlich nicht zu, wenn man über längere Zeit bestrahlt und in dieser Zeit verschiedene Steuerstabpositionen oder Brennstabumsetzungen durchführt. Dann muß man, wie bei thermischen Reaktoren üblich, auf Gamma-Scans einzelner radioaktiver Nuklide zurückgreifen, z.B. langlebige Nuklide wie Cs-137. Dies trifft aber für schnelle Reaktoren nicht mehr zu, da in diesem Falle der Brennstoff viel extremeren Bedingungen ausgesetzt ist, so daß sich die Cs-137-Aktivität infolge der bekannten Flüchtigkeit des Cäsiums keineswegs mehr dem Abbrand zuordnen läßt. Dies ist in Abb. 5.6. zu erkennen, wo die Cs-137-Aktivität ins Verhältnis zum Abbrand gesetzt ist.

Tabelle 5.7.: Spaltausbeuten einiger radioaktiver Spaltprodukte für U-235, U-238 und Pu-239 für schnelle Reaktorneutronen

Nuklid	Spaltausbeuten, y , und 1σ -Fehler in Prozent								
	y(25)	σ_y	Lit.	y(28)	σ_y	Lit.	y(49)	σ_y	Lit.
Ce-144	5,22	3,6	(112)	4,36	10	(94)	3,49	3,2	(112)
Eu-155	0,068	9	(93)	0,147	10	(94)	0,25	8	(93)
Cs-137	6,55	3,5	(112)	6,00	10	(94)	6,47	3	(112)
Sb-125	0,073	12	(93)	0,0481	10	(94)	0,19	10	(93)
Ru-106	0,603	4,5	(93)	4,53	11	(94)	4,64	9	(93)
Zr-95	6,47	1,4	(93)	5,8	8	(94)	4,78	2	(93)

Tabelle 5.8.: Gemittelte Spaltausbeuten einiger radioaktiver Spaltprodukte für schnelle Reaktorneutronen für die untersuchten Brennstoffproben

Probe	Gemittelte Spaltausbeuten, \bar{y} , in %					
	Ce-144	Eu-155	Cs-137	Sb-125	Ru-106	Zr-95
A-1	4,88	0,103	6,53	0,0957	1,39	6,14
A-2	4,83	0,109	6,53	0,0993	1,52	6,09
A-4	4,78	0,114	6,53	0,103	1,63	6,04
B-2	4,80	0,112	6,53	0,101	1,59	6,06
C-3	4,77	0,115	6,53	0,103	1,66	6,03
D-6	4,38	0,156	6,51	0,130	2,56	5,65
D-7	4,46	0,148	6,51	0,124	2,38	5,73
E-8	4,60	0,134	6,52	0,115	2,07	5,86
F-9	4,58	0,135	6,52	0,116	2,09	5,85
Mittlerer 1σ -Fehler(%) für Proben A, B, C	6,9	12	6,5	12	15	5,6
Mittlerer 1σ -Fehler(%) für Proben D, E, F	9,4	14	9,5	15	17	7,1

Tabelle 5.9.: Abbrandergebnisse für die Brennstoffproben über die Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte

Probe	Ce-144			Eu-155			Cs-137		
	F_T (a/o)	σ_{F_T} (%)	ΔF_T (%)	F_T (a/o)	σ_{F_T} (%)	ΔF_T (%)	F_T (a/o)	σ_{F_T} (%)	ΔF_T (%)
A-1	0,746	13	-8,3	0,309	17	-62	0,635	13	-22
A-2	0,990	13	+4,0	0,382	16	-60	0,786	13	-19
A-4	0,689	11	-7,8	0,275	10	-63	0,763	11	+2,0
B-2	0,801	11	-11	0,320	9	-64	0,691	11	-23
C-3	0,788	13	-8,0	0,299	13	-65	0,621	12	-27
D-6	1,351	11	+18	0,434	10	-62	1,012	11	-12
D-7	0,784	7,5	-5,5	0,204	10	-75	0,706	7,9	-15
E-8	1,637	13	+12	0,521	18	-64	1,057	13	-28
F-9	0,391	15	+52	0,135	22	-48	0,281	16	+9,1
	Sb-125			Ru-106			Zr-95		
A-1	0,300	20	-63	0,278	23	-66	0,237	20	-71
A-2	0,391	20	-59	0,162	21	-83	0,315	21	-67
A-4	0,258	17	-65	0,163	15	-78	0,280	20	-63
B-2	0,372	16	-59	0,241	13	-73	0,269	19	-70
C-3	0,423	18	-51	0,213	17	-75	0,310	20	-64
D-6	0,590	16	-49	0,169	14	-85	0,743	19	-35
D-7	0,473	14	-43	0,288	14	-65	1,504	18	+81
E-8	0,719	20	-45	0,532	25	-64	1,111	21	-24
F-9	0,175	20	-32	1,247	27	+385	9,674	22	+3660

Anmerkung: F_T = Gesamtabbrand
 σ_{F_T} = 1 σ -Fehler der Abbrandbestimmung

ΔF_T = relative Abweichung des F_T
der radioaktiven Spaltprodukte
vom F_T des Nd-148

Abb. 5.2.- Spaltausbeuten für U-235 der Nuklide mit Massenzahl ≥ 140 .

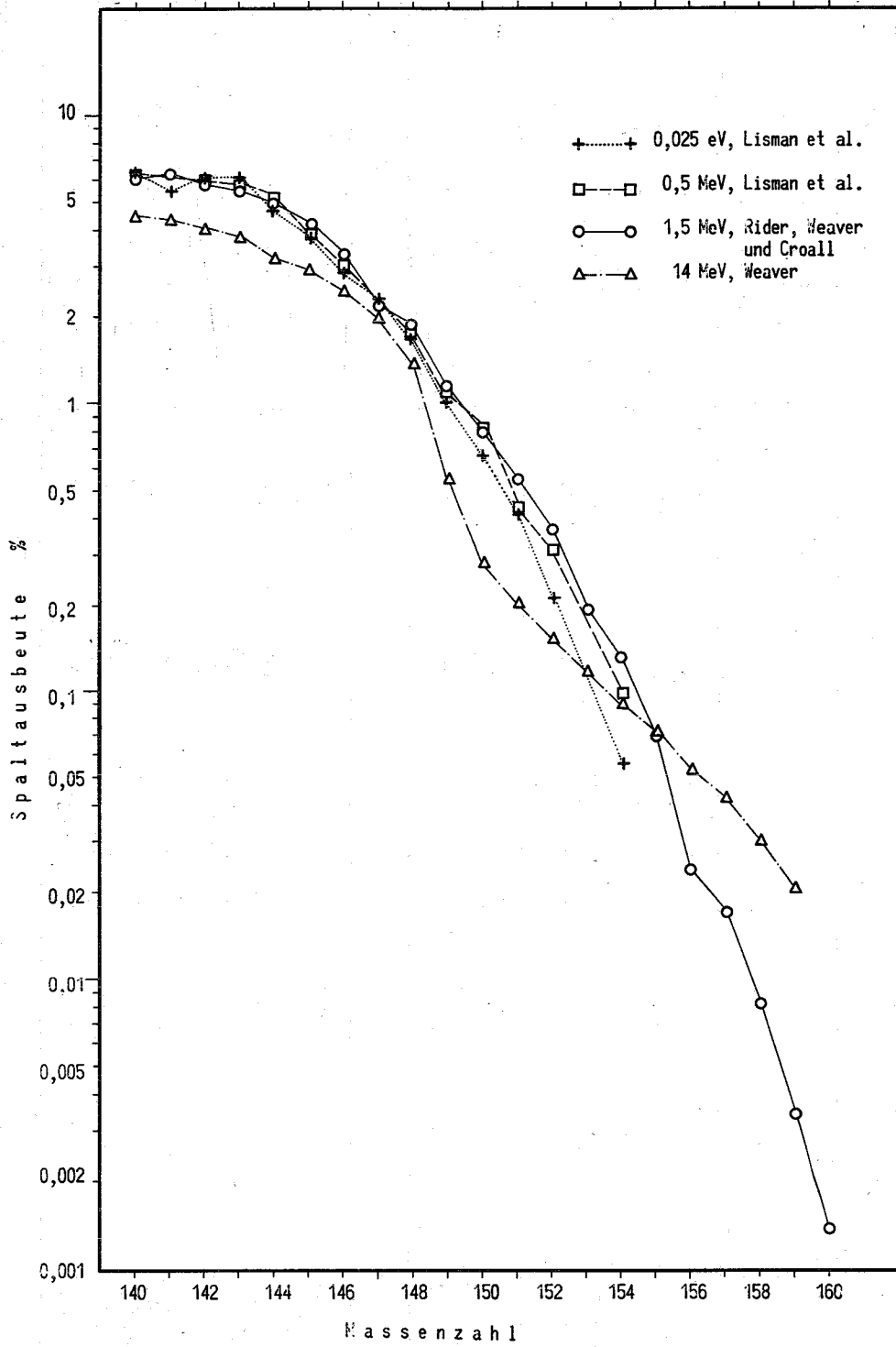
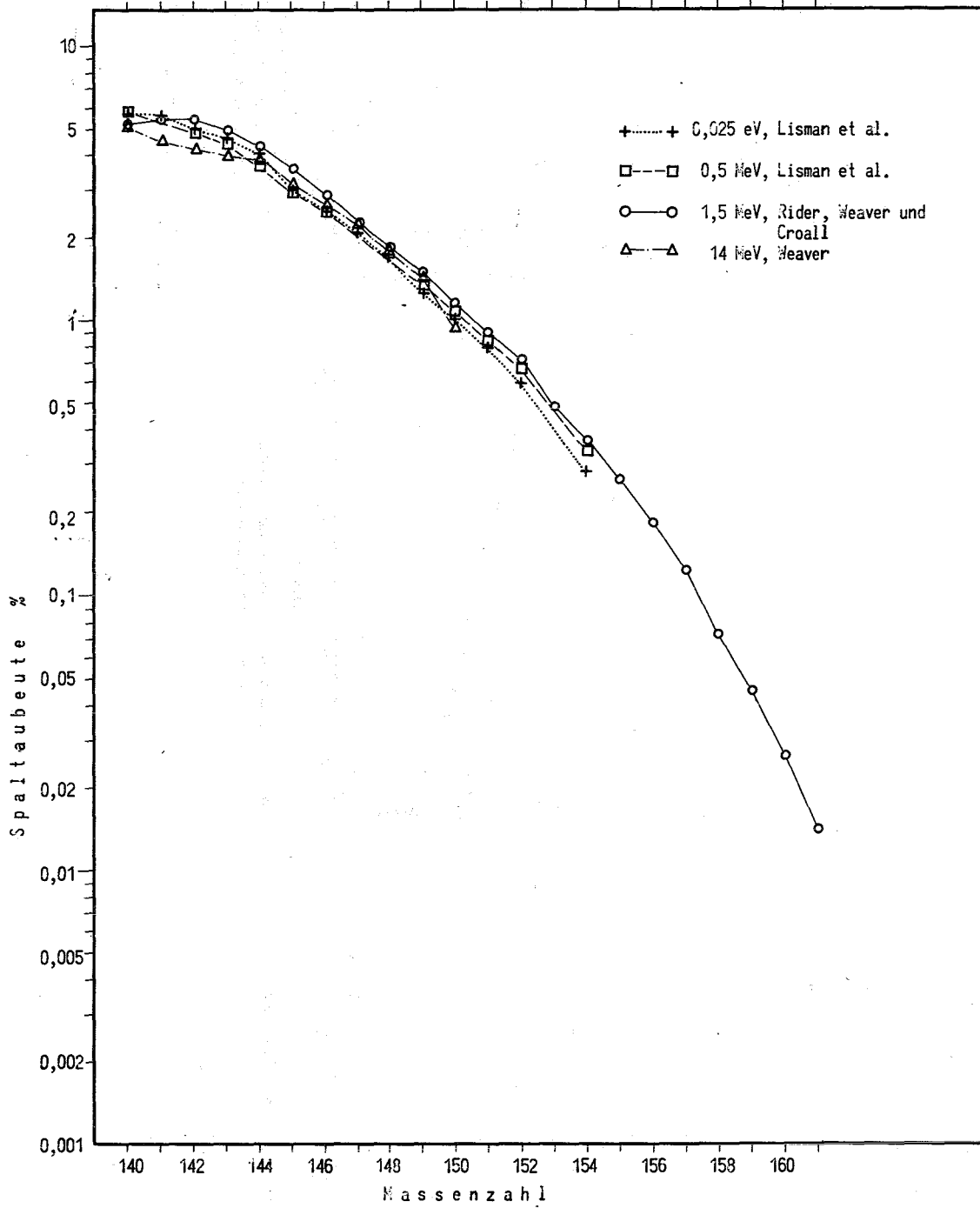


Abb. 5.3.- Spaltausbeuten für Pu-239 der Nuklide mit Massenzahl ≥ 140 .



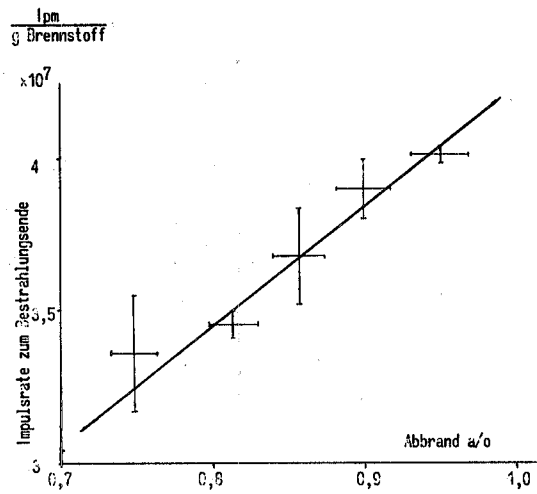


Abb. 5.4. - Abhängigkeit der Eu-155- Impulsrate vom Abbrand.

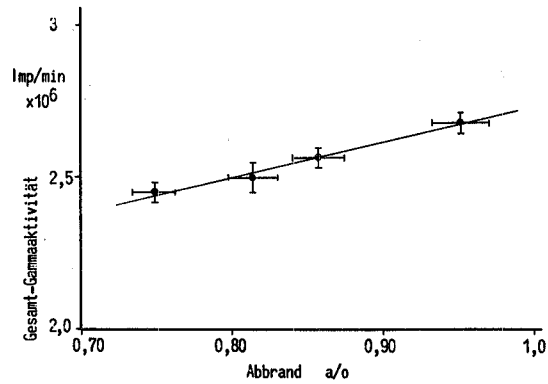


Abb. 5.5.- Vergleich der beim Gamma-Scanning gemessenen Gesamt-Gammaaktivität mit dem Abbrand.

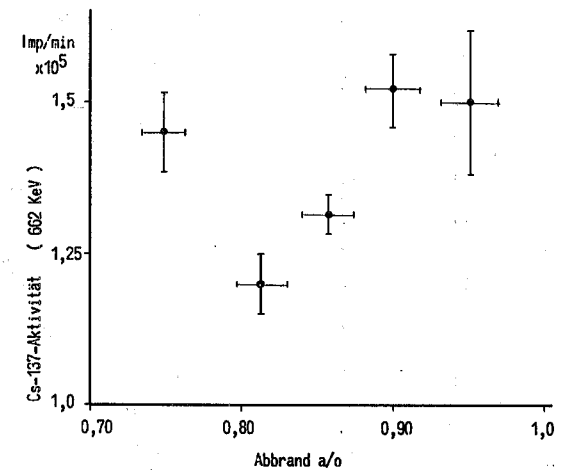


Abb. 5.6.- Vergleich der beim Gamma-Scanning gemessenen Cs-137- Aktivität mit dem Abbrand.

5.5. Abbrandbestimmung einer Brutstoffprobe

Die Abbrandbestimmung der Brutstoffprobe A-5 erfolgte mit den gleichen Methoden, wie sie für die Brennstoffproben dargelegt wurden, mit Ausnahme der Bilanz der schweren Kerne, deren Bestimmung nicht durchgeführt wurde.

Aufgrund der besonderen, von den Brennstoffproben sehr verschiedenen Zusammensetzung des Brutstoffs, mit sehr wenig spaltbarem Material an U-235 und sehr viel U-238, aus dem durch Neutroneneinfang das spaltbare Pu-239 gebildet wird, muß der nicht unbeträchtliche Spaltungsanteil des U-238 berücksichtigt werden. Damit verbunden ist die Verwendung der Spaltausbeuten für U-238, die aber im Energiebereich der Neutronen schneller Reaktoren nur auf höchstens 10 % genau bekannt sind. Diese Tatsachen machen die Abbrandbestimmung für Brutstoffe über die stabilen und radioaktiven Spaltprodukte wesentlich komplizierter und ungenauer als die für Brennstoffe.

5.5.1. Abbrandrechnung

Zur Abbrandrechnung für die Brutstoffprobe wurden die Gleichungen (5.1.) bis (5.4.) verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.10. angegeben. Im Gegensatz zu den Brennstoffproben ist der Abbrand bei der Brutstoffprobe zu mehr als 95 % auf die Spaltung des U-238 zurückzuführen.

5.5.2. Abbrandbestimmung über die stabilen Neodym-Isotope

Unter Berücksichtigung der Spaltung des U-238 wurden statt der Gleichungen (5.17.) und (5.18.), die um dieses Nuklid erweiterten Gleichungen (5.21.) und (5.22.) zur Berechnung der gemittelten Spaltausbeuten verwendet.

$$\bar{y}(x) = j(25) \cdot y_{25}(x) + j(28) \cdot y_{28}(x) + j(49) \cdot y_{49}(x) \quad (5.21.)$$

$$1 = j(25) + j(28) + j(49) \quad (5.22.)$$

In Verbindung mit Gleichung (5.12.) wurde eine Gleichung (5.23.), ähnlich wie die Gleichung (5.20.) für die Brennstoff-

Tabelle 5.10.: Kerndaten und Ergebnisse der vereinfachten Abbrandrechnung für die Brutstoffprobe

		<u>1σ-Fehler</u> (%)	
Mittlerer integrierter Neutronenfluß	$\phi_T \cdot 10^{21}$ (n/cm ²)	5,3406	nicht bekannt
Anteil der U-235-Atome vor der Bestrahlung	N ⁰ (25)	0,00720	0,14
Mittlerer Absorptionsquerschnitt für U-235	σ_{25}^a , (barn)	1,405	10
α -Wert für U-235	α_{25}	0,0746	20
U-235-Abbrand	F(25)	0,0050	20
<hr/>			
Anteil der U-238-Atome vor der Bestrahlung	N ⁰ (28)	0,99275	0,002
Mittlerer Absorptionsquerschnitt für U-238	σ_{28}^a , (barn)	0,426	6
α -Wert für U-238	α_{28}	0,3102	12
U-238-Abbrand	F(28)	0,1879	6,2
<hr/>			
Anteil der Pu-239-Atome vor der Bestrahlung	N ⁰ (49)	0	-
Mittlerer Absorptionsquerschnitt für Pu-239	σ_{49}^a , (barn)	1,867	8
α -Wert für Pu-239	α_{49}	0,0356	18
Mittlerer (n, γ)-Reaktionsquerschnitt f. U-238	σ_{28}^γ , (barn)	0,0842	25
Pu-239-Abbrand	F(49)	0,0002	25
<hr/>			
Gesamtabbrand	F _T	0,1931	6,2

proben, erhalten, die eine Berechnung der Spaltungsanteile ermöglichte:

$$j(28) = \frac{1}{y_{28} - y_{25} - y_{49}} \left[\frac{N(x)}{\sum N(z)} \left(\frac{1}{F_T(8)} - 1 \right) - y_{25} - y_{49} \right] \quad (5.23)$$

Ein erster Näherungswert für den Abbrand, berechnet über Nd-148 $F_T(8)$, wurde gemäß Gleichung (5.13.) unter Vernachlässigung der U-235- und Pu-239-Spaltung erhalten und

zusammen mit Literaturwerten der Spaltausbeuten (siehe Tab. 5.3.) in Gleichung (5.23.) eingesetzt. Für drei stabile Neodym-Isotope wurden die Spaltungsanteile der drei wichtigsten schweren Kerne berechnet und gemittelt. Sie betragen für U-235 0,34 %, für U-238 99,64 % und für Pu-239 0,02 %, d.h. die gemittelten Spaltausbeuten sind denen für U-238 praktisch gleich. Die sehr kleinen Werte für U-235 und Pu-239 unterliegen naturgemäß einer sehr großen Streuung. Die damit gemäß Gleichung (5.21.) berechneten und gemittelten Spaltausbeuten, sowie die Abbrandergebnisse der stabilen Neodym-Isotope sind in Tabelle 5.11. zusammengestellt.

Tabelle 5.11.: Gemittelte Spaltausbeuten und Abbrandergebnisse der Brutstoffprobe über die Bestimmung stabiler Neodym-Isotope

Nuklid	Gemittelte Spaltausbeuten		Abbrandergebnisse		
	$\tilde{y}(x)$	$\sigma_{\tilde{y}}$	Gesamtabbrand F_T	1σ -Fehler σ_{F_T}	Relative Abweichung vom Nd-148-Abbrand $\Delta_{F_T}^{F_T}$
	(%)	(%)			
Nd-143	4,84	10	0,0225	16	- 0,6
Nd-145	3,77	10	0,0229	16	+ 1,0
Nd-146	3,00	10	0,0258	16	+14
Nd-148	2,07	10	0,0227	16	-
Nd-150	1,32	10	0,0209	16	- 7,9

Für die Isotope Nd-143 und Nd-145 ist die Übereinstimmung der Abbrandergebnisse sehr gut. Die größeren Abweichungen für die anderen beiden Neodym-Isotope sind wahrscheinlich auf ungenaue Spaltausbeuten für das U-238 zurückzuführen. Alle Abweichungen liegen aber noch innerhalb der Fehlergrenzen der Abbrandberechnung von 16 %.

5.5.3. Abbrandbestimmung über radioaktive Spaltprodukte

Die Abbrandbestimmung über radioaktive Spaltprodukte ist der in Abschnitt 5.5.2. beschriebenen Methode für die stabilen Neodym-Isotope gleich. Mit den dort erhaltenen Spaltungsan-

teilen und den Spaltausbeuten aus der Literatur (siehe Tab. 5.7.) wurden gemittelte Spaltausbeuten berechnet. Diese sind zusammen mit den Abbrandergebnissen der Brutstoffprobe in Tabelle 5.12. zusammengestellt. In dieser Tabelle ist zu bemerken, daß sich für Cäsium, Antimon und Zirkon viel zu hohe Abbrandwerte ergeben. Dies ist ein eindeutiger Beweis

Tabelle 5.12.: Gemittelte Spaltausbeuten und Abbrandergebnisse der Brutstoffprobe über die Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte

Nuklid	Gemittelte Spaltausbeuten		Abbrandergebnisse		
	$\bar{y}(x)$	$\sigma_{\bar{y}}$	Gesamtabbrand F_T	1σ -Fehler σ_{F_T}	Relative Abweichung vom Nd-148-Abbrand Δ_{F_T}
	(%)	(%)			
Ce-144	4,36	10	0,0271	16	+ 19
Eu-155	0,147	10	0,00608	20	- 73
Cs-137	6,01	10	0,527	13	+2220
Sb-125	0,0483	10	0,411	28	+1710
Ru-106	4,52	11	0,00907	26	- 60
Zr-95	5,80	8	0,357	22	+1470

für die Diffusion dieser Elemente innerhalb eines Brennstabes in kältere Zonen. In der Randzone eines Brennstabes schneller Reaktoren häufen sich deshalb diese Elemente an. Ruthen dagegen hat eine nicht allzu bedeutende Abreicherung erfahren so daß für die Abweichung entweder eine falsche Spaltausbeute für U-238 oder eine Diffusion in wärmere Zonen verantwortlich gemacht werden kann. Letzteres ist durchaus gegeben, da RuO_4 bekanntlich flüchtig ist. Die Abweichung für Eu-155 dagegen ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf eine Diffusion sondern eher auf die Verwendung einer falschen Spaltausbeute für U-238 zurückzuführen.

5.5.4. Berechnete relative Spaltausbeuten für U-238

In der verarbeiteten Brutstoffprobe ist die Spaltung fast ausschließlich auf das U-238 zurückzuführen. Daher ist die

Möglichkeit gegeben, aufgrund der bekannten Konzentration einiger Spaltprodukte und mit Hilfe von Gleichung (5.12.) relative Spaltausbeuten (in Bezug auf z.B. Nd-148) zu berechnen. Die relativen Spaltausbeuten sind im Vergleich zu den Literaturwerten für einige Spaltprodukte in Tabelle 5.13. angegeben. Die Abweichungen für die Neodym-Isotope liegen innerhalb der in Literatur (94) angegebenen Fehlergrenzen von etwa 10 %. Für Ce-144 und besonders für Eu-155 sind die berechneten Werte wesentlich unterschiedlicher als die bisher bekannten Daten.

Tabelle 5.13.: Vergleich berechneter relativer Spaltausbeuten für U-238 für schnelle Reaktorneutronen gegenüber Literaturdaten

Nuklid	Spaltausbeuten, relativ zu Nd-148	
	Berechnet	Literaturdaten (94)
Nd-143	2,33	2,34
Nd-145	1,84	1,82
Nd-146	1,65	1,45
Nd-148	1	1
Nd-150	0,586	0,638
Ce-144	2,51	2,11
Eu-155	0,0196	0,0710

5.6. Diskussion der Abbrandergebnisse und der Spaltprodukt-diffusion

5.6.1. Vergleich der Abbrandergebnisse

Die Abbrandergebnisse, die mit Hilfe der vier beschriebenen Methoden für die Brennstoff- und Brutstoffproben erhalten wurden, sind zum Zweck eines Vergleiches der Anwendungsmöglichkeiten in Tabelle 5.14. nochmals zusammengefaßt. Hierbei wurden die über Eu-155 bestimmten Abbrandergebnisse auf den Nd-148-Abbrand normiert, um den systematischen Fehler der gemittelten Spaltausbeuten (siehe Abschnitt 5.4.1. sowie Tabelle 5.9.) auszuschließen.

Tabelle 5.14.: Vergleich der Abbrandergebnisse (Atomprozent) verschiedener Bestimmungsmethoden

Probe	Abbrand-rechnung	Schwere Kerne	Stabiles Spaltpro- dukt Nd-148	Radioaktive Spalt- produkte	
				Ce-144	Eu-155
A-1	0,785	1,70	0,814	0,746	0,852
A-2	0,883	2,99	0,951	0,990	1,054
A-4	0,795	-	0,748	0,689	0,758
B-2	0,883	-	0,900	0,801	0,882
C-3	0,879	-	0,857	0,788	0,824
A-5	0,193	-	0,0227	0,0271	0,0168
D-6	-	1,78	1,146	1,351	1,196
D-7	-	1,58	0,830	0,784	0,563
E-8	-	0,84	1,462	1,637	1,437
F-9	-	2,46	0,257	0,391	0,371
Mittlerer 1 σ -Fehler der Ab- brandbe- stimmung σ_{F_T} (%)	9,1	> 10	3,1	12	13
Mittlere Abweichung vom Nd-148 Abbrand- wert, ΔF_T (%) (Brutstoff ausgenommen)	4,3	100	-	9,3	4,1

Ein Vergleich der Werte der Abbrandrechnung zu den berechneten über Nd-148 zeigt, daß in allen Fällen die Abweichung bei den DFR-Brennstoffproben geringer als 10 % ist. Dabei muß die sehr vereinfachte Abbrandrechnung berücksichtigt werden. Die bedeutend größere Abweichung bei der Brutstoffprobe beruht auf der noch zu ungenauen Kenntnis der Kerndaten für U-238, sowie auf einer wahrscheinlich anderen Neutronenverteilung in diesem Bereich des Reaktorkerns. Ein Vergleich der Abbrandwerte für die DFR-Brennstoffproben der radioaktiven Nuklide Ce-144 und des über Nd-148 normierten Eu-155 mit den Nd-148-Abbrandwerten und der Abbrandrechnung zeigt innerhalb der Berechnungsgenauigkeit der einzelnen Bestimmungsmethoden eine relativ gute Übereinstimmung. Die Abweichungen des Ce-144 und des Eu-155 gegenüber dem Nd-148 betragen durchschnittlich 8 % bzw. 4,5 % und in sehr wenigen Einzelfällen bis zu etwa 10 %. Die Abbrandrechnung zeigt eine durchschnittliche Abweichung von 4,3 % auf. Für die Proben des zweiten Reaktors sind die Abweichungen für die genannten radioaktiven Spaltprodukte etwas größer und zeigen für die vier verschiedenen Proben eine größere Streuung auf, da die Korrekturen der gebildeten Mengen infolge des radioaktiven Zerfalls während der nicht bekannten Bestrahlungszeit nur sehr grob geschätzt werden konnten. Die etwa 30 %ige Abweichung des Eu-155-Wertes in der Brutstoffprobe gegenüber dem Nd-148 ist auf die ungenaue Kenntnis der Spaltproduktausbeute aus U-238 zurückzuführen.

5.6.2. Lineare Abhängigkeit der Neodym-Isotope, des Ce-144 und des Eu-155 vom Abbrand

Die lineare Abhängigkeit der Konzentrationen der Neodym-Isotope im Brennstoff vom über Nd-148 berechneten Abbrand ist bereits in Abschnitt 5.3.3. dargelegt worden. Desgleichen wurde in Abschnitt 5.4.1. die lineare Abhängigkeit der Impulsrate des Eu-155 aufgezeigt (siehe Abb. 5.4.). In Abbildung 5.7. sind die auf Nd-148 normierten Konzentrationen von Ce-144 und von Eu-155 in Atome pro Gramm Brennstoff, $N_p(x)_n$, dem über Nd-148 berechneten Abbrand gegenübergestellt.

Die Normierung erfolgt aufgrund der gemessenen Konzentration dieser radioaktiven Spaltprodukte, $N_p(x)$, und dem Verhältnis der gemittelten Spaltausbeuten zwischen Nd-148 und dem Spaltprodukt (x), gemäß Gleichung (5.24.):

$$N_p(x)_n = N_p(x) \cdot \frac{\tilde{y}(8)}{\tilde{y}(x)} \quad (5.24.)$$

Wie auch schon Gamma-Scans mit Ce-144 als Abbrandmonitor gezeigt haben, läßt sich Ce-144 im Falle der DFR-Proben dem Abbrand sehr gut zuordnen, aber nicht mehr die Ce-144-Konzentration der Proben des zweiten Reaktors. Demgegenüber ist Eu-155 im Vorteil: Es kann wegen seiner wesentlich größeren Unabhängigkeit von der Bestrahlungszeit nach 1,5 Halbwertszeiten ($t_{1/2}$ für Eu-155: 1,7 Jahre) noch sehr gut nachgewiesen werden. Das Ce-144 ist aber in dieser Zeit auf 10 % seiner ursprünglichen Konzentration zerfallen ($t_{1/2}$ für Ce-144: 0,78 Jahre). Die Berechnung seiner Konzentration unterliegt deshalb, bei gleicher Meßzeit der Aktivität, einem wesentlich größeren Fehler. Das Eu-155 läßt sich in allen Fällen, innerhalb seiner Meßgenauigkeit von durchschnittlich 1,7 %, dem Abbrand zuordnen, so daß man, wie erstmals gezeigt wurde, mit dem Eu-155 in gewisser Weise auch für längere Bestrahlungszeiten einen Ersatz für das Cs-137 und das Ce-144 hat.

5.6.3. Diffusion von Spaltprodukten im Brennstoff

Die Spaltedelgase, die im Brennstoff bei der Bestrahlung in relativ großen Mengen erzeugt werden, verursachen mit der Zunahme des Abbrandes einen beträchtlichen Spaltgasdruck. Sie wandern, entsprechend dem Verhalten des Brennstoffgefüges bei den hohen Temperaturen und Drücken im Brennstab, durch den Brennstoff in das Plenum, einen dafür vorgesehenen Raum am Ende eines Brennstabes. Daher sind diese gasförmigen Spaltprodukte als Abbrandmonitoren völlig ungeeignet.

In Tabelle 6.9. im Anhang sind für die verschiedenen Proben aus dem DFR und aus dem zweiten schnellen Reaktor die stabilen Neodym-Isotope, mit Ausnahme des vom Ce-144 abgeschirmten

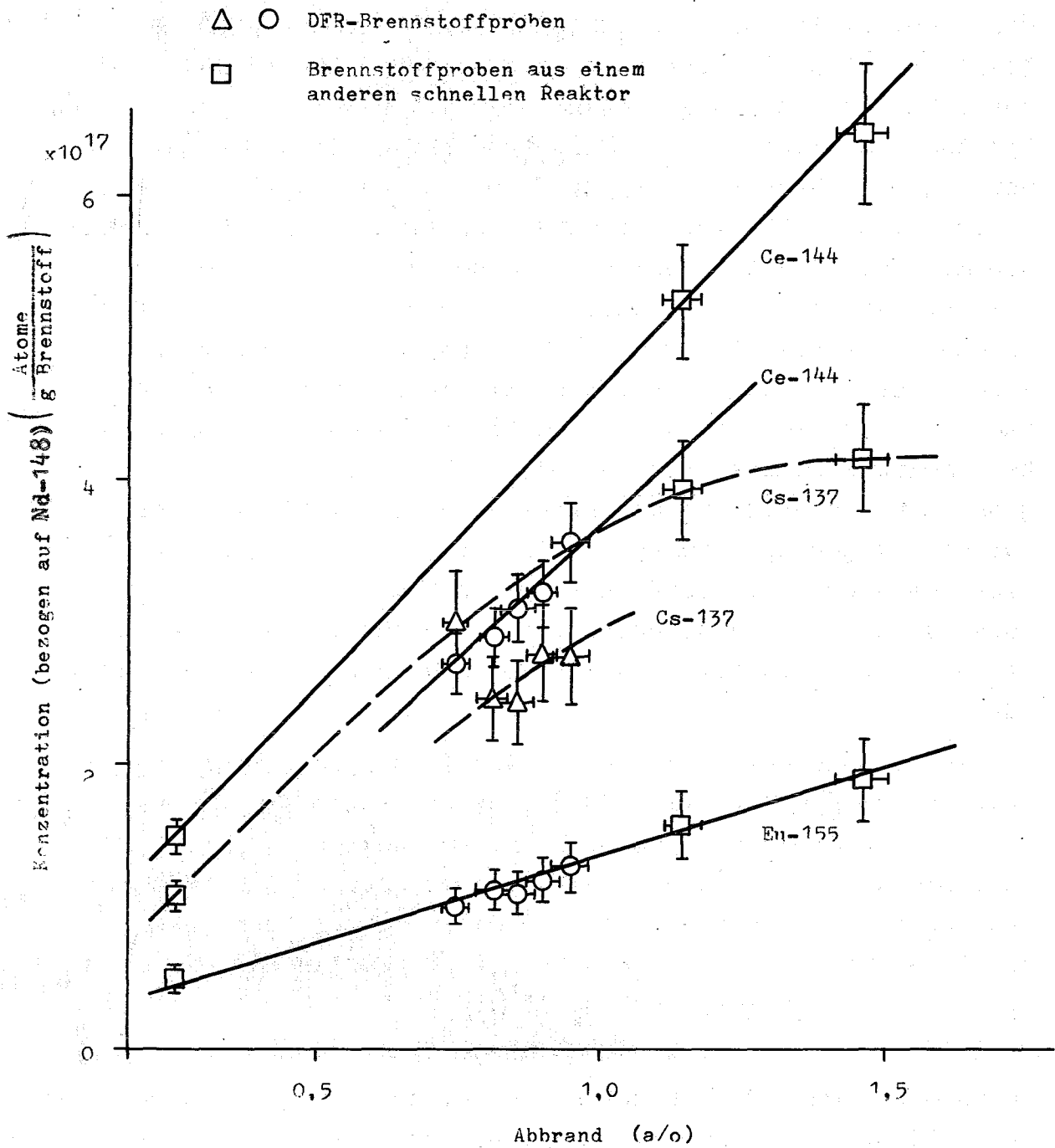
Nd-144 aufgeführt. In den einzelnen Spalten bedeutet die jeweils erste Kolonne die theoretische, über Nd-148 berechnete, erwartete Neodym-Konzentration; in der zweiten Kolonne ist die experimentell gefundene Neodym-Konzentration in Atome pro Gramm Brennstoff und darunter die auf den theoretischen Wert bezogene Differenz beider Werte in Prozent aufgeführt. Die Abweichung der experimentell gefundenen Werte aller dieser Neodym-Isotope gegenüber Nd-148 beläuft sich durchschnittlich auf 1 %, mit wenigen Ausnahmen, wahrscheinlich Meßfehlern, für die Brennstoffproben aus beiden Reaktoren, mit Ausnahme der Brutstoffprobe. Die größeren Abweichungen für die Isotope Nd-146 und Nd-150 in der Brutstoffprobe beruhen wahrscheinlich auf der nicht genauen Kenntnis der Spaltausbeuten dieser Nuklide für U-238. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den Brennstoffproben sind innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Eine Wanderung von Neodym-Isotopen innerhalb des Brennstoffs ist daraufhin nicht nachzuweisen.

Völlig anders ist der Sachverhalt für radioaktive Spaltprodukte. Für jedes Nuklid wurde in Tabelle 6.13. im Anhang wiederum die auf den theoretischen Wert bezogene Differenz zwischen der über Nd-148 berechneten Konzentration und der experimentell gefundenen Konzentration der Spaltprodukte in Prozent angegeben. In den Brennstoffproben wurde zu wenig Sb-125, Cs-137 und Zr-95 ermittelt, was auf eine Diffusion dieser Elemente in die kälteren Zonen, d.h. in den Brutstoff hinweist, und auch bereits bekannt ist. Dies ist für Cs-137 besonders deutlich: In der nahe dem Plenum liegenden Probe A-4 ist eine geringe Cs-137-Anreicherung festgestellt worden. Dagegen wurde für Ruthen kein Überschuß im Brutstoff gefunden, und man nimmt an, daß es als RuO_4 in den bei den hohen Temperaturen entstandenen Zentralkanal gewandert ist.

Das Bild ist für Cer und Europium etwas anders. Die Abweichungen für Ce-144 und Eu-155 sind gering; sie sind durch Ungenauigkeiten der Spaltausbeuten zu erklären und liegen innerhalb der Fehlergrenze zumeist auf der negativen Seite. Die Abweichungen für die Brutstoffprobe sind ebenfalls auf

Ungenauigkeiten der Spaltausbeuten für U-238 zurückzuführen. Ein bedeutender Unterschied ist in der, in der Mitte des Brennstabes liegenden Probe A-2, im Vergleich zu den ebenfalls in der Mitte der Brennstäbe liegenden Proben B-2 und C-3, zu finden. Unter Berücksichtigung der bekannten Sauerstoff/Metall-Verhältnisse in den Brennstoffproben, stöchiometrisch für Brennstab A und unterstöchiometrisch für die Brennstäbe B und C, könnte vermutet werden, daß sich in stöchiometrischen Brennstoffen Cer und Europium, die innerhalb der Gruppe der Lanthaniden extreme chemische Eigenschaften besitzen und sich anders als das dreiwertige Neodym verhalten, in heißen Zonen anreichern können. Bei früheren Nachbestrahlungsuntersuchungen an diesen Brennstäben wurde bereits diese Tatsache entdeckt (116): in stöchiometrischen Oxiden wurde Cer und Barium in Verbindung mit Aluminium-Verunreinigungen in Ausscheidungen gefunden, aber nicht in unterstöchiometrischem Material. Dies war bisher der einzige Fall wo der Unterschied in der Stöchiometrie eine Rolle spielte. Es ist daher eindeutig, daß sich Cer und, in geringerem Maße, das Europium anders als das dreiwertige Neodym verhalten. Dieser von der Stöchiometrie abhängige Anreicherungseffekt ist für das Europium geringer als für das Cer. Aus diesem Grunde ist für stöchiometrische Brennstoffe das Eu-155 ein besserer Abbrandmonitor als das Ce-144, denn seine Anwendung im Gamma-Scanning wird selbst bei höheren Abbränden nicht in dem Maße eingeschränkt, wie es bei Ce-144 der Fall sein wird.

Abb. 5.7.- Abhängigkeit der auf Nd-148 bezogenen Konzentrationen von Ce-144, Eu-155 und Cs-137 vom Abbrand des Brennstoffs.



5.7. Vergleich der Anwendbarkeit der verschiedenen Abbrandbestimmungsmethoden

Aufgrund der erhaltenen und diskutierten Abbrandergebnisse ist es nun möglich, eine Aussage über die Anwendbarkeit der ausgewählten Abbrandbestimmungsmethoden für Brennstoffe aus schnellen Reaktoren zu treffen und ihre Vor- und Nachteile darzulegen.

Ohne Zweifel ist die Abbrandbestimmung über das stabile Nd-148 hinsichtlich ihrer Genauigkeit auch für Brennstoffe aus schnellen Reaktoren gegenwärtig nicht zu übertrreffen. Die anderen stabilen Neodym-Isotope würden sich, was die Genauigkeit ihrer Konzentrationsbestimmung betrifft, genau so gut eignen. Die verschiedenen Spaltausbeuten (selbst wenn sie mit der gleichen Fehlergrenze von 3 % wie die des Nd-148 bekannt wären) und die damit verbundenen, schwer zu bestimmenden Spaltungsanteile der Hauptnuklide des Brennstoffs sind jedoch für ihre Verwendung als Abbrandmonitoren von Nachteil. Der technische und zeitliche Aufwand der Abbrandbestimmung über die stabilen Neodym-Isotope ist relativ groß. Eine Reduzierung des Zeitaufwandes mit Hilfe einer Automatisierung der chemischen Arbeitsschritte und einer elektronischen Datenverarbeitung der Meßergebnisse wurde bereits in Erwägung gezogen. Entsprechende Versuche werden gegenwärtig am Institut für Transurane in Karlsruhe durchgeführt.

Die Bestimmung über radioaktive Spaltprodukte hat demgegenüber den großen Vorteil, daß sie erstens zerstörungsfrei über das Gamma-Scanning-Verfahren, bei Auswahl der geeigneten Spaltprodukte als Abbrandmonitoren, durchgeführt werden kann und zweitens die Ergebnisse, bei einem relativ geringem Arbeitsaufwand, wesentlich schneller vorliegen können. Die Ergebnisse des Gamma-Scanning liegen in Form von Aktivitätsprofilen vor.

Im Rahmen dieses Verfahrens wurden bisher als Abbrandmonitoren die Nuklide Cs-137, Ce-144, Zr/Nb-95 und die Messung der Gesamt-Gamma-Aktivität herangezogen. Die in dieser Arbeit

beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Nuklide Zr/Nb-95 und Cs-137, aufgrund ihrer Wanderung im Brennstoff, für die Abbrandbestimmung von Brennstoffen aus schnellen Reaktoren ungeeignet sind. Diese Tatsache ist in Abb. 5.6. für Cs-137 verdeutlicht worden; die Cs-137-Aktivität ist dem Abbrand nicht proportional. Als Maß für den Abbrand erwies sich die Messung der Gesamt-Gamma-Aktivität als geeignet, weil sie linear abhängig vom Abbrand ist (siehe Abb. 5.5.). Zum ersten Mal wird in dieser Arbeit die Eignung von Eu-155 als Abbrandmonitor für Brennstoffe aus schnellen Reaktoren hervorgehoben. In Abbildung 5.4. ist die Impulsrate des Eu-155 dem Abbrand zugeordnet. Die Eu-155-Aktivität ist innerhalb der statistischen Meßfehler dem Abbrand direkt proportional. Gleiches gilt für Ce-144 mit der Einschränkung, daß aufgrund seiner kürzeren Halbwertszeit gegenüber dem Eu-155 bei Brennstoffen, die eine lange und komplizierte Bestrahlungsgeschichte aufweisen, der Fehler der Bestimmung der Ce-144-Aktivität gegenüber dem der Eu-155-Aktivität größer ist. Deshalb ist in diesem Fall die Proportionalität zwischen der Ce-144-Aktivität und dem Abbrand nicht mehr voll gewährleistet (siehe Abbildung 5.7.).

Da die Gesamt-Gamma-Aktivität sowie die Aktivität des Ce-144 und des Eu-155 dem Abbrand direkt proportional sind, können die entsprechenden Aktivitätsprofile von Brennstäben als relative Abbrandprofile angesehen werden. Es ist daher möglich, das Gamma-Scanning-Verfahren mit Eu-155 als Abbrandmonitor durchzuführen, wobei die 105 keV-Gamma-Linie gemessen wird.

Die Nachteile des Gamma-Scanning-Verfahrens zeigen sich in der nicht ausreichenden Genauigkeit der relativen Abbrandprofile, die durch systematische Abweichungen vom wirklichen Wert des Gesamtabbrandes erklärlich sind. Diese schwer zu berechnenden systematischen Abweichungen sind durch Selbstabsorption der Gamma-Strahlung im Brennstoff und im Hüllrohrmaterial und durch die Geometrie der Meßanordnung gegeben. Sie können aber aufgrund einer zerstörenden Abbrandbestimmung einer Brennstoffprobe des entsprechenden

Stabes auf zweierlei Art ausgeschlossen werden: entweder man bestimmt den Abbrand über Nd-148 und eicht damit den Gamma-Scan oder man bestimmt den Abbrand über die radioaktiven Spaltprodukte Ce-144 oder Eu-155 und führt eine ähnliche Eichung des Gamma-Scans unter Berücksichtigung der gegebenen Verhältnisse der Spaltungsanteile, j, zwischen U-235 und Pu-239 aus. Von Nachteil sind im letzteren Falle wiederum die Ungenauigkeiten, die aufgrund der Berechnung der Spaltausbeuten bzw. der Spaltungsanteile der Hauptnuklide das Ergebnis beeinträchtigen, sowie die Notwendigkeit neuer Eichungen für andere U/Pu-Verhältnisse. Diese Eichungen können nur dann entfallen, wenn die Spaltungsanteile der Hauptnuklide und die entsprechend einer bekannten Neutronenverteilung gemittelten Spaltausbeuten genau bekannt sind. Die Abbrandbestimmung von Brutstoffproben mit Hilfe des Gamma-Scannings ist zu ungenau und daher nicht verwendbar. Die Ergebnisse der Abbrandrechnung sind bei einer kurzen, einfachen Bestrahlungsgeschichte (möglichst keine einschneidene Änderung des Neutronenflusses oder der Neutronenverteilung) in Bezug auf ihre Aussagekraft und Genauigkeit durchaus mit denen der Bestimmungsmethode über radioaktive Spaltprodukte zu vergleichen. Einschränkungen tauchen für die Randgebiete der Brennstoffkerne auf, wo sich eine theoretische Berechnung des Neutronenflusses und der Neutronenverteilung schwieriger gestaltet, besonders bei komplizierten Bestrahlungsgeschichten der Brennstoffe. In diesen Fällen ist die Abbrandrechnung sehr schwierig durchzuführen und sehr fehleranfällig. Für Brennstoffe mit hohem Abbrand und im allgemeinen für solche, die unter die sogenannten Einschränkungen fallen, ist daher diese Abbrandbestimmungsmethode nicht geeignet.

Die bis hierher diskutierten Abbrandbestimmungsmethoden haben für Brennstoffe mit niedrigem Abbrand (unter etwa 1 - 2 a/o) den Vorteil, daß die Spaltung praktisch nur durch zwei schwere Kernarten, nämlich die im Brennstoff hauptsächlich vorhandenen Nuklide U-235 und Pu-239, hervorgerufen wird. Die Spaltungsanteile der Summe aller anderen schweren Kerne (für die verarbeiteten Proben bis zu 3,5 %) liegt noch

innerhalb der Genauigkeit der meisten Abbrandergebnisse. Mit steigendem Abbrand dürfte diese Tatsache jedoch nicht mehr ganz zutreffen, da demgegenüber proportional der Spaltungsanteil des Pu-241 zu berücksichtigen sein wird. Für die Abbrandbestimmung von Brutstoffproben, insbesondere für die Berechnung der Menge und Spaltungsanteile der gewonnenen spaltbaren Plutonium-Isotope müssen für niedrige und höhere Abbrandwerte alle spaltbaren schweren Kerne berücksichtigt werden.

Die Abbrandbestimmungsmethode über die Bilanz schwerer Kerne liefert für niedrige Abbrandwerte, wie sie bei den verarbeiteten Brennstoffproben festgestellt wurden, keine vernünftigen Ergebnisse, da die Differenz der gespaltenen schweren Kerne sehr klein und daher zu ungenau gegenüber der Anzahl schwerer Kerne vor und nach der Bestrahlungszeit ist. Sie ist deshalb für die Abbrandbestimmung von Brennstoffen mit niedrigen Abbrandwerten nicht geeignet. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß bei hohen Abbrandwerten (über etwa 10 a/o) Ergebnisse erhalten werden, die hinsichtlich ihrer Genauigkeit beim gegenwärtigen Stand der Genauigkeiten der Kerndaten und Spaltausbeuten denen der über die radioaktiven Spaltprodukte bestimmten Ergebnisse vergleichbar sind. Für die Abbrandbestimmung von Brutstoffproben ist diese Abbrandbestimmungsmethode aufgrund der relativ geringen Menge der gespaltenen schweren Kerne im Vergleich zum Brennstoff, völlig ungeeignet.

In Tabelle 5.15. ist der gegenwärtige Zeitaufwand für die Bestimmung des Gesamtabbrandes einer Brennstoffprobe über die einzelnen Abbrandbestimmungsmethoden, einschließlich der Auswertung mit Hilfe elektronischer Tischrechner, bei eingearbeitetem Personal sowie ihre Anwendbarkeit für Brennstoffe und Brutstoffe aus schnellen Reaktoren angegeben.

Die Anwendung des Gamma-Scanning-Verfahrens ist aufgrund seines geringen Zeitaufwandes in Verbindung mit der zerstörenden Bestimmungsmethode über stabile oder radioaktive Spaltprodukte als Hilfsmittel zur Eichung der Gamma-Scans zur Abbrandbestimmung sehr empfehlenswert.

Tabelle 5.15.: Zeitaufwand und Anwendbarkeit verschiedener Abbrandbestimmungsmethoden für Brennstoffe und Brutstoffe aus schnellen Reaktoren

Abbrandbestimmungsmethode	zerstörend	ungefährer Zeitaufwand(in Mannstunden)			Anwendbarkeit der Methode	
		Exp	DA	Gesamt	für Brennstoffe	für Brutstoffe
Abbrandrechnung	nein	-	8	8	++	-
Bilanz über schwere Kerne	ja	32	12	44	-	-
über stabile Spaltprodukte Nd-148	ja	64	8	72	+++	+++
andere Nd-Isotope					+++	+++
über radioaktive Spaltprodukte Ce-144	ja	36	8	44	++	+
Eu-155					++	+
Gamma-Scanning Ce-144	nein	1	<1	2	++	-
Eu-155					++	-
Gesamt-Gamma-Aktivität					++	-

Bemerkungen: Exp = experimentelle Arbeiten
 DA = Datenauswertung
 +++ = sehr geeignete Methode
 ++ = geeignete Methode
 + = noch geeignete Methode
 - = nicht geeignete Methode

Für die Bestimmungsmethode über die radioaktiven Spaltprodukte ist ein zusätzlicher Zeitaufwand für die in bestimmten Zeitabständen zu wiederholende Eichung des Halbleiterdetektors einzuschließen. Der Zeitaufwand für die Eichung, mit Ausnahme der Meßdauer der Eichproben, beträgt etwa 20 Mannstunden. Für die Auswertung sind weitere 20 Mannstunden nötig. Der Zeitaufwand für das Gamma-Scanning selbst ist von den Stabdimensionen und der Geschwindigkeit des an den Stäben entlangfahrenden Detektors abhängig. Gebräuchliche Geschwin-

digkeiten sind 0,5 bis 2 mm/min. Der sehr geringe Zeitaufwand für die Auswertung eines Gamma-Scans ist nur dann gegeben, wenn bereits ein fertiges Rechenprogramm für die Eichung über Nd-148 oder ein radioaktives Spaltprodukt, wie Ce-144 oder Eu-155, vorliegt.

6. ANHANG

6.1. Auflösung der Brennstoff- und Brutstoffproben

Apparatur

Die Apparatur zum Auflösen der Brennstoff- und Brutstoffproben, die auch zur Spalstedelgasabtrennung verwendet werden kann, besteht aus drei Teilen: erstens einem Hochvakuum pumpstand und Indikatorgas-Meßplatz, zweitens einer Brennstoff-Auflösevorrichtung und drittens einer Ausfriervorrichtung für die Spalstedelgase. Es wird hier nur auf die Brennstoff-Auflösevorrichtung eingegangen (siehe Abb. 6.1.).

Die Gefäße, Leitungen und Hähne der Brennstoff-Auflösevorrichtung bestehen aus Duran-Glas D-50, verbunden mit Kugelschliffen. Alle Metall-Glas-Verbindungen an den Zuführungsleitungen aus Edelstahl zum Hochvakuum pumpstand und zur Ausfriervorrichtung sind durch Metallfedern zusammengehaltene Normkegelschliffe.

Geräte der Brennstoff-Auflösevorrichtung:

- 250 ml-Drehhalskolben zum Auflösen des Brennstoffes
- 200 ml-Lösungsmittelbehälter, graduiert, mit Absperrhahn
- 30 cm-Rückfluß-Schlangenkühler
- Gas-Mischbehälter, etwa 6 l
- 250 ml-Waschflaschen zur Gasreinigung
- 250 ml-Waschflaschen zur Abgasreinigung
- Heizpilz für 250 ml-Kolben mit Temperatur-Regelgerät
- Hochleistungs-Membranpumpe zum Absaugen der Restgase wie Stickstoffoxide aus der Auflöseapparatur

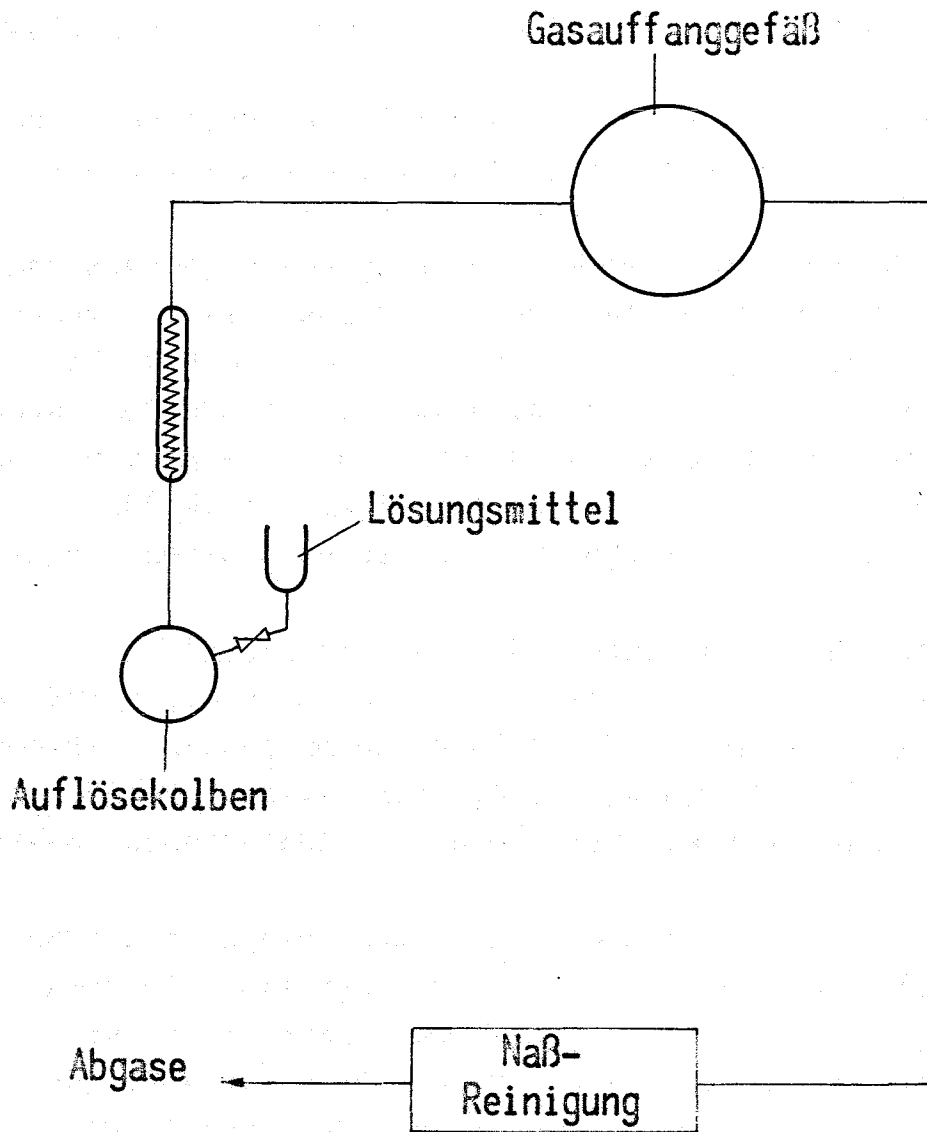
Reagenzien

Salpetersäure 14-molar, Fa.Merck, p.a., als Brennstoff-Lösungsmittel. Silikonfett D für Hochvakuum, Fa.Roth, für die Abdichtung aller Kugel- und Normschliffe.

Waschlösungen zur Naßreinigung des Gasstromes (Merck):

- Kaliumpermanganat, gesättigte Lösung, oxidiert N_2O zu NO,
- Natriumhydroxid, konzentrierte Lösung, neutralisiert NO, NO_2 und I_2 ,
- Natriumhydrogensulfit, gesättigte Lösung, entfernt Tellur- und Jodreste,
- Calciumchlorid, gekrümelt, absorbiert Wasserdampf.

Abb.6.1.- Apparatur zur Auflösung der Brennstoffproben.



Heiße Zelle

Arbeitsmethodik

Auf die Abtrennung der Spalteredelgase (3, 11, 96-98) wird hier nicht eingegangen. Die Menge einer Brennstoffprobe, M_p , (etwa 1 bis 10 g) wird auf einer in einer Heißen Zelle befindlichen Analysenwaage bestimmt. Die in einem tarierten Wäagegefäß liegende Brennstoffprobe wird in den Transportbehälter gegeben und in die Heiße Zelle der Auflöseapparatur eingeschleust.

Der Brennstoff wird vorsichtig in den Dreihalskolben überführt und anschließend die Kugelschliffe mit Silikonfett versehen.

Das Wäagegefäß wird nach dem Entleeren nochmals gewogen und das Gewicht des überführten Brennstoffs über die Differenz hieraus ermittelt. Der Dreihalskolben wird wieder dicht angeschlossen. Die sich dabei eventuell verstopfenden Durchlässe der Kugelschliffe müssen durch scharfes Einsaugen von Luft über die Seitenstutzen wieder freigemacht werden.

Danach wird das Lösungsmittel in den Dreihalskolben eingeleitet:

- Einschalten der Wasserzufuhr des Rückflußkühlers
- Absperrhahn öffnen und langsam nach und nach das Lösungsmittel (etwa 100 ml) in den Kolben laufen lassen. Kleinen Säurerest zur Verhinderung eines eventuellen Lufteinbruchs über dem Hahn stehen lassen. Menge der zugegebenen Lösung notieren.

Der Heizpilz wird anschließend unter den Kolben geschoben und eine Temperatur von etwa 120°C eingestellt. Die Brennstoffauflösung erfolgt beim Sieden der Lösung in einem Zeitraum von etwa 6 bis 7 Stunden. Das Ende der Auflösung ist bei Verschwinden des anfangs reichlich vorhandenen Säureschaumes auf der Lösungsoberfläche gekennzeichnet.

6.2. Verdünnung der Brennstofflösungen

Apparaturen und Geräte

Zur Verdünnung der Brennstofflösungen wurden verwendet: eine Analysenwaage Type B5 C1000 der Fa. Mettler, mit einer Reproduzierbarkeit und Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg, zum Auswiegen

der Brennstofflösungen, ein fernbedienbarer Dosierapparat, Type Dosimat E 416, Fa. Metrohm, mit 5 ml-Motorkolbenbürette, Ansaugvorrichtung und Digitalanzeige mit einer Genauigkeit von 0,01 ml, zum Abpipettieren der konzentrierten Brennstofflösung, 100 ml-Meßzylinder mit 1 ml-Graduierung zum Ausmessen der Verdünnungslösung und Polyäthylenflaschen mit Schraubdeckel (50, 100 und 250 ml) zum Abwiegen und Aufbewahren der Lösungen.

Reagenzien

Als Verdünnungslösung wurde 8-molare Salpetersäure verwendet, die durch Verdünnung konzentrierter Säure (Merck) mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt wurde.

Arbeitsmethodik

Die konzentrierte Brennstofflösung wird aus dem Dreihalskolben mit Hilfe eines Trichters in ein tariertes 250 ml-Polyäthylenfläschchen überführt. Der Dreihalskolben wird zweimal mit ein wenig konzentrierter Salpetersäure nachgespült und diese zur Hauptlösung dazugegeben. Das Fläschchen wird dicht verschlossen und mit der Probenbezeichnung versehen. Die Menge der Brennstofflösung, M_L , wird auf der Analysenwaage auf das Milligramm genau ausgewogen. Damit und mit der bekannten aufgelösten Brennstoffmenge, M_P , wird die Konzentration der konzentrierten Brennstofflösung, C_k , berechnet:

$$C_k = \frac{10^3 \cdot M_P}{M_L} ; \quad C_k \left(\frac{\text{mg Brennstoff}}{\text{g Lösung}} \right) \quad (6.1.)$$

Zur Bestimmung der schweren Kerne und der Spaltprodukte und als Reserve werden 200 g verdünnte Brennstofflösung benötigt. Die Konzentration C_v (mg Brennstoff/g Lösung), die zur Bestimmung der schweren Kerne und des Neodyms erforderlich ist, wird über den ungefähr bekannten Abbrand berechnet. Als Richtwert wurde 0,25 mg Brennstoff/g Lösung pro Atomprozent Abbrand festgelegt. Somit kann der benötigte Gesamtgehalt an Brennstoff in der gesamten verdünnten Brennstofflösung, M_v (mg), berechnet werden. Aufgrund dieser Daten muß

die Menge der konzentrierten Lösung, die zur Herstellung von 200 g verdünnter Lösung benötigt und abpipettiert werden soll, bestimmt werden:

$$M_k = \frac{M_v}{C_k} = \frac{M_L \cdot C_v}{5 \cdot M_p} ; M_k \text{ (g konz.Lösung)} \quad (6.2.)$$

Die Abpipettierung der konzentrierten Lösung erfolgt mit einer Kolbenbürette mit Digitalanzeige in Volumeneinheiten. Die Menge der konzentrierten Lösung muß deshalb in Volumeneinheiten umgerechnet werden:

$$V_k = \frac{M_k}{\delta_k} = \frac{M_v}{\delta_k \cdot C_k} ; V_k \text{ (cm}^3 \text{ konz.Lösung)} \quad (6.3.)$$

δ_k ist die Dichte der 14-molaren Salpetersäure in g/cm^3 . Die Abpipettierung der konzentrierten Lösung erfolgt entsprechend den folgenden Schritten:

- Kolben der Bürette aus der Nullstellung heraus möglichst genau (auf $\pm 0,01$ ml) auf das berechnete Volumen, V_k , einstellen.
- Konzentrierte Lösung aus dem Fläschchen in die Kapillarenspitze (maximales Volumen etwa 0,3 ml) einsaugen; Anzeige geht auf Nullstellung zurück.
- Angesaugte konzentrierte Lösung von der Kapillarenspitze durch Betätigung des Kolbens bis zu einer Volumenanzeige $> V_k$ in ein sauberes, tariertes 250 ml-Polyäthylenfläschchen überführen. Damit ist sichergestellt, daß das ganze angesaugte Volumen quantitativ wieder ausgestoßen wird.
- Kolbenbürette auf Nullstellung zurückbringen.

Bei Volumina V_k , die nicht mehr in die Kapillarenspitze hineinpassen, müssen diese in mehreren Fraktionen abpipettiert werden. Die abpipettierte Lösung wird zur Kontrolle auf der Analysenwaage ausgewogen und das Nettogewicht, M'_k (g), bestimmt:

$$\begin{aligned} M(8M \text{ HNO}_3) + M'_k &= 200 \text{ g} \\ V_v &= \frac{M(8M \text{ HNO}_3)}{\delta_v} = \frac{200 - M'_k}{1,25} = 160 - \frac{M'_k}{1,25} \quad (6.4.) \end{aligned}$$

ρ_V ist die Dichte der 8-molaren Salpetersäure, $1,25 \text{ g/cm}^3$. Die berechnete Menge Verdünnungslösung (8-molare Salpetersäure), $V_V \text{ (cm}^3\text{)}$, wird mit Hilfe eines Meßzylinders zum aliquoten Teil der abpipettierten konzentrierten Lösung dazugegeben, das Fläschchen verschlossen und homogenisiert. Die verdünnte Lösung wird auf der Analysenwaage ausgewogen und das Nettogewicht, $M'_V \text{ (g)}$, bestimmt. Anschließend wird die Konzentration dieser verdünnten Lösung berechnet:

$$C_V = \frac{M_k \cdot C_k}{200} = \frac{M'_k \cdot C_k}{M'_V} ; \quad C_V \text{ (mg/g)} \quad (6.5.)$$

Die Genauigkeit der experimentellen Durchführung erhöht sich um einen Faktor 10 wenn die Auswaagen bis auf 0,1 mg bestimmt werden können. Der Zeitaufwand zur Herstellung einer verdünnten Lösung beträgt, einschließlich den Berechnungen, etwa eine Stunde.

6.3. Chemische Trennungen

6.3.1. Abtrennung von Uran und Plutonium zur Bestimmung der schweren Kerne

Apparaturen und Geräte

Zur Uranabtrennung wurden verwendet:

- eine Analysenwaage Type B5 C1000 der Fa.Mettler, zum Auswiegen der Brennstofflösungen,
- ein Flüssigkeitsmischgerät Type Rotamix de Luxe, zum Homogenisieren der Lösungen,
- 550 Watt-Kleinkochplatten und zylindrische Aluminiumblöcke mit Bohrungen für 5 ml-Reagenzgläser, zum Eindampfen der Lösungen,
- ein Kühl- und Lüftungsgehäuse für jede Kochplatte mit Aluminiumblock, aus Trovidur und Plexiglas, mit Anschluß an die allgemeine Entlüftung,
- eine Luftverteilungsanordnung zur Belüftung der einzudampfenden Lösungen, bestehend aus zwei Aquariumpumpen, Leitungen aus Siliconschlauch, Kapillarenspitzen aus Glas und einem Verteilergefäß mit Schlauchanschlüssen aus PVC,
- 12-15 cm lange Einmalpipetten, 5 mm Innendurchmesser,

- 25 ml-Bechergläser
- 5 ml-Reagenzgläser
- Austauschersäulen aus Duran-Glas, etwa 15 cm lang,

Alle Glasgeräte wurden vor Gebrauch mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, mit doppelt destilliertem Wasser gespült und in einem Trockenschrank getrocknet.

Reagenzien

- Anionenaustauscher Dowex 1x8, 200-400 mesh, der Fa.Serva Entwicklungslabor, Heidelberg,
- Salpetersäure p.a., Fa.Merck, einfach destilliert, davon 0,35- und 8-molare Lösungen,
- Hydroxylamin-Hydrochlorid p.a., Fa.Merck, davon 1-molare Lösung,
- Natriumnitrit p.a., Fa.Merck, davon 1-molare Lösung,
- doppelt destilliertes Wasser (in einer Quarzapparatur) zur Verdünnung der Reagenzien,
- Glaswolle der Fa.Roth,
- U-233-Indikatorlösung, hergestellt aus UO_2 , 98,30 % U-233, vom Isotope Sales Department Oak Ridge, USA,
- Pu-242-Indikatorlösung, hergestellt aus PuO_2 , 99,80 % Pu-242 ebenfalls vom Isotope Sales Department.

Arbeitsmethodik

Die Arbeitsmethodik ist in Form einer schematischen Beschreibung am Schluß des Abschnittes 6.3. dargelegt.

6.3.2. Abtrennung von Uran und Plutonium zur Bestimmung der stabilen Neodym-Isotope

Apparaturen und Geräte

Zur Abtrennung von Uran und Plutonium aus den Brennstofflösungen zum Zweck der Bestimmung stabiler Neodym-Isotope wurden einige der in Abschnitt 6.3.1. aufgeführten Apparaturen und Geräte verwendet.

Reagenzien

Salzsäure p.a., Fa.Merck, davon 6-molare Lösung.

Die restlichen benötigten Reagenzien, wie Anionenaustauscher, Glaswolle und Wasser sind in Abschnitt 6.3.1. beschrieben.

6.3.3. Trennung der Seltenen Erden

Apparaturen und Geräte

Es wurden die Apparaturen und Geräte wie in Abschnitt 6.3.1. beschrieben verwendet. Zusätzlich wurden verwendet:

- ein pH-Meter, Type E 396 B der Fa. Metrohm, mit Standard-elektrode und
- ein Magnetrührer, beide zur Einstellung des pH-Wertes der α -HIBS,
- ein Halbleiterzähler der Fa. Frieseke & Höpfner, Erlangen, Detektordurchmesser 5 mm, mit ladungsempfindlichem Vorverstärker FHT 640E, verbunden mit einem Ratemeter als Alpha-Beta-Monitor Type FHT 111A und einem Linienschreiber Type D 2 der Fa. Metrawatt.

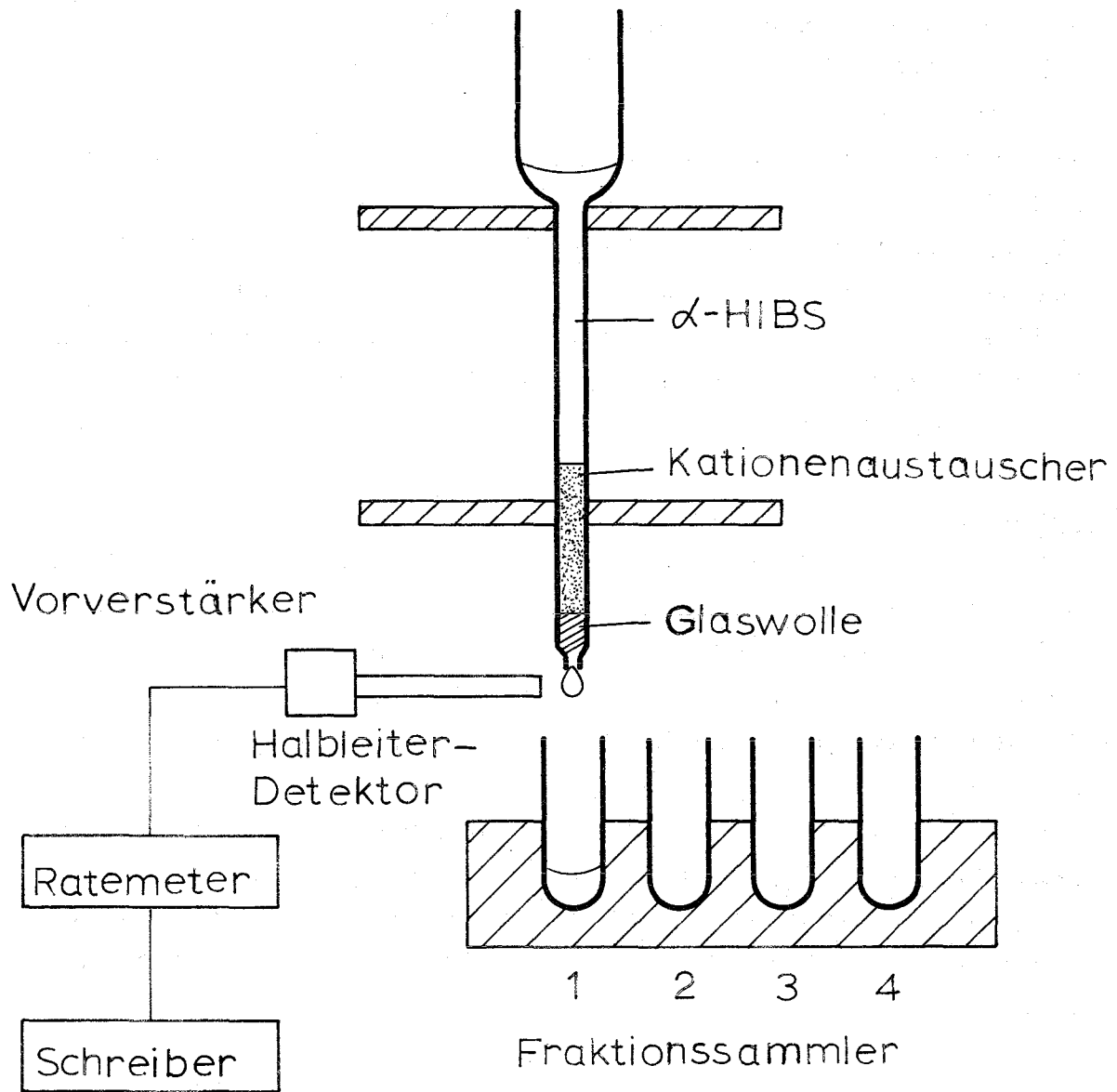
Reagenzien

- Kationenaustauscher Dowex 50x8, 200-400 mesh, der Fa. Serva Entwicklungslabor,
- Salzsäure p.a., Fa. Merck, davon 0,05- und 12-molare Lösungen,
- Salpetersäure p.a., Fa. Merck, einfach destilliert, davon 0,5-, 1- und 15-molare Lösungen,
- Ammoniaklösung p.a., Fa. Merck, davon eine 12-molare Lösung,
- α -Hydroxiisobuttersäure (α -HIBS) p.a., Fa. Serva Entwicklungslabor, davon eine 0,25-molare Lösung, die mit 6 %iger Ammoniaklösung auf pH 4,6 eingestellt wurde, als Elutionslösung.

Arbeitsmethodik

Die Arbeitsmethodik ist in Form einer schematischen Beschreibung am Schluß des Abschnittes 6.3. dargelegt. Die Anordnung der Geräte zur Trennung der Seltenen Erden ist in Abb. 6.2. ersichtlich.

Abb.6.2.- Anordnung der Geräte zur Trennung der Seltenen Erden.



Arbeitsmethodik zur Abtrennung von Uran und Plutonium zur Bestimmung der schweren Kerne

Reagenzien	Verhalten bzw. Zustand der Lösung	Bemerkungen
	Verdünnte Brennstofflösung, U:Pu etwa 100:1, Aliquot von ca. 0,5 g	Brennstofflösung auf der Analysenwaage in tariertem Reagenzglas bis auf 0,1 mg genau einwiegen
8M HNO ₃	U(VI), Pu(IV), Pu(VI) in 8M HNO ₃ -Lösung	Herstellung der Lösungsmischung Indikator- und Brennstofflösung, je nach annähernd bekanntem U/Pu-Verhältnis. Die Menge U+Pu und das Verhältnis U/Pu sollen dem der Probe entsprechen. Indikatorlösungen und -mischung auf der Analysenwaage auswiegen.
Indikatormischung U-233 + Pu-242 als Nitratlösung	Mischung Probe	
0,3 ml 1M NH ₂ OH.HCl	Pu(III), Pu(IV), U(IV)	Reduktion bei 80°C, nachher abkühlen lassen.
0,7 ml 1M NaNO ₂	Pu(IV), U(VI) in 8M HNO ₃ -Lösung	Oxidation bei Raumtemperatur. Isotopenmischung in der 1-molaren Lösung mit einer Homogenität ≥ 99,9%
Antionenaustauschersäule ca. 3x0,3cm lang, 0,25 g Dowex 1x8, benetzt mit 8M HNO ₃ in Glassäule füllen, mit 1 ml 8M HNO ₃ nachwaschen.	Adsorption der Nitratkomplexe von Pu(IV) und U(VI) und anderer Kationen gleicher Oxidationsstufe	Anionenaustausch zur Uranabtrennung

Reagenzien	Verhalten bzw. Zustand der Lösung	Bemerkungen
		Spaltprodukte in anderen Oxidationsstufen, Americium und Curium werden ausgewaschen.
	Pu(IV), U(VI) und Spaltprodukte in gleichen Oxidationsstufen sind auf dem Harz adsorbiert	
4,5-5 ml 8M HNO ₃		Nachwaschen mit 8M HNO ₃
		Überschüssige U(VI)-Lösung mit Spaltprodukten wird verworfen.
3 ml 0,35 M HNO ₃		Elution
	Pu(IV) und U(VI) im Verhältnis 1:1 im Eluat, in 0,35 M HNO ₃ -Lösung, Vol. ca. 3 ml	
		Je 50 µl werden auf ein Schälchen aus VA-Stahl aufgetragen, eingedampft, geglüht und in dieser Form für die Alpha-Spektrometrie verwendet (siehe Abschnitt 4.3.4)
Trocknen bei 80 - 100°C	Pu(NO ₃) ₄ + UO ₂ (NO ₃) ₂	Vorsichtige Trocknung im Reagenzglas im geheizten Aluminiumblock. Dauer ca.8 Stunden

Zeitaufwand für die Abtrennung: ca.4 Stunden

Arbeitsmethodik zur Trennung der Seltenen Erden

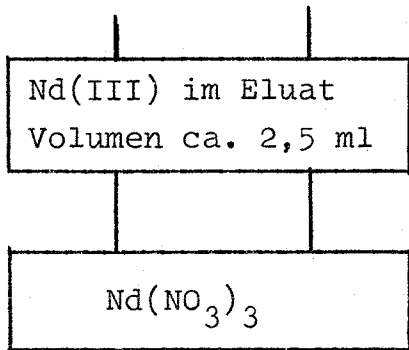
Reagenzien	Verhalten bzw. Zustand der Probe	Bemerkungen
	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> Verdünnte Brennstofflösung U:Pu etwa 100:1 Aliquot von ca.4 g </div> <p style="text-align: center;">Mischung Probe</p>	Brennstofflösung auf der Analysenwaage in tariertem Reagenzglas auf 0,1 mg genau einwiegen, ebenfalls Nd-150-Indikatorlösung Eindampfen bis getrocknet
Aufnahme in 6-10 Tropfen 10M HCl Anionenaustauscher: ca. 3,2 x 0,5 cm lang, 0,5 g Dowex 1x8, benetzt mit 10M HCl in Glassäule füllen, mit ca.1ml 10 M HCl nachwaschen. Geringere Normalität der Säure bewirkt keine gute Fixierung des Pu.	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Adsorption der Chlorokomplexe von U(VI) und Pu(IV), sowie einiger Spaltproduktkomplexe, die in den gleichen Oxidationsstufen vorliegen, und Seltene Erden in der 3.Oxidationsstufe </div>	Abtrennung von Pu und U durch Anionenaustausch. Pu und U werden vom Harz festgehalten, Seltene Erden werden eluiert.
4 ml 10M HCl	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Seltene Erden (III), Am(III) und Cm(III) im Eluat. </div>	Elution der Elemente in der 3.Oxidationsstufe
Zu einer der 6 Parallelproben Am-241-Indikator zur Kontrolle des Verschwindens der Am-241-Aktivität bei der Nd-Trennung von den anderen Seltenen Erden zugeben.	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Nd³⁺-, Am³⁺-, Cm³⁺- und Ionen anderer Seltenen Erden in 10M HCl </div>	

Reagenzien	Verhalten bzw. Zustand der Probe	Bemerkungen
Trocknen bei 80-90°C	Nd ³⁺ -, Am ³⁺ -, Cm ³⁺ - und Ionen anderer Seltene Erden in 10 M HCl	Trocknung erfolgt vorsichtig im Reagenz- glas in einem geheizten Aluminium- block.
4 Tropfen (100 µl) 0,05 M HCl		Aufnahme des trockene- nen Rückstandes
Kationenaustauscher: ca. 6,5 x 0,3 cm lang, ca. 0,5 g Dowex 50x8, benetzt mit 12 M HCl in Glassäule füllen.	Alle Seltene Erden werden auf dem Harz in dreiwertiger Oxidationsstufe adsorbiert	Trennung der Seltene Erden: Die Aufnahme der Lösung erfolgt in 3 Schritten:
Waschen mit: a) 3 ml 12 M HCl b) 3 ml H ₂ O bis pH ≈ 5 c) 1 ml 12 M NH ₄ OH d) 1 ml H ₂ O bis pH ≈ 6 e) 2 ml 0,25 M α-HIBS, pH 4,6		a) 200 µl 0,05 M HCl in 2 Fraktionen: 2 Tropfen, dann 5 Tropfen auf die Säule einsickern lassen. b) Analysenlösung auf die Säule geben c) Reagenzglas mit 5 Tropfen 0,05 M HCl waschen, Wasch- lösung auf die Säule geben d) 200 µl 0,05 M HCl in 2 Fraktionen (2 Tropfen + 5 Tropfen) in die Säule einsickern lassen e) Mit entsalztem Wasser (1 + 1 + 5 Tropfen) nach- waschen f) Elution der Seltene Erden mit 3,5 - 5 ml 0,25 M α-HIBS
		Die Konzentration der α-HIBS muß sehr genau 0,25 M sein, da Ab- weichungen die Elutionsgeschwindig- keit stark beein- trächtigen. Die Elu- tion erfolgt mit einer Menge α-HIBS bis 2 ml nach Verschwinden der Am-241-Aktivität (Mes- sung mit einem Halb- leiterdetektor)

Reagenzien	Verhalten bzw. Zustand der Probe	Bemerkungen
	<p>Alle Seltenen Erden sind auf dem Harz in dreiwertiger Oxidationsstufe adsorbiert</p>	<p>Erste Fraktion: (1,5ml): Gd, Eu, Sm und Cm werden eluiert, Fraktion kann verworfen werden.</p>
	<p>3.Fraktion (0,5 ml) Neodym als Nd(III) in α-HIBS-Lösung</p>	<p>Zweite Fraktion (0,6ml): Pu und Am werden eluiert. Diese Fraktion wird zur massenspektrometrischen Am-Bestimmung verwendet.</p>
<p>70 μl (3 Tropfen) 15 M HNO_3 + 1ml H_2O</p>	<p>3.Fraktion (0,5 ml) Neodym als Nd(III) in α-HIBS-Lösung</p>	<p>Restliche Analysenlösung: 4.Fraktion: Pr, Ce und La. Diese Fraktion wird ebenfalls verworfen.</p>
<p>Kationenaustauscher: ca. 6,5 x 0,5 cm lang, ca. 0,5 Dowex 50x8, benetzt mit 12 M HCl in Glassäule füllen, waschen mit 1 ml 1 M HNO_3</p>	<p>Verdünnte 3.Fraktion auf die Säule geben Nd(III) wird am Harz adsorbiert</p>	<p>Verdünnung zur nachfolgenden Trennung der α-HIBS</p>
<p>4 ml 0,5 M HNO_3</p>	<p>Verdünnte 3.Fraktion auf die Säule geben Nd(III) wird am Harz adsorbiert</p>	<p>Adsorption des Nd und Abtrennung der α-HIBS</p>
	<p>Verdünnte 3.Fraktion auf die Säule geben Nd(III) wird am Harz adsorbiert</p>	<p>Elution der α-HIBS</p>
	<p>Verdünnte 3.Fraktion auf die Säule geben Nd(III) wird am Harz adsorbiert</p>	<p>α-HIBS in salpetersaurer Lösung wird verworfen.</p>
<p>2,5 ml 6 M HNO_3</p>	<p>Verdünnte 3.Fraktion auf die Säule geben Nd(III) wird am Harz adsorbiert</p>	<p>Elution des Nd(III) als Nitratlösung</p>

Reagenzien	Verhalten bzw. Zustand der Probe	Bemerkungen
------------	-------------------------------------	-------------

Trocknen bei 80-90°C



Trocknung erfolgt vorsichtig in einem Reagenzglas in einem geheizten Aluminiumblock (Dauer ca. 7 Stunden).

Zeitaufwand: Die Dauer der Abtrennung und Isolierung des Neodyms bei 6 parallel durchgeführten Proben beträgt ca. 72 Stunden, mit einem personellen Zeitaufwand von ca. 22 Stunden.

6.4. Vorbereitungen für die Meßverfahren

Soweit die Vorbereitungen für die Meßverfahren nicht schon im experimentellen Teil erwähnt wurden, soll hier näher auf einige Details eingegangen werden.

6.4.1. Alphaspektrometrische Messungen

6.4.1.1. Geräte zur Vorbereitung der Meßproben

Zur Vorbereitung der Meßproben für alphaspektrometrische Messungen und zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität wurden folgende Geräte verwendet:

- Scheibchen aus V2A-Edelstahl, 2.5 cm Durchmesser, zur Herstellung der Meßproben,
- automatische Pipetten der Fa.Eppendorf, Marburg, in den Größen 10, 20, 50, 100, 200, 500 und 1000 μ l, zum Auftragen der Probenlösungen,
- ein Heizgerät, zum Eindampfen der aufgetragenen Lösung,
- ein Spiegelbrenner, zum Glühen der Edelstahl-Scheibchen und
- Pinzetten aus Edelstahl.

6.4.1.2. Apparatur und Standardpräparate zur Messung der Gesamt-Alphaaktivität

Zur Messung der Gesamt-Alphaaktivität wurde ein Meßplatz der Fa.Frieseke & Hoepfner verwendet, bestehend aus:

- einem automatischen Probenwechsler Type FHT 770A
- einem Methan-Durchflußzählrohr Type FHT 650B mit 2000 Volt Betriebsspannung,
- zwei Zählapparaturen Type FHT 120A zur Registrierung der Impulse und der Zeit,
- einem Hochspannungsgerät Type FHT 101A, mit Netzgerät und
- einem Verteilerkasten für den Digitaldrucker, Type FHT 803B sowie
- einem Digitaldrucker Type D11-E der Fa.Kienzle.

Zur Spülung des Durchfluß-Zählrohres wurde Helium verwendet. Standardpräparate: Am-241, bezogen von der IAEA, Wien, mit einer bekannten Aktivität, zur Eichung und Kontrolle des Alpha-Meßplatzes.

6.4.1.3. Apparatur und Standardpräparate für die Alpha-Spektrometrie

Für die Alpha-Spektrometrie wurden Apparaturen amerikanischer Herkunft, hauptsächlich Geräte der Fa.Ortec, Oak Ridge, USA, verwendet:

- eine Vakuumkammer aus Edelstahl, Modell 83, Type E 04,
- ein Si(Li)-Halbleiterdetektor, goldbeschichtet, mit 50 Volt Betriebsspannung mit Vorverstärker "Low Noise Amplifier" Modell 103,
- ein Vakuum-Meßkopf, Type DV-3M und entsprechendes Anzeigergerät, Modell EGV-3, der Fa.Hastings, Hampton, Va., USA,
- eine Vakuumpumpe (ölgedichtete Verdrängerpumpe) Type DK 6 der Fa.Leybold-Heraeus,
- ein 400-Kanal-Impulshöhenanalysator, Modell 34-12B der Fa.Ridl, Division of Nuclear Chicago Instruments, Chicago, USA,
- ein Pulsgenerator "Low Noise Amplifier", Modell 203, zur Eichung des Alpha-Spektrometers und
- ein Drucker, Type D 44-GA der Fa.Kienzle.

Plutonium-Standardpräparate für die Alpha-Spektrometrie, Pu-239 + Pu-240 mit 72,3 % Pu-239 + Pu-240, 27,7 % Pu-238 + Am-241, Genauigkeit 0,4 %, hergestellt im Institut für Transurane, Karlsruhe, geprüft vom Bureau des Mesures Nucléaires in Geel, Belgien.

6.4.1.4. Bestimmung der für die massenspektrometrische Bestimmung der schweren Kerne benötigten Mengen der Probenlösungen

Zur Bestimmung der auf die Meßbänder des Massenspektrometers aufzutragenden Probenlösungsmengen, V_m , zur Bestimmung der schweren Kerne ist eine Messung der Gesamt-Alpha-Zählrate der verdünnten Probenlösungen notwendig.

Die gemessene Impulsrate, I (Ipm), ist vom Verhältnis der Menge des Pu-239 zu der des Pu-240 abhängig. Für die verarbeiteten Brennstoffproben beträgt $N(49)/N(40)$ in etwa 10:1. Entsprechend diesem Richtwert wurde eine mittlere spezifische Alpha-Aktivität dieser beiden Nuklide von $1,7 \cdot 10^5$ Ipm/ μ g

Brennstoff berechnet. Der gemessene prozentuale Alpha-Aktivitätsanteil des Pu-239 + Pu-240 nach der Uranabtrennung, $A'_\alpha(49+40)$, wurde auf die mittlere spezifische Alpha-Aktivität bezogen. Aufgrund früherer Versuche zur massenspektrometrischen Bestimmung schwerer Kerne hatte sich ergeben, daß eine dafür optimale Konzentration von etwa 10 ng Pu-239 pro μ l Probenlösung benötigt wird. Mit dieser Erkenntnis und unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Lösungsmenge nach der Uranabtrennung (3 ml Elutionslösung) zu der benötigten für die Gesamt-Alpha-Zählung, V_α (zumeist 50 μ l), wurde die Menge der Probenlösungen, V_m (μ l), über die Gleichung (6.6.) bestimmt:

$$V_m = I \cdot \frac{3000}{V_\alpha \cdot 10^{-2}} \cdot \frac{A'_\alpha(49+40)}{1,7 \cdot 10^5} \quad (6.6.)$$

6.4.1.5. Korrektur der gemessenen Impulsraten

Die Korrektur der gemessenen Impulsraten wird mit Hilfe einer schematischen Darstellung eines Alpha-Spektrums in Abb. 6.3. verdeutlicht. Im Rahmen der beschriebenen Analysen wurden keine Spektren ausgeschrieben, sondern die Impulsraten für jeden Kanal über einen Drucker auf Papierstreifen registriert. Diese wurden für die numerische Auswertung verwendet.

Korrektur der Peaks:

$$A \text{ (Pu-239 + Pu-240): } I_A = \sum I_a + (\sum I_T - \sum I_{a''}) - \sum I_{a'}$$

$$B \text{ (Pu-238 + Am-241): } I_B = (\sum I_b - \sum I_a) + (\sum I_T - \sum I_{b''}) - \sum I_{b'} + \sum I_{a'} - (\sum I_T - \sum I_{a'})$$

$$C \text{ (Cm-243 + Cm-244): } I_C = (\sum I_c - \sum I_b) + (\sum I_T - \sum I_{c''}) - \sum I_{c'} + \sum I_{b'} - (\sum I_T - \sum I_{b''})$$

$$D \text{ (Cm-242): } I_D = (\sum I_T - \sum I_c) + \sum I_{c'} - (\sum I_T - \sum I_{c''})$$

Die Summenzeichen stehen für die Summen der Impulsraten der einzelnen Kanäle beginnend bei Kanal Null bis zu den in Abb. 6.3. mit a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'' und T bezeichneten Kanälen.

Tabelle 6.1.: Zusammenstellung der Alpha-Energien und der spezifischen Aktivitäten einiger schwerer Kerne

Nuklid (z)	Halb- werts- zeit (117) (Jahre)	Alpha- Energien (MeV)	Verzwei- gungsver- hältnis (%)	spezifische α -Aktivität ($\frac{\text{Zerfälle}}{\text{min.}/\mu\text{g}}$)	Verhältnis der spez. Aktivitäten $R_{\alpha}(49/z)$
Pu-238	86,4	5,491	71,1	$3,86 \cdot 10^7$	0,003548
		5,448	28,7		
		5,352	0,13		
Pu-239	$2,44 \cdot 10^4$	5,147	72,5	$1,361 \cdot 10^5$	1,0
		5,134	16,8		
		5,096	10,7		
Pu-240	6600	5,159	75,5	$5,03 \cdot 10^5$	0,27057
		5,115	24,4		
		5,014	0,1		
Pu-241	14,0	4,89	0,004	$9,44 \cdot 10^5$	0,14417
Pu-242	$3,8 \cdot 10^5$	4,898	76	$8,64 \cdot 10^3$	15,752
		4,854	24		
Am-241	433	5,541	0,4	$7,59 \cdot 10^6$	0,017822
		5,508	0,25		
		5,482	85		
		5,439	12,7		
		5,386	1,65		
Am-243	7950	5,267	87	$3,53 \cdot 10^5$	0,38555
		5,224	11,5		
		5,169	1,1		
Cm-242	0,446	6,110	73,5	$7,30 \cdot 10^9$	0,00001845
		6,06	26,5		
Cm-243	32	6,061	1,0	$1,01 \cdot 10^8$	0,0013475
		6,054	5,0		
		6,05	0,9		
		5,987	6,0		
		5,780	73		
		5,736	11,5		
		5,680	1,6		
Cm-244	18,11	5,801	76,7	$1,83 \cdot 10^8$	0,0007301
		5,759	23,3		

Tabelle 6.2.: Gemessene prozentuale Anteile der Alpha-Aktivitäten in den Brennstoffproben

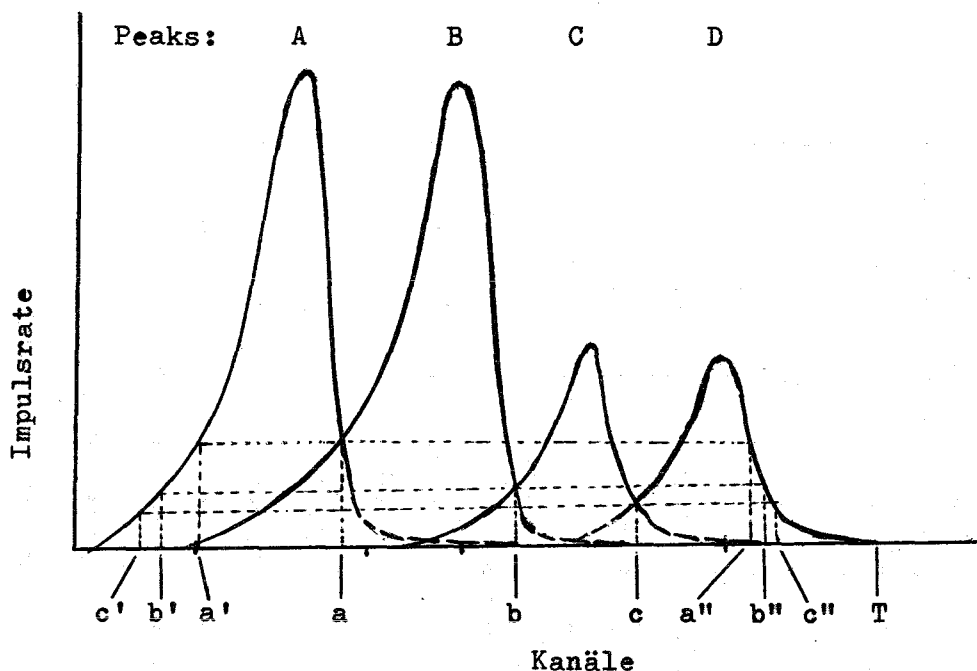
Aktivitäts- anteile in %	Brennstoffproben						Mittlerer 1 σ -Fehler (%)
	A-1	A-2	D-6	D-7	E-8	F-9	
A _α (49+40)	94,27	94,37	79,71	80,36	74,97	76,70	0,58
A _α (48+51)	5,73	5,63	14,47	14,19	21,22	23,0	1,17
A' _α (49+40)	97,03	97,12	95,09	95,11	95,10	96,47	0,35
A' _α (48)	2,97	2,88	4,91	4,89	4,90	3,53	1,53
A _α (62)	0	0	5,78	5,45	3,81	0,3	1,26
R(40/49)	0,09124	0,09106	0,1117	0,1118	0,11438	0,10823	0,17
A _α (48)	2,88	2,80	4,12	4,13	3,86	2,81	1,67
A _α (49)	70,57	70,68	56,41	56,85	37,74	54,85	0,58
A _α (40)	23,70	23,69	23,34	23,51	35,56	21,85	2,7
A _α (51)	2,84	2,83	10,35	10,06	9,37	20,19	2,3

Anmerkung: A_α = Alpha-Aktivitätsanteile vor der Uranabtrennung (%)

A'_α = Alpha-Aktivitätsanteile nach der Uranabtrennung (%)

R = Massenspektrometrisch gemessenes Isotopenverhältnis

Abb.6.3.: Schematische Darstellung eines Alpha-Spektrums zur Korrektur der Impulsraten



6.4.2. Massenspektrometrische Messungen

6.4.2.1. Geräte zur Vorbereitung der Meßproben

Zur Vorbereitung der Meßproben für die Massenspektrometrie wurden folgende Geräte verwendet:

- ein Rotamix-Schüttelgerät für Reagenzgläser, zum Auflösen der eingedampften Probenrückstände,
- konische Reagenzgläschen, etwa 1 ml Inhalt, mit Deckel, die vor Gebrauch in konzentrierter Salzsäure gewaschen und mit doppelt destilliertem Wasser gespült werden,
- 10 μ l-Mikropipetten mit gebogener Spitze, zum Auftragen der Probenlösungen auf die Meßbänder,
- ein Auftropf-Gerät, bestehend aus einer beweglichen Meßband-trägerhalterung, einer beweglichen Mikrometerpipette und einem 6 A-Heizgerät, und Rhenium-Bänder, worauf die Probenlösungen aufgebracht werden.

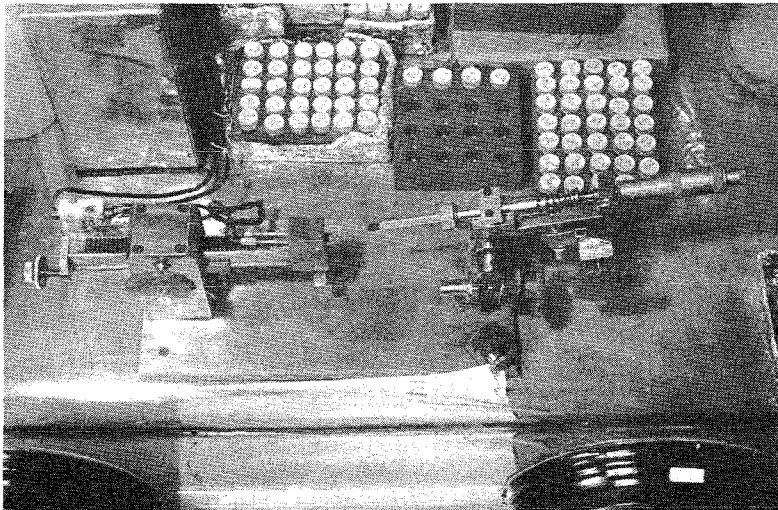
6.4.2.2. Aufnahme der eingedampften Probenlösungen

In einem Handschuhkasten werden je Probe 2 Tropfen 1-molare Salpetersäure zugegeben, damit sich der Rückstand auflöst. Die Auflösung wird mit Hilfe eines Schüttelgerätes für Reagenzgläser beschleunigt. Die Lösung muß danach ganz transparent sein. Sie wird anschließend mit einer Kapillarpipette in ein 1 ml-Gläschen mit konischem Boden überführt und dieses verschlossen.

6.4.2.3. Auftragen der Probenlösungen auf Meßbänder

Das Auftragen der Probenlösungen auf Meßbänder zur massenspektrometrischen Bestimmung erfolgte in einem speziell dafür vorgesehenen Handschuhkasten. In Abbildung 6.4. ist das Auftropfgerät dargestellt:

Abb. 6.4.: Gerät zum Auftragen der Probenlösungen auf Meßbänder für die massenspektrometrische Bestimmung



Die Meßbänder (siehe Abb.6.5.) bestehen aus Rhenium, sind etwa 1 mm breit, 10 mm lang und 0,03 - 0,04 mm dick und über Tantaldrähte an den Monel-Kontakten des Bandträgers punktiert geschweißt (Lichtbogenpunktierung). Sie wurden vor Gebrauch 10 - 15 Minuten lang bei etwa 2000°C ausgeheizt um bei den Messungen störende Verunreinigungen zu eliminieren.

Die einzelnen Arbeitsschritte zum Auftragen einer Probenlösung werden wie folgt dargelegt:

- 10 µl-Mikropipette in der Mikrometer-Pipettenhalterung befestigen,

- Ionisierungsband-Träger in die Bandträgerhalterung einspannen,
- 10 μ l Lösung aufnehmen und vorsichtig auf die Mitte des Rhenium-Bandes auftropfen (jeder Tropfen etwa 0,5 μ l),
- Heizstrom für das Rhenium-Band einschalten (1,8 - 2 A) bis der Tropfen eingedampft ist.
- Die beiden letzten Schritte werden so lange wiederholt bis insgesamt 20 μ l in kleinen Tropfen auf das Band aufgetragen sind.
- Ionisierungs- und Verdampfungsband-Träger (letzterer ist ein Träger mit einem sauberen Rhenium-Band) werden mit Senkschrauben in der Wechseleinheit (siehe Abb.6.6.) befestigt.

6.4.2.4. Kurze Beschreibung des Massenspektrometers

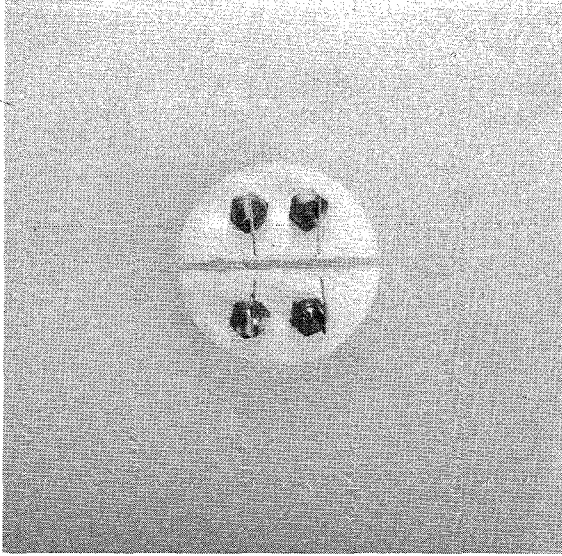
Die verwendete Apparatur ist ein einfach fokussierendes Massenspektrometer Modell CH 5 der Fa. Varian MAT GmbH, Bremen, Infolge der großen Anzahl einzelner Einschübe und verschiedener Geräte, die zum Teil als Zubehör die gesamte Apparatur darstellen, sei hier auf die Abbildungen 4.3. und 6.7. sowie auf einschlägige Unterlagen dieser Apparatur hingewiesen.

6.4.2.5. Einschleusen der Wechseleinheit, Vorbereitung und Durchführung der Messung

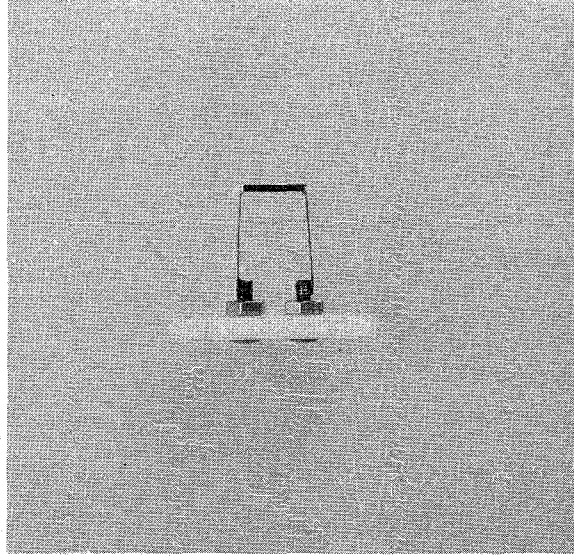
Das Einschleusen der Wechseleinheit mit den Meßbändern in den Ionisierungsraum des Massenspektrometers sowie die Vorbereitungen und Durchführung der Messungen wurden gemäß der entsprechenden Bedienungsanleitung, die hier aus Platzgründen nicht wiedergegeben werden kann, ausgeführt.

Der Heizstrom für das Ionisierungsband wurde langsam auf den Höchstwert, 6 A für die schweren Kerne, 3 A für die Neodym-Isotope, eingestellt. Für das Verdampferband waren die entsprechenden Werte 2 bzw. 3,3 A. Die Hochspannung des SEV war auf 1,7 kV eingestellt.

Abb.6.5.: Anordnung der Meßbänder auf den Bandträgern

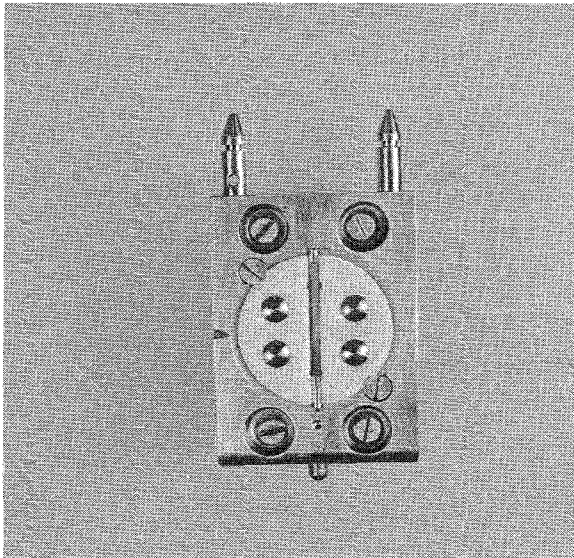


a) Anordnung von oben gesehen

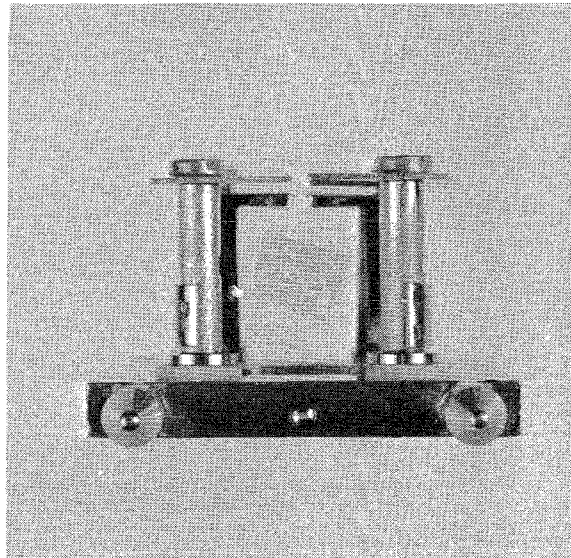


b) Anordnung von der Seite gesehen

Abb.6.6.: Anordnung der Bandträger in der Wechseleinheit



a) Anordnung von oben gesehen



b) Anordnung von der Seite gesehen

Abb. 6.7.- Aufbau des Massenspektrometers.



Tabelle 6.3.: Massenspektrometrisch gemessene Isotopenverhältnisse für Uran und Plutonium in den Brennstoffproben

Gemittelte Isotopenverhältnisse	Brennstoffproben						Mittlerer σ -Fehler (%)
	A-1	A-2	D-6	D-7	E-8	F-9	
Uran-Bestimmung							
R_p (24/28)	n.g.	0,1328	n.g.	0,00958	0,00782	0,00775	0,91
R_p (25/28)	15,5491	15,6855	1,5231	1,5297	1,5192	1,54225	0,18
R_p (26/28)	0,06644	0,07016	0,01261	0,01203	0,01629	0,01047	0,42
R_m (28/23)	0,13938	0,12637	0,6148	0,6019	0,6405	0,6754	1,30
R_m (25/23)	2,10764	1,91203	0,9300	0,9209	0,9603	1,0558	1,07
R_i (28/23)	0,000437	0,000437	0,0022	0,0022	0,00437	0,00437	2,8
Plutonium-Bestimmung							
R_p (40/49)	0,09124	0,09106	0,11085	0,11033	0,11438	0,10823	0,17
R_p (41/49)	0,00697	0,00695	0,01028	0,01027	0,01101	0,00968	0,48
R_p (42/49)	0,00044	0,000435	0,00080	0,00075	0,000965	0,00074	1,47
R_m (49/42)	0,99291	0,54787	1,5210	1,5099	0,84208	0,91036	1,42
R_i (49/42)	0,000381	0,000381	0,000381	0,000381	0,000381	0,000381	2,0

Anmerkung: n.g. = nicht gemessen

R_p = Isotopenverhältnis in der verdünnten Brennstofflösung (Probenlösung)

R_m = Isotopenverhältnis in der Mischung Proben- und Indikatorlösung

R_i = Isotopenverhältnis in der Indikatorlösung

Tabelle 6.4.: Konzentration von U-233, Pu-242 und Nd-150 in den Indikatorlösungen

Brennstoff- probe	Indikatorkonzentration		
	$N_i(23)$ $\cdot 10^{17}$	$N_i(42)$ $\cdot 10^{17}$	$N_i(0)$ $\cdot 10^{14}$
	$\frac{\text{Atome}}{\text{g Lösung}}$	$\frac{\text{Atome}}{\text{g Lösung}}$	$\frac{\text{Atome}}{\text{g Lösung}}$
A - 1	0,25790	0,28397	27,3294
A - 2	0,25790	0,28397	27,3294
D - 6	4,9446	0,28478	26,46
D - 7	4,9446	0,28478	26,46
E - 8	0,25790	0,28397	27,3294
F - 9	0,25790	0,28397	27,3294

Anmerkung: N_i = Konzentration eines Indikatornuklids in der Indikatorlösung

Tabelle 6.5.: Konzentration von U-235, Pu-239 und der Summe aller schweren Kerne in den Brennstofflösungen

Brennstoff- probe	U-235		Pu-239		Summe aller schweren Kerne	
	$N_p(25)$ $\cdot 10^{17}$	$\sigma(N_p)$	$N_p(49)$ $\cdot 10^{17}$	$\sigma(N_p)$	$\sum N_p(z)$ $\cdot 10^{17}$	$\sigma(N_p)$
	$\frac{\text{Atome}}{\text{g Lösung}}$	(%)	$\frac{\text{Atome}}{\text{g Lösung}}$	(%)	$\frac{\text{Atome}}{\text{g Lösung}}$	(%)
A - 1	4,3142	0,55	1,0198	1,03	5,730	1,0
A - 2	4,1689	0,55	0,9813	1,03	5,532	1,4
D - 6	2,4811	0,13	1,2882	0,12	5,588	0,2
D - 7	2,6012	0,5	1,3535	0,35	5,846	0,6
E - 8	2,5612	0,02	1,2947	0,42	5,742	0,2
F - 9	9,7645	0,5	4,9123	0,19	21,641	0,5

Anmerkung: N_p = Konzentration eines Nuklids in der Probenlösung

$\sum N_p$ = Konzentration aller schweren Kerne in der Probenlösung

1σ = 1σ -Fehler

Tabelle 6.6.: Massenspektrometrisch gemessene Isotopenverhältnisse für Neodym in den Brennstoffproben

Gemittelte unkorri- gierte Isotopen- verhält- nisse	B r e n n s t o f f p r o b e n										Mittlerer 1 σ - Fehler (%)
	A-1	A-2	A-4	B-2	C-3	A-5	D-6	D-7	E-8	F-9	
$R_p(2/8)$	0,0460	0,00406	0,0369	0,0138	0,1684	0,0656	0,00835	0,00965	0,005	0,00884	4,03
$R_p(3/8)$	3,3387	3,2411	3,2291	3,2407	3,2245	2,3279	2,9938	3,0211	3,1001	3,0653	0,87
$R_p(4/8)$	2,7140	2,6340	2,7168	2,7314	2,7444	2,1116	1,9145	1,9083	2,2969	2,4139	0,32
$R_p(5/8)$	2,1759	2,1740	2,1406	2,1512	2,1136	1,8409	2,0352	2,0389	2,0950	2,0892	0,29
$R_p(6/8)$	1,7126	1,6475	1,6858	1,6905	1,7141	1,6477	1,6196	1,6239	1,6688	1,6566	0,26
$R_p(0/8)$	0,4607	0,4740	0,4622	0,4612	0,4788	0,5868	0,4894	0,4953	0,4925	0,4996	0,32
$R_m(2/8)$	0,0434	0,0260	0,0400	0,0386	0,4833	0,0301	0,0684	0,0709	0,006	0,030	3,03
$R_m(0/8)$	1,8899	1,6998	1,5274	1,3760	1,5471	0,6603	2,4968	3,1249	1,5701	1,5616	1,70
$R_i(8/0)$	0,01191	0,01191	0,01191	0,01191	0,01191	0,01191	0,0117	0,0117	0,01191	0,01191	1,0

Anmerkung: R_p = Isotopenverhältnis in der Probenlösung
 R_m = Isotopenverhältnis in der Mischung der Proben- und Indikatorlösung
 R_i = Isotopenverhältnis in der Indikatorlösung

Tabelle 6.7.: Häufigkeiten der stabilen Neodym-Isotope in der Natur (118)

Nuklid	Häufigkeit (%)
Nd-142	27,13
Nd-143	12,20
Nd-144	23,87
Nd-145	8,29
Nd-146	17,18
Nd-148	5,72
Nd-150	5,60

Tabelle 6.8.: Konzentration von Nd-148 in den Brennstofflösungen

Brennstoffprobe	$N'_p(8)$ $\cdot 10^{14}$ $\frac{\text{Atome}}{\text{g Lösung}}$	$\sigma(N'_p)$ (%)
A-1	0,8229	0,18
A-2	0,9295	0,01
A-4	0,7618	0,07
B-2	0,9200	0,12
C-3	0,8829	1,62
A-5	1,0850	10,9
D-6	1,1319	0,18
D-7	0,8564	0,20
E-8	1,4911	0,49
F-9	0,9793	0,47

Anmerkung: $N'_p(8)$ = über Nd-142 korrigierte Anzahl Nd-148-Atome

$\sigma(N'_p)$ = 1 σ -Fehler

Tabelle 6.9.: Vergleich theoretischer und experimenteller Mengen stabiler Neodym-Isotope

Probe	Nd-143		Nd-145		Nd-146		Nd-150	
	theor. $\times 10^{18}$	exp. $\times 10^{18}$	theor. $\times 10^{17}$	exp. $\times 10^{17}$	theor. $\times 10^{17}$	exp. $\times 10^{17}$	theor. $\times 10^{17}$	exp. $\times 10^{17}$
A-1 ▲	1,029 +3,2	1,062	6,826 +1,5	6,930	5,373 +0,4	5,395	1,423 +1,7	1,447
A-2 ▲	1,101 +0,8	1,110	7,298 +2,1	7,450	5,752 +1,0	5,810	1,551 +4,5	1,622
A-4 ▲	0,939 +1,5	0,954	6,231 +1,3	6,315	4,917 +0,1	4,925	1,349 +0,1	1,350
B-2 ▲	1,154 +1,4	1,171	7,670 +1,3	7,770	6,041 +0,9	6,095	1,645 +0,6	1,655
C-3 ▲	1,062 +3,7	1,101	7,131 +1,0	7,205	5,628 +0,2	5,638	1,548 +0,5	1,556
A-5 ▲	0,0245 +0,4	0,0244	0,191 +1,2	0,193	0,152 +14	0,173	0,0668 -8,0	0,0614
D-6 ▲	1,329 -0,7	1,320	8,912 +0,3	8,935	7,129 -0,3	7,105	2,202 -1,1	2,179
D-7 ▲	0,977 -0,1	0,9755	6,538 +0,8	6,590	5,227 +0,4	5,251	1,575 +1,4	1,598
E-8 ▲	1,778 +0,3	1,785	11,87 +1,7	12,08	9,441 +0,8	9,520	2,668 +6,6	2,844
F-9 ▲	0,3066 -0,4	0,3055	2,050 +1,4	2,079	1,624 -1,0	1,640	0,461 +7,0	0,494

Anmerkung:
theor.= Erwartungswert der Spaltproduktkonzentration im Brennstoff aufgrund der Berechnung, in Atome/g Brennstoff.

exp.= experimentell gefundene Menge der Spaltproduktkonzentration, in Atome/g Brennstoff

▲ = Differenz zwischen der experimentell gefundenen Menge und dem Erwartungswert, bezogen auf den letzteren, in %.

6.4.3. Gamma-spektrometrische Messungen

6.4.3.1. Geräte zur Vorbereitung der Meßproben

Zur Vorbereitung der Meßproben für die Gamma-Spektrometrie wurden nachstehend aufgeführte Geräte verwendet:

- eine Analysenwaage, Type H16 der Fa.Mettler,
- automatische Pipetten der Fa.Eppendorf, Marburg, in den Größen 10, 20, 50, 100, 200, 500 und 1000 μ l,
- 2-ml-Gläschen aus Plexiglas, mit Verschuß, als Lösungsbehälter,
- 15-ml-Gläschen aus Plexiglas, mit Verschuß, als doppelte Umhüllung der Proben- und Standardlösungen.

6.4.3.2. Apparatur und Standardpräparate für die Gamma-Spektrometrie

Die Apparatur zur Durchführung gamma-spektrometrischer Messungen bestand aus den folgenden Geräten:

- einem Ge(Li)-Halbleiterdetektor mit einem 14 cm³ großen Kristall, Type C 134, mit Kryostat, der Fa.Quartz & Silice, Boulogne, Frankreich,
- einem Vorverstärker "FET-Preamplifier", Modell TC 130 der Fa.Tennelec, Oak Ridge, USA,
- einer Verstärkereinheit, Modell TC 200, der Fa.Tennelec,
- einer Hochspannungseinheit, Modell 496, der Fa.Ortec, für eine Gleichstromspannung im Bereich 50-3000 V und 0-10 mA,
- einem Präzisions-Pulsgenerator, Modell 419, der Fa.Ortec,
- einem 4096-Kanal-Impulshöhenanalysator der Fa.Laben, Mailand,
- einer Lochstreifenstanze der Fa.Teletype Corp., Chicago, USA,
- einem Lochstreifenlesegerät, Modell 33, der Fa.Teletype,
- als Drucker eine IBM-Schreibmaschine und aus
- einem Linienschreiber, Modell Electronic 19, der Fa.Honeywell.

Standardpräparate: Standardlösungen bekannter spezifischer Aktivität aus dem Institut für Radiochemie der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, für folgende Nuklide: Am-241, Ce-144, Cs-137, Ru-106, Zr/Nb-95, Sb-125, und aus der Radiochemischen Abteilung der Commission d'Énergie Atomique, Gif-sur-Yvette, Frankreich, für Eu-155.

Tabelle 6.10.: Zusammensetzung der Standardlösungsmischungen für die Gammaskpektrometrie und ermittelte Umrechnungsfaktoren

Nuklid	Spezifische Aktivität der reinen Standardlösungen mit 1 σ -Fehler		Zeitpunkt der Eichung durch den Hersteller	Menge der reinen Standardlösungen mit 1 σ -Fehler		Aktivität zum Meßzeitpunkt A_t (μ Ci)	Meßzeitpunkt	Mittlere Zählrate zum Meßzeitpunkt mit 1 σ -Fehler		Umrechnungsfaktor mit 1 σ -Fehler	
	A_s (μ Ci/g)	σ_{A_s} (%)		M (mg)	σ_M (%)			I (Ipm)	σ_I (%)	UF $\cdot 10^{-4}$ (μ Ci/Ipm)	σ_{U_F} (%)
Standardpräparat MP-2 für Brennstoffproben											
Am-241	5,62	10	13.11.1969	50,66	0,28	0,2844	26.6.1970	2004	2,54	1,391	10,0
Ce-144	91,5	5	18. 6.1970	198,43	0,07	17,83	"	89959	0,48	1,982	5,03
Sb-125	11,27	10	9. 1.1970	29,40	0,48	0,2956	"	717,1	0,97	4,109	10,1
Cs-137	32,5	5	23.10.1969	199,16	0,07	6,347	"	19119	0,35	3,334	5,00
Ru-106	4,87	10	30. 1.1970	356,92	0,04	1,319	"	2321	0,41	5,684	10,05
Zr-95	4,76	10	20. 1.1970	9,98	1,40	$9,0 \cdot 10^{-3}$	"	16,44	9,85	5,515	14,4
Eu-155	1,31	5	12. 6.1970	148,96	0,09	0,1922	"	2857	1,22	0,6725	5,00
Standardpräparate MP-3 für Brutstoffproben											
Ce-144	5,09	10	26. 1.1970	228,88	0,06	0,7897	8.7.1970	3423	0,72	2,301	10,1
Sb-125	11,27	10	9. 1.1970	20,29	0,69	0,2004	16.7.1970	41,48	18,6	49,53	20,6
Cs-137	32,5	5	23.10.1969	614,48	0,02	19,64	"	57209	0,16	3,432	5,00
Ru-106	4,87	10	30. 1.1970	15,61	0,90	0,0554	"	3,031	20,4	189,1	22,0
Zr-95	4,76	10	20. 1.1970	9,97	1,40	$7,21 \cdot 10^{-3}$	"	8,415	15,0	8,706	15,5
Eu-155	1,31	5	12. 6.1970	15,60	0,09	0,1922	8.7.1970	299,0	7,41	0,6650	8,96

Anmerkung: Beim Standardpräparat MP-3 wurde für Ru-106 infolge sehr hoher Cs-137-Aktivität die 1050 keV-Linie ausgewertet.

Tabelle 6.11.: Zusammenstellung der wichtigsten Gamma-Energien der in den Brennstoffproben identifizierten radioaktiven Nuklide

Nuklid	Halbwertszeit		Lit.	Gamma-Energien (109) (MeV)	Verzweigungs- verhältnis(%)
		(sec)			
Am-241	433 a	$1,3651 \pm 0,0025 \cdot 10^{10}$	(119)	0,0332 0,0434 <u>0,0596</u>	
Ce-144	284 d	$2,4537 \pm 0,0069 \cdot 10^7$	(109)	0,0336 0,0534 0,0801 <u>0,1335</u>	2,37 0,31 4,81 16,3
Pr-144	17,3 m	$1,0380 \cdot 10^3$	(117)	0,695 1,162 (Paarbildung) 1,487 2,186	1,95 0,29 0,71
Sb-125	2,710 a	$8,5462 \pm 0,0631 \cdot 10^7$	(120)	0,1094 0,176 0,319 0,379 <u>0,427</u> 0,463 0,598 0,604 0,634 0,668	21 7,15 1,05 1 33,4 10,8 27,5 5,95 1,72 0,28
Cs-137	30,23 a	$9,5333 \pm 0,0504 \cdot 10^8$	(119)	kein Gamma	
Ba-137	2,55 m	135	(117)	<u>0,662</u>	9,35
Ru-106	1,008 a	$3,1795 \pm 0,0155 \cdot 10^7$	(120)	kein Gamma	
Rh-106	30 s	30	(117)	0,513 <u>0,616</u> 0,622 0,874 1,050 1,140	21 7,7 11 0,37 0,98 0,08
Zr-95	65,50 d	$5,6592 \pm 0,0173 \cdot 10^6$	(120)	<u>0,724</u> 0,756	49 49
Nb-95	35,0 d	$3,0240 \pm 0,0432 \cdot 10^6$	(121)	0,765	100
Eu-155	1,811 a	$5,7112 \pm 0,0063 \cdot 10^7$	(123)	0,0453 0,0600 0,0865 <u>0,1053</u>	1,19 13,5 38,4 32,8

Tabelle 6.12.: Mittlere Impulsraten und Konzentration der Spaltprodukte in den Brennstofflösungen

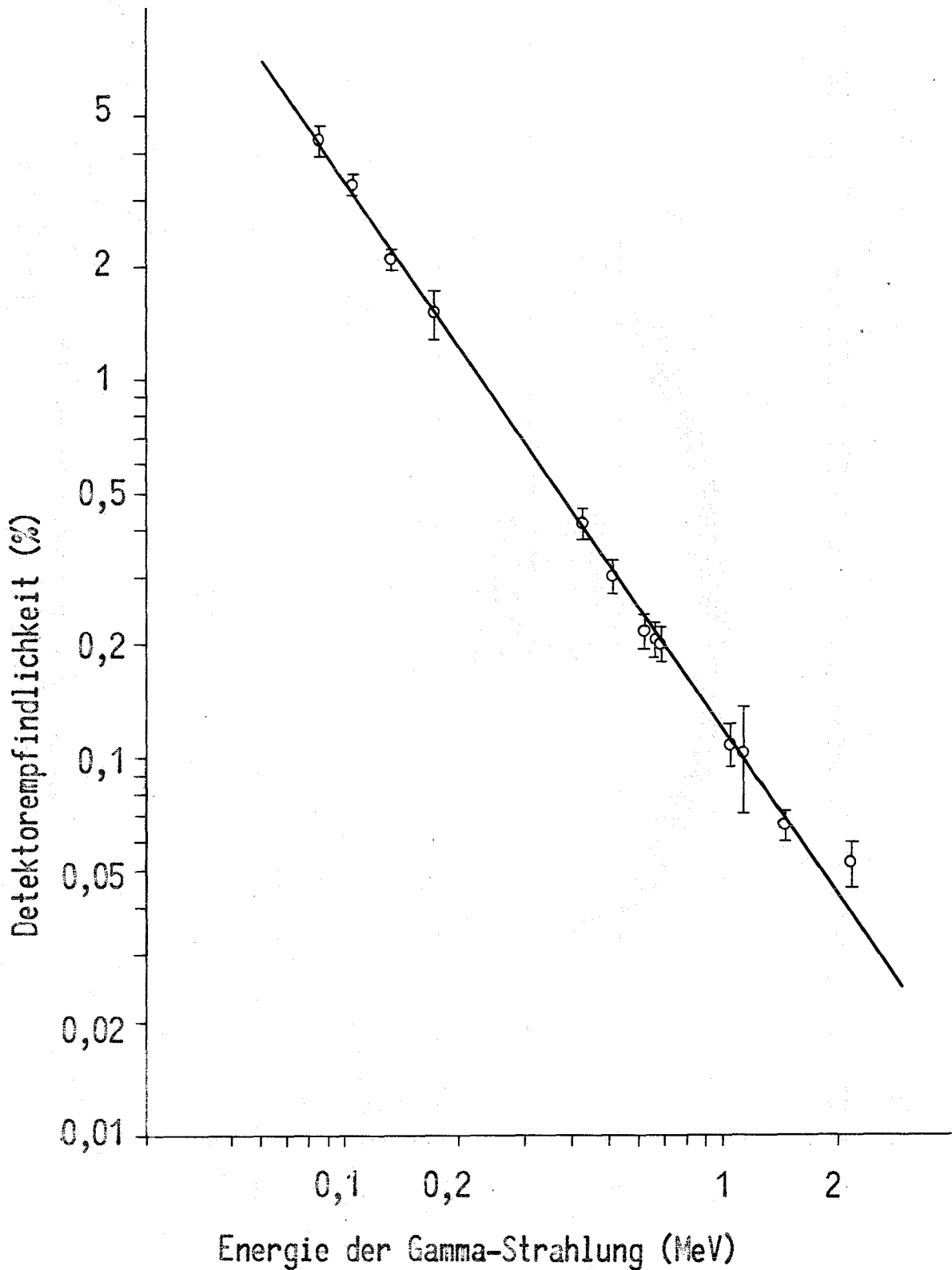
Probe	Nuklid	Gemittelte Impulsrate, mit 1 σ -Fehler		Spaltproduktkonzentration mit 1 σ -Fehler		Probe	Nuklid	Gemittelte Impulsrate, mit 1 σ -Fehler		Spaltproduktkonzentration mit 1 σ -Fehler	
		I (Ipm)	$\sigma(I)$ (%)	N(x) $\cdot 10^{14}$ Atome g Lösung	$\sigma(N_x)$ (%)			I (Ipm)	$\sigma(I)$ (%)	N(x) $\cdot 10^{14}$ Atome g Lösung	$\sigma(N_x)$ (%)
A-1	Ce-144	84756	0,60	2,10	10,11	B-2	Ce-144	90263	0,65	2,244	10,15
	Sb-125	938,9	0,74	0,01781	13,81		Sb-125	1128	0,75	0,02181	13,84
	Cs-137	19540	0,40	2,392	10,22		Cs-137	21415	0,35	2,633	10,20
	Ru-106	6789	0,30	0,2219	10,07		Ru-106	5418	0,30	0,1852	10,10
	Zr-95	42,36	9,6	0,8365	18,6		Zr-95	37,95	9,8	0,9365	19,3
	Eu-155	3508	1,0	0,01835	5,15		Eu-155	3700	0,87	0,02083	5,07
A-2	Ce-144	52076	0,65	2,508	10,07	C-3	Ce-144	74004	0,60	2,212	10,08
	Sb-125	1046	0,88	0,02152	13,84		Sb-125	1220	0,80	0,02549	13,82
	Cs-137	23076	0,36	2,799	10,06		Cs-137	19429	0,55	2,385	10,05
	Ru-106	3483	0,85	0,1363	10,12		Ru-106	5154	0,65	0,2066	10,10
	Zr-95	19,68	11,5	1,063	19,5		Zr-95	18,95	10,2	1,092	19,5
	Eu-155	4171	0,71	0,02313	4,68		Eu-155	3583	3,96	0,02018	6,29
A-4	Ce-144	61506	0,73	2,053	10,17	A-5 (Blanket)	Ce-144	3686	1,30	2,730	10,91
	Sb-125	723,3	0,95	0,01511	13,87		Sb-125	117,3	15,6	0,8141	26,0
	Cs-137	23602	0,35	2,903	10,07		Cs-137	47484	0,28	121,3	7,08
	Ru-106	2994	1,0	0,1195	10,10		Ru-106	10,16	2,38	0,3957	22,7
	Zr-95	17,68	9,6	0,9781	19,7		Zr-95	7,05	10,3	54,96	19,5
	Eu-155	3239	3,07	0,01820	5,80		Eu-155	304,7	11,5	0,02065	16,7
D-6	Ce-144	132640	0,15	3,350	10,05	E-8	Ce-144	181250	0,17	4,391	5,03
	Sb-125	1396	0,51	0,04306	10,10		Sb-125	1793	3,31	0,05314	10,62
	Cs-137	24985	0,40	3,747	10,25		Cs-137	28455	2,05	4,054	5,40
	Ru-106	6092	0,65	0,2419	10,61		Ru-106	12917	6,04	0,6349	11,74
	Zr-95	33,04	11,7	2,666	18,8		Zr-95	115,2	9,50	3,780	17,4
	Eu-155	7047	0,59	0,03806	5,01		Eu-155	7838	1,20	0,04018	5,14
D-7	Ce-144	75672	0,55	2,062	5,08	F-9	Ce-144	105540	0,054	3,888	5,04
	Sb-125	1128	1,91	0,03446	10,26		Sb-125	1260	6,18	0,04408	11,58
	Cs-137	19147	2,87	2,727	5,75		Cs-137	25846	1,47	3,986	5,20
	Ru-106	7518	1,76	0,4020	10,22		Ru-106	8389	2,87	0,5721	10,47
	Zr-95	83,49	10,3	2,059	17,9		Zr-95	668,3	8,36	135,5	17,0
	Eu-155	3298	3,0	0,01769	5,78		Eu-155	6200	0,36	0,03947	4,98

Tabelle 6.13.: Vergleich theoretischer und experimenteller Mengen radioaktiver Spaltprodukte

Probe	Sauerstoff-Metall-Verhältnis O/M	Ce-144		Eu-155		Cs-137		Sb-125		Ru-106		Zr-95	
		theor. $\times 10^{17}$	exp. $\times 10^{17}$	theor. $\times 10^{16}$	exp. $\times 10^{16}$	theor. $\times 10^{17}$	exp. $\times 10^{17}$	theor. $\times 10^{15}$	exp. $\times 10^{15}$	theor. $\times 10^{16}$	exp. $\times 10^{16}$	theor. $\times 10^{17}$	exp. $\times 10^{17}$
A-1 △	2,00	8,86	8,11	1,87	1,95	11,9	9,23	17,4	6,87	25,2	8,57	11,1	3,23
		-8,4		+4,0		-22		-60		-66		-71	
A-2 △	2,00	9,45	9,84	2,13	2,35	12,8	10,31	19,4	7,93	29,7	5,02	11,9	3,92
		+4,1		+10,3		-19		-59		-83		-67	
A-4 △	2,00	8,05	7,41	1,92	1,94	11,0	11,2	17,3	5,85	27,4	4,62	10,17	3,78
		-7,9		+0,8		+2,0		-66		-83		-63	
B-2 △	1;95	9,90	8,80	2,31	2,25	13,5	10,32	20,8	8,55	32,8	7,26	12,5	3,67
		-11		-2,6		-23		-59		-78		-71	
C-3 △	1,93	9,19	8,45	2,22	2,13	12,6	9,11	19,8	9,74	32,0	7,89	11,6	4,17
		-8,0		-4,1		-28		-51		-75		-64	
A-5 △	2,00	0,221	0,263	0,204	0,0548	0,303	7,07	0,244	4,45	2,29	0,915	0,293	4,63
		+19		-73		+2230		+1820		-60		+1480	

Anmerkung: theor. = Erwartungswert der Spaltproduktkonzentration im Brennstoff aufgrund der Berechnung, in Atome/g Brennstoff
 exp. = experimentell gefundene Menge der Spaltproduktkonzentration, in Atome/g Brennstoff
 △ = Differenz zwischen der experimentell gefundenen Menge und dem Erwartungswert, bezogen auf den letzteren, in Prozent.

Abb.6.8.- Abhängigkeit der Detektorempfindlichkeit von der Energie der Gamma-Strahlung.



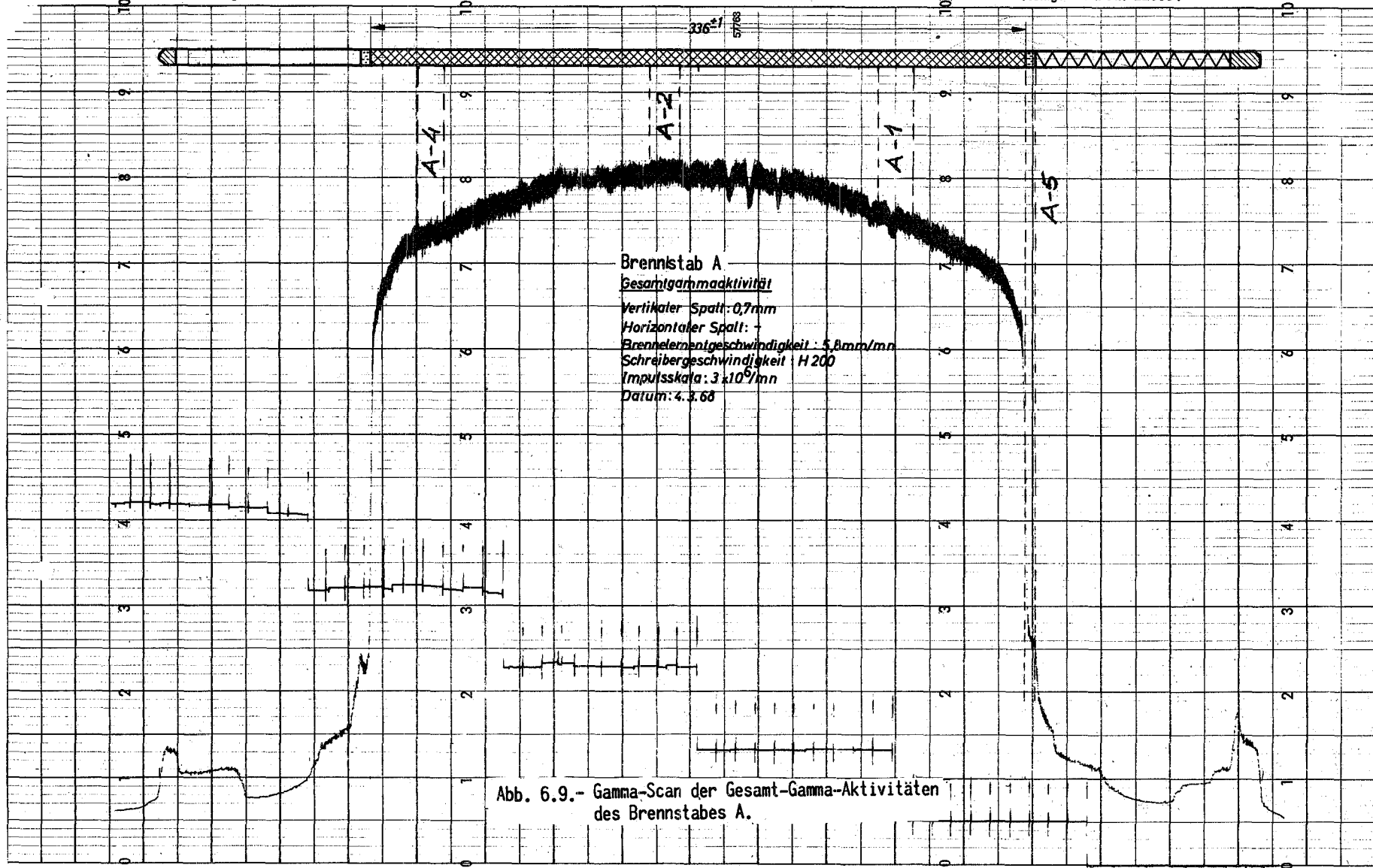
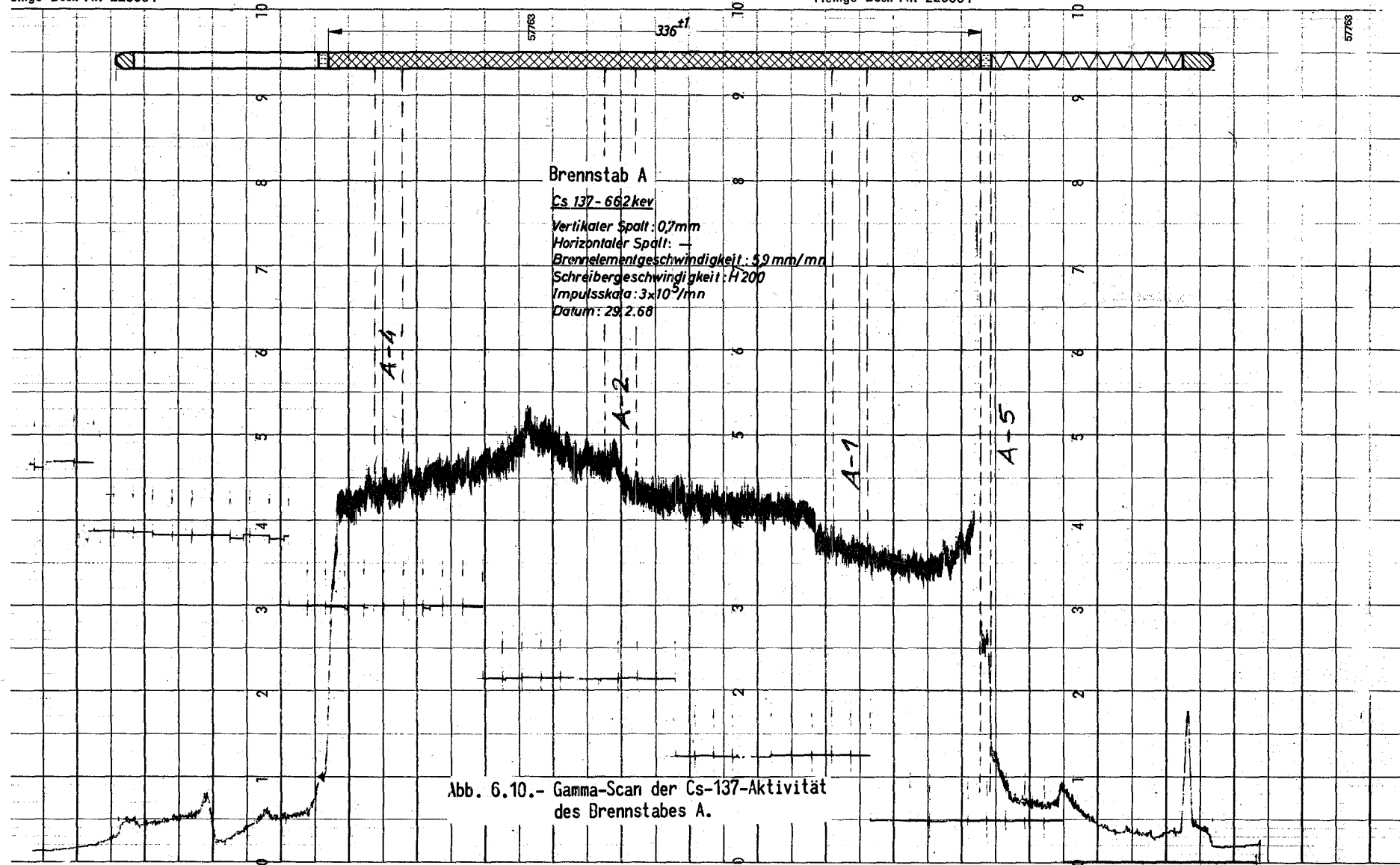


Abb. 6.9.- Gamma-Scan der Gesamt-Gamma-Aktivitäten des Brennstabes A.



6.5. Berechnung der für die Abbrandrechnung benötigten gemittelten Kerndaten

Das Neutronenspektrum des DFR ist in 16 Gruppen gegliedert. Der für jede Energiegruppe, n, gemittelte integrierte Neutronenfluß, $(\bar{\phi T})_n$, wurde aus der Literatur (111) entnommen. Diese Daten sind mit Hilfe entsprechender Rechenprogramme mit einem Computer berechnet worden. Der gesamte integrierte Neutronenfluß, $(\bar{\phi T})_t$, berechnet über alle Energiegruppen beträgt dementsprechend:

$$(\bar{\phi T})_t = \sum_{n=1}^{16} (\bar{\phi T})_n \quad (6.7.)$$

Analog dazu können die gemittelten Kerndaten für schnelle Reaktorneutronen, \bar{f} , berechnet werden, wobei f sowohl für Wirkungsquerschnitte als auch deren Verhältnis, α , gilt:

$$\bar{f} = \sum_{n=1}^{16} a_n \cdot f_n \quad (6.8.)$$

In dieser Summe sind a_n Koeffizienten, die als Anteile eines Wirkungsquerschnitts oder eines α -Wertes aus dem Mittelwert \bar{f} bezeichnet werden können; f_n ist ein über eine Energiegruppe n mit Energiebereich ΔE_n gemittelter Wirkungsquerschnitt oder α -Wert. Die Koeffizienten a_n wurden gemäß dem Verhältnis des über die Energiegruppe n gemittelten integrierten Neutronenflusses, $(\bar{\phi T})_n$, zum gesamten integrierten Neutronenfluß berechnet:

$$a_n = \frac{\Delta E_n \cdot (\bar{\phi T})_n}{\sum \Delta E_n \cdot (\bar{\phi T})_n} \quad (6.9.)$$

Die Mittelwerte \bar{f}_n der Wirkungsquerschnitte und der α -Wert für U-235, U-238 und Pu-239 sind aufgrund von Daten aus der Literatur (92) für die einzelnen Energiegruppen in Tabelle 6.14. zusammengestellt. Die Summe der Anteile eines Wirkungsquerschnittes oder eines α -Wertes der Energiegruppen 11 bis 16 gegenüber den entsprechenden Werten des gesamten Neutronenspektrums, d.h. für alle Energiegruppen, liegt unterhalb 0,1%;

sie spielt deshalb bei der Berechnung der über das ganze Neutronenspektrum gemittelten Kerndaten keine Rolle. Aus diesem Grunde wurden einige Kerndaten für die Energiegruppen 12 bis 16 nicht berechnet (n.b.). Die mit einem Sternchen versehenen α -Werte wurden graphisch extrapoliert.

Tabelle 6.14.: Mittelwerte der Wirkungsquerschnitte und α -Werte für die einzelnen Energiegruppen des DFR-Neutronenspektrums

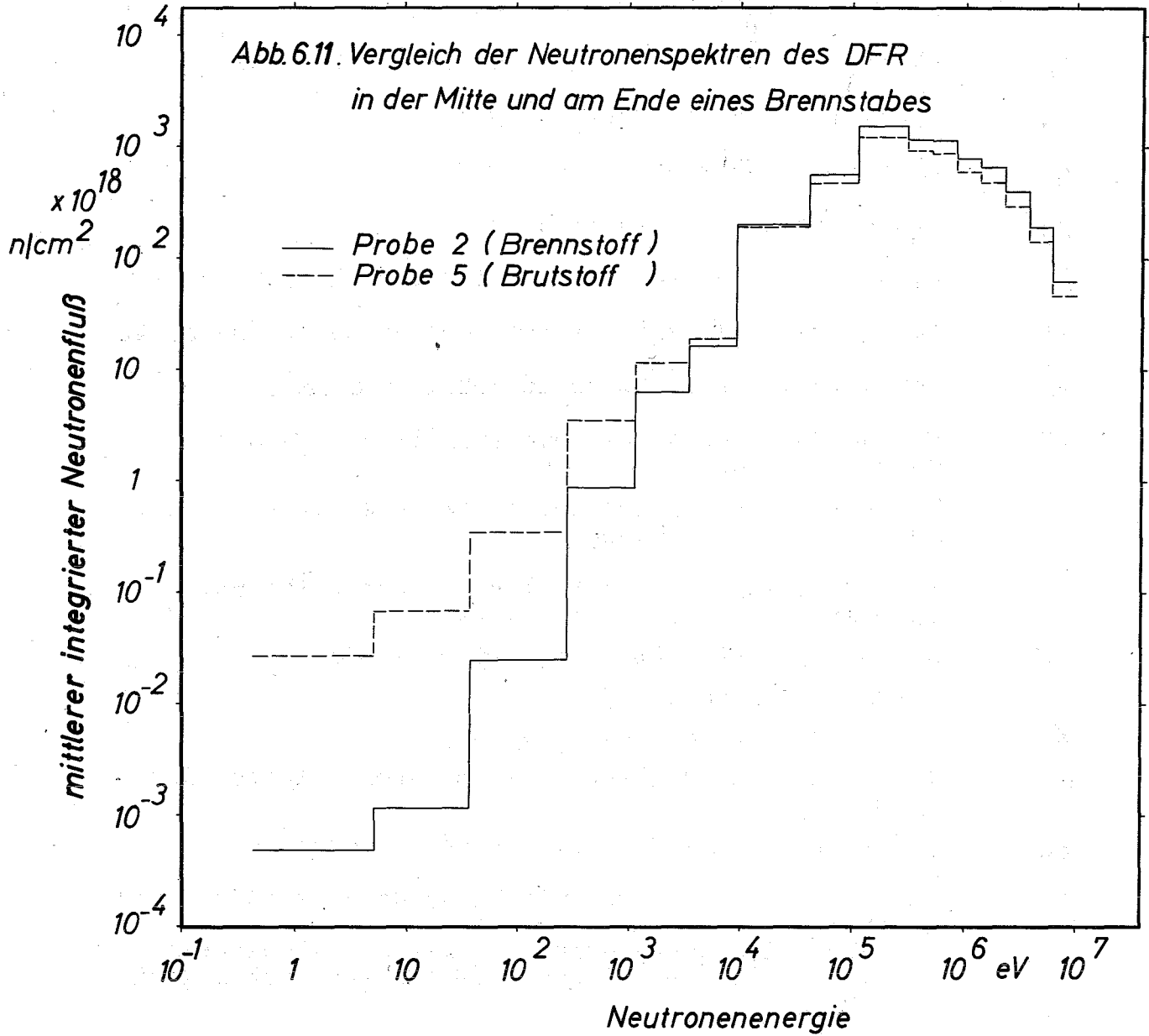
Energie- gruppe Nr.	Energiebereich von.....bis (keV)		Gemittelte Kerndaten								
				U-235			U-238			Pu-239	
			σ_{25}^f	σ_{25}^γ	α_{25}	σ_{28}^f	σ_{28}^γ	α_{28}	σ_{49}^f	σ_{49}^γ	α_{49}
1	10000	6000	1,69	0,0088	0,0058	0,961	0,0061	0,0063	2,25	0,0031	0,0014
2	6000	3680	1,18	0,0205	0,0167	0,573	0,0124	0,0209	1,85	0,0066	0,0037
3	3680	2230	1,32	0,0348	0,0241	0,580	0,0294	0,0507	1,97	0,012	0,0063
4	2230	1350	1,25	0,106	0,0457	0,440	0,0722	0,164	1,85	0,063	0,0114
5	1350	821	1,19	0,127	0,0790	0,0318	0,143	1,05*	1,65	0,147	0,0251
6	821	498	1,17	0,145	0,116	0,0015	0,140	11*	1,56	0,131	0,0558
7	498	302	1,30	0,106	0,130	0,0001	0,126	215*	1,55	0,146	0,0883
8	302	111	1,61	0,128	0,212	0	0,169	-	1,50	0,178	0,126
9	111	40,9	2,09	0,173	0,316	0	0,285	-	1,45	0,261	0,166
10	40,9	9,12	3,41	0,29	0,365	0	0,575	-	1,72	0,732	0,356
11	9,12	3,36	4,90	1,30	0,330	0	1,11	-	2,65	1,23	0,502
12	3,36	1,23	6,10	n.b.	n.b.	0	1,31	-	3,29	n.b.	0,566
13	1,23	0,275	10,9	n.b.	n.b.	0	2,0	-	7,64	n.b.	n.b.
14	0,275	0,0375	n.b.	n.b.	n.b.	0	8,6	-	29,7	n.b.	n.b.
15	0,0375	0,00504	n.b.	n.b.	n.b.	0	176	-	139	n.b.	n.b.
16	0,00504	0,000414	32,8	n.b.	n.b.	0	0,81	-	33,8	n.b.	n.b.

Anmerkung: σ^f = Spaltquerschnitt in barn

σ^γ = Wirkungsquerschnitt für die (n, γ)-Reaktion in barn

α = Verhältnis σ^γ / σ^f

* = extrapolierte α -Werte



6.6. Zusammenstellung aller im Text erwähnten Variablen

a_z	Brennstoffzusammensetzung, %,
A	Aktivität, μCi ,
A_0	Aktivität eines Nuklids einer Eichprobe, μCi ,
A_s	spezifische Aktivität, $\mu\text{Ci/g}$
A_t	Aktivität zum Meßzeitpunkt, μCi ,
A_z	Atomgewicht eines Nuklids (z),
A_α	Alpha-Aktivitätsanteile vor der Uranabtrennung, %,
A'_α	Alpha-Aktivitätsanteile nach der Uranabtrennung, %,
α_z	Verhältnis der Wirkungsquerschnitte σ^γ/σ^f ,
BR	Verzweigungsverhältnis emittierter Alpha- oder Gammastrahlung, %,
C_k	Konzentration der konzentrierten Brennstofflösung, mg Brennstoff/g Lösung,
C_v	Konzentration der verdünnten Brennstofflösung, mg oder g Brennstoff/ g Lösung,
d	Lösungsschichtdicke einer Meßprobe, cm,
DE	Detektorempfindlichkeit, %,
δ	Dichte der Probenlösung, g/cm^3 ,
δ_k	Dichte der konzentrierten 14-molaren Salpetersäure, g/cm^3
δ_v	Dichte der 8-molaren Salpetersäure, g/cm^3 ,
f	Zeichen für Kerndaten, wie Wirkungsquerschnitte und α -Wert,
f_n	ein über eine Energiegruppe n mit Energiebereich $(\Delta E)_n$ gemittelter Wirkungsquerschnitt oder α -Wert,
F_T	Gesamtabbrand, a/o,
$F(z)$	Abbrand eines Nuklids (z), a/o,
ΔF_T	relative Abweichung eines Gesamtabbrandwertes, der mit einem beliebigen Spaltprodukt berechnet wurde, gegenüber dem über Nd-148 berechneten Gesamtabbrand, %,
ϕ	Neutronenfluß, $\text{n/cm}^2 \cdot \text{sec.}$,
ϕ_T	integrierter Neutronenfluß, n/cm^2 ,
$\overline{\phi_T}$	mittlerer integrierter Neutronenfluß, n/cm^2 ,
$(\overline{\phi_T})_n$	mittlerer integrierter Neutronenfluß für eine Neutronenenergiegruppe n, n/cm^2 ,
$(\phi_T)_t$	mittlerer integrierter Neutronenfluß für das gesamte Neutronenspektrum, n/cm^2 ,

H	Häufigkeit eines natürlichen stabilen Neodym-Isotops, %,
I	Impulsrate, Ipm,
\bar{I}_a	mittlere Impulsrate auf der linken Seite eines Peaks, Ipm,
\bar{I}_e	mittlere Impulsrate auf der rechten Seite eines Peaks, Ipm,
I_i	Impulsrate für den Kanal i, Ipm,
j	Spaltungsanteil eines schweren Kerns,
λ	Zerfallskonstante, sec^{-1} ,
m	Absorptionskoeffizient, cm^2/g ,
M	Menge der Verdünnungslösung (8-molare Salpetersäure), g,
M_k	Menge konzentrierter Brennstofflösung, die zur Herstellung von 200 g verdünnter Brennstofflösung benötigt wird, g,
M'_k	gewogene Menge der konzentrierten Brennstofflösung zur Herstellung der verdünnten Brennstofflösung, g,
M_L	Menge der konzentrierten Brennstofflösung, die nach der Brennstoffauflösung erhalten wird, g,
M_p	Menge der eingewogenen Brennstoffprobe, g,
M_s	Menge reiner Standardlösung zur Herstellung der Standardlösungsmischungen, g,
M_v	Menge des Brennstoffs in der gesamten verdünnten Brennstofflösung, g,
n	Gesamtanzahl der Kanäle eines Peaks,
N, N_p	Konzentration eines Nuklids (schweres Nuklid oder Spaltprodukt) in der Probenlösung, Atome/g Lösung,
N_i	Konzentration eines Indikatornuklids in der Indikatorlösung, Atome/g Probenlösung,
$N^0(z)$	Anzahl der Kerne eines Nuklids (z) vor der Bestrahlung, Atome oder Atome/g Probenlösung
$N(z)$	Anzahl der Kerne eines Nuklids (z) nach der Bestrahlung, Atome oder Atome/g Probenlösung,
$N_p(x)_n$	normierte Konzentration eines Spaltprodukts (x), Atome/g Probenlösung
$\Delta N(z)$	Anzahl gespaltener Kerne eines Nuklids (z), Atome oder Atome/g Probenlösung,
$\Delta N'(z)$	Anzahl Kerne eines Nuklids (z), die in andere schwere Kerne und in Spaltprodukte umgewandelt wurden, Atome oder Atome/g Probenlösung,
$\sum N^0(z)$	Anzahl aller schweren Kerne vor der Bestrahlung, Atome oder Atome/g Probenlösung
$\sum \Delta N(z)$	Anzahl aller gespaltenen Kerne, Atome oder Atome/g Probenlösung,

R	Isotopenverhältnis
R'	Isotopenverhältnis, korrigiert über Nd-142 (nur für Neodym-Isotope),
R _i	Isotopenverhältnis in der Indikatorlösung,
R _m	Isotopenverhältnis in der Mischung der Proben- und Indikatorlösung,
R _P	Isotopenverhältnis in der verdünnten Brennstofflösung (Probenlösung),
R _α	Verhältnis spezifischer Alpha-Aktivitäten,
S	Selbstabsorption
σ	1σ-Fehler, %,
σ _Z ^a	Absorptionsquerschnitt für das Nuklid (z), barn,
σ _Z ^f	Spaltquerschnitt für das Nuklid (z), barn,
σ _Z ^γ	Wirkungsquerschnitt für die (n, γ)-Reaktion, barn,
t	Meßzeit, min oder sec,
t ₁	Zeitspanne zwischen Eichung der reinen Standardlösung durch den Hersteller und der Herstellung der Eichprobe, sec,
t ₂	Zeitspanne zwischen Herstellung der Eichprobe und dem Meßzeitpunkt derselben, sec,
t _{1/2}	Halbwertszeit
T	Bestrahlungszeit, sec,
UF	Umrechnungsfaktor der Impulsrate in Aktivitätseinheiten, $\mu\text{Ci}/\text{Ipm}$,
V _k	Volumen der konzentrierten Brennstofflösung, die zur Herstellung von 200 g verdünnter Brennstofflösung benötigt wird, cm ³ ,
V _m	Volumen der auf Meßbänder aufzutragenden Probenlösung für die Massenspektrometrie, μl ,
V _v	Berechnetes Volumen der Verdünnungslösung (8-molare Salpetersäure), cm ³ ,
V _α	Volumen des zur Messung der Gesamt-Alpha-Zählrate verwendeten aliquoten Teils einer Probenlösung, μl ,
W _i	Menge der Indikatorlösung, g,
W _P	Menge der Probenlösung, g,
x	Zeichen für Spaltproduktnuklid
y	Spaltausbeute, %,
\bar{y}	gemittelte Spaltausbeute, %,
z	Zeichen für ein schwereres spaltbares Nuklid,
Z	Zerfallsrate, Zerfälle/sec.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Power Reactors 1970 - Index Nucl. Eng. Int., 15, 111, (1970)
2. Diggle W.R. et al. TRG-Report 1494 (D), (1967)
3. Koch L. unveröffentlichte Mitteilung
4. Geerlings M.W., Koch L. EUR-3949 e, (1968)
5. Abernathy R.M. et al; zitiert
in: Shank R.C. IN-1203, (1968)
6. Webster R.K. et al. Anal. Chim. Acta, 24, 509, (1961)
7. Scherff H., Magni G., zitiert
in: Bresesti M. EUR-3123 e, Annual Report 1965, (1967)
8. Koch L. Radiochim. Acta, 12, 160, (1969)
9. Koch L. Atompraxis, 15, 1, (1969)
10. Vance F.P., Tingey F.H. IDO-16170, (1954)
11. Rider B.F. et al. GEAP-4893, (1965)
12. Bresesti M. EUR-3123 e, Annual Report 1965, (1967)
13. Fudge A.J. et al. AERE-R 5309, (1966)
14. - ASTM-Designation E-64 T, (1964)
15. Rider B.F. et al. GEAP-5174, (1966)
16. Rider B.F. et al. GEAP-5343, (1967)
17. Smythe L.E., Thackray M. AED-Conf. 1965-125-111, (1965)
18. Collin J., Serrini G., zitiert
in Bresesti M.: EUR-3123 e, Annual Report 1965, (1967)
19. Kristiansen P., Røgeberg T. NP-14968, (1959)
20. Turkstra J. et al. Nucl. instr. methods, 63, 269, (1968)
21. Peter J., Schumacher H. J. Nucl. Energy, 23, 617, (1969)
22. Peterson Jr. J.P. et al. GEAP-4950, (1965)
23. Rider B.F. et al. GEAP-5124, (1966)
24. Channon F.R. et al. Nucl. appl., 1, 55, (1965)
25. Bishop W.N., Dewell E.H. BAW-296, (1965)
26. Hanrick T.P., Springfield H.F. ORNL-P-2555, (1966)
27. Regnaud F. Bull. d'inf. sci. et tech. (CEA),
No. 140, (1969)
28. Viehböck F.P. Acta Phys. Austriaca, 20, 314, (1965)
29. Rider B.F. et al. GEAP-5354, (1967)
30. Viehböck F.P. ATKE, 11, 131, (1966)
31. Lavett J.E., Roberts J.O. Nucleoniss, 15, 72, (1957)
32. Beyer W.W. et al. TID-7531 (Pt. 1), S. 97, (1957)
33. Nelson L., Aaron D. TID-7531 (Pt. 1), S. 78, (1957)
34. Bresesti M. EUR-3123 e, Annual Report 1965, (1967)
35. Ball L.L., Sheibley D.W. Conf. 690910, S. 435, Nat. Symp. on
Development in irradi. testing techni-
ques, Sandusky, Ohio, Sept.9-11, (1969)

36. Leddicotte G.W., Booksbank W.A. TID-7531 (Pt. 1), S. 71, (1957)
37. McGonnagle W.J., in: Nuclear Materials Management, S. 851, Proc. of Symp. Vienna, 30 Aug.-3 Sept. 1965, (1966)
38. Renzoni R. IAEA-R-87-1, (1962); IAEA-R-57-2, (1963)
39. Edwards R.R. Nucl. appl., 4, 245, (1968)
40. Voss F.S. TID-7531 (Pt. 1), S. 130, (1957)
41. Weber C.E. KAPL-M-CEW-11, (1952)
42. Lazar N.M. et al. ANL-6771, (1964)
43. Freeman L.B. Nucl. Sci. Eng., 23, 188, (1965)
44. Keepin G.R., in: WASH-1076, Proc. of Symp. Safeguards Research Development, S. 150, (1967)
45. Fast E. TID-7560, S. 139, (1958)
46. Frankowski W. Nukleonika, 5, 23, (1960)
47. Gustonson M.R., Sherwin J.C. TID-7560, S. 127, (1958)
48. Chandramolehwar K. et al. Proc. 3rd. UN Int. Conf. PUAE, Vol. IX, S. 608 und S. 785, (1965)
49. Putz F. et al., in: Nuclear Materials Management, S. 809, (1966)
50. Beyster J.R., in: WASH-1076, Proc. Symp. Safeguards Research Development, S. 138, (1967)
51. Monsecour M.R., Demildt A.C. Anal. Chem., 41, 27, (1969)
52. Ruf H. et al. Mikrochim. Acta, 1029, (1970)
53. Zelenay T. Radiochem. Radioanal. Letters, 2, 33, (1969)
54. Meyer R.J., Oldham R.D., in: ANL-7125, S. 242, (1965)
55. Determination of burnup in fast reactor fuels, in: ANL-7175, S. 222, (1966)
56. Idem. ANL-7350, S. 93, (1967)
57. Meyer R.J., Pillay K.K., in: ANL-7225, S. 229, (1966)
58. Nodvik R.J. WCAP-6068, (1969)
59. Determination of burnup in fast reactor fuels, in: ANL-7450, S. 108, (1968)
60. Meyer R.J., Oldham R.D., in: ANL-7425, S. 193, (1967)
61. Schablaske R.V., Homa M.F., in: ANL-7425, S. 194, (1967)
62. Fudge A.J. et al. TID-7629, S. 156, 5th Conf. of Gatlinburg, Tenn., Oct. 10-12, (1961)
63. Durham R.W., in: AECL-3477, S. 34, (1969)
64. Durham R.W., in: AECL-3521, S. 34, (1969)
65. Maeck W.J., IDO-14642, (1965)
66. Krttil J. et al. Radiochem, Radioanal. Letters, 3, 193, (1970)

67. Hick H., Lammer M. Paper SM-123/5, Symp. on Progress in Safeguards Techniques, Karlsruhe, July 6-10, (1970)
68. Robin M. et al. CEA-R-3863, (1969)
69. Sinclair V.M. TRG-Report 1735 (D), (1968)
70. Use of plutonium as a fuel in nuclear reactors EURAEC-1593, S. 37, (1966)
71. Bulovic V.F. J. Rad. Chem., 4, 99, (1970)
72. Fudge A.J. et al. Int. Symp. on working methods in high activity hot laboratories, Grenoble, June 1965
73. Forsyth R.S., Ronqvist N. AE-241, (1966)
74. Forsyth R.S. et al. AE-267, (1967)
75. Forsyth R.S. et al. AE-272, (1967)
76. Knoth J. et al. ATKE, 13, 116, (1968)
77. Murphy E.S., Christensen D.E. BNWL-624, S. 3.45, (1967)
78. Fudge A.J. et al., in: Nuclear Materials Management, S. 867, (1966)
79. Forsyth R.S., Blackadder W.H., in: Nondestructive testing in nuclear technology, Vol. II, S. 399, Proc. of Symp. on non destructive testing in nuclear fuel technology, Bucarest, May 17-21, 1965
80. Engelmann C., Petit J.P. CEA-R-2542, (1964)
81. Higatsberger M.J. et al., in: Nuclear Materials Management, S. 817, (1966)
82. Rasmussen N.C. et al., in: Nuclear Materials Management, S. 829, (1966)
83. Rasmussen N.C., Cohen M.D. Trans. Am. Nucl. Soc., 5, 24, (1962)
84. Kristiansen P., Røgeberg T. IAEA Research Contract No. 47, Technical Reports Series No. 9, S. 35, (1962)
85. Mitsui M. J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo), 3, 491, (1966)
86. siehe 37, S. 856
87. Higatsberger M.J. et al. Proc. 3rd UN Int. Conf. PUAE, Vol IX, S. 399, (1965)
88. Christensen D.E., Murphy E.S. BNWL-624, S. 3.46, (1967)
89. - HW-83298
90. Koch L. et al. Radiochim. Acta, 10, 122, (1968)
91. Hansen J.E., Rabin S.A. GEAP-4819, (1965)
92. Langner I. et al. KFK-750, (1968)
93. Lisman L. et al. IN-1064, (1967); IN-1178, (1968); IN-1215, (1968); IN-1277, (1969); IN-1316, (1969)

94. Meek M.E., Rider B.F. APED-5398 A, (1968)
95. Scherff H., Magni G., in: Bresesti M.: EUR-3123 e, Annual Report 1965, (1967) S. 22
96. Sorantin H. et al. Atompraxis, 10, 167, (1964)
97. Sheibley D.W. Anal. Chem., 42, 142, (1970)
98. Koch L., De Meester R. Radiochim. Acta, 15, 133, (1971)
99. Rider B.F. et al. GEAP-5505, (1967)
100. Smith F.R. et al. GEAP-4776, (1964)
101. de Bruyne P. J. inorg. nucl. Chem., 32, 348, (1970)
102. Wolfsberg K. Anal. Chem., 34, 518, (1962)
103. Bilal B.A., Metscher K. J. inorg. nucl. Chem., 32, 2789, (1970)
104. Birkenfeld H. et al. Massenspektrometrische Isotopenanalyse, S. 97, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1962)
105. Bresesti M. Euratom Bull., 6, 104, (1967)
106. Bükér H. EUR-3071 d, (1966)
107. Crouthamel C.E. Applied gamma-ray spectrometry, Pergamon Press, New York, (1960)
108. Siegbahn K. Alpha-, beta- and gamma-ray spectroscopy, Vol. I, North Holland Publ. Co., (1968)
109. Lederer C.M. et al. Tables of Isotopes, 6th ed., Wiley & Co., New York, (1968)
110. Pannetier R. Vademecum du technicien, Vol. I, Imp. Maisonneuve, Paris, (1966)
111. Sussock H. DERE, EI/305/61, (1967)
112. Davies W. Radiochim. Acta, 12, 173, (1969)
113. Wisnyi, Pijanowski KAPL-1564, (1956)
114. Weaver L.E. et al. USNRDL-TR-633, (1963)
115. Croall I.F. AERE-R 6154, (1969)
116. Coquerelle M., in: Communication 2300, Progress Report No. 6, Period July to December 1968, S. 78, European Inst. for Transuranium Elements, Karlsruhe, (1969)
117. Seelmann-Eggebert W. et al. Nuklidkarte, 3. Aufl. BMfWF, Bonn, (1968)
118. Lieser K.H. Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., (1969)
119. Mitteilung der IAEA, Wien, (1969)
120. Flynn K.F. et al. Nucl. Sci. Eng., 22, 416, (1965)
121. Simonet P., Simonet G. CEA-R-2729, (1965)
122. Pierroux A. et al. Bull. soc. roy. sci., Liège, 28, 180, (1959)