

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

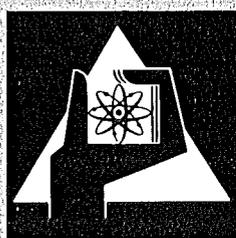
Januar 1974

KFK 1888

Institut für Radiochemie

**Simultane Bestimmung von U-235- und Pu-239- Spuren durch
 γ -spektrometrische Analyse der Spaltedelgase nach
Neutronenaktivierung**

Abdul-Hakim Hawa, A. von Baeckmann



**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

KFK 1888

Institut für Radiochemie

SIMULTANE BESTIMMUNG VON U-235- UND PU-239-SPUREN DURCH
 γ -SPEKTROMETRISCHE ANALYSE DER SPALTEDELGASE NACH
NEUTRONENAKTIVIERUNG

von

Abdul-Hakim Hawa⁺ und Adolf von Baeckmann

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

⁺ von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte
Dissertation

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur simultanen quantitativen Bestimmung von U-235- und Pu-239-Spuren im μg -Bereich beschrieben, welche auf der Spaltung der beiden Nuklide mit thermischen Neutronen basiert. Die dabei entstehenden Spaltedelgase werden kurz nach der Bestrahlung auf Aktivkohle sorbiert, nach einiger Zeit wieder desorbiert und die nichtflüchtigen Tochternuklide Rb-88 und Cs-139 γ -spektrometrisch bestimmt. Aus ihrer Aktivität wird dann unmittelbar auf die bestrahlten U-235- und Pu-239-Mengen zurückgerechnet.

Die Methode erlaubt die simultane oder einzelne Bestimmung von U-235 und Pu-239 im μg -Bereich mit einem Fehler von etwa 5 %. Sie ist wegen ihrer Einfachheit, relativen Genauigkeit, Störunanfälligkeit und Schnelligkeit auch zur Bestimmung der beiden Nuklide in den hochaktiven Abfallösungen von Wiederaufarbeitungsanlagen geeignet. Durch die Anwesenheit langlebiger Spaltprodukte wird sie nicht gestört.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden die kumulativen Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 bei der thermischen Spaltung von U-235 mit 3,09 % bzw. 5,28 % und Pu-239 mit 1,08 % bzw. 4,32 % erstmals experimentell ermittelt.

Simultaneous Determination of U-235 and Pu-239 Traces by Gamma-spectrometric Analysis of Noble Fission Gases following Neutron Activation

Summary

A method is described which allows simultaneous and quantitative determination of U-235 and Pu-239 traces in the μg range, using the fission of the two nuclides by thermal neutrons. The noble fission gases produced in this process are sorbed on activated charcoal shortly after irradiation, desorbed again after some time and the non-volatile daughter nuclides Rb-88 and Cs-139 are determined by gamma spectrometry. Their activities serve as a basis for direct calculation of the irradiated amounts of U-235 and Pu-239.

The method allows to determine simultaneously or individually U-235 and Pu-239 in the μg range with an error of about 5 %. On account of its simplicity, relative accuracy, freedom from failure, and rapidity it is also an appropriate means to determine the two nuclides in highly active waste solutions from reprocessing plants. No interference takes place by the presence of longlived fission products.

In the course of the studies the cumulative fission yields in Kr-88 and Xe-138 obtained during thermal fission were determined experimentally for the first time and amount to 3.09 % and 5.28 %, respectively, in the case of U-235 and to 1.08 % and 4.32 %, respectively, in the case of Pu-239.

Zum Druck eingereicht am 12.12.73

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1 Aufgabenstellung	1
1.2 Bestimmung von Uran- und Plutoniumspuren: Literaturübersicht	2
1.2.1 Optische Verfahren	2
1.2.1.1 Colorimetrische und spektral- photometrische Methoden	2
1.2.1.2 Fluorimetrische Methoden	3
1.2.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse	4
1.2.2 Elektrochemische Verfahren	4
1.2.2.1 Polarographische Methoden	4
1.2.2.2 Coulometrie	5
1.2.3 Isotopenverdünnungsanalyse	6
1.2.3.1 Massenspektrometrische Isotopen- verdünnungsanalyse	7
1.2.3.2 Radiometrische Isotopenver- dünnungsanalyse	7
1.2.4 Radiometrische Verfahren	7
1.2.4.1 α -Zählung	7
1.2.4.2 Aktivierungsanalyse	8
2. ALLGEMEINES	9
Kernspaltung mit thermischen Neutronen	
3. UNTERSUCHUNGS- UND BERECHNUNGSMETHODE	10
3.1 Wahl der geeigneten Krypton- und Xenon-Isotope	10
3.2 Wahl des Mutter-Tochter-Systems Kr-88/Rb-88 und Xe-138/Cs-138 anstelle der Mutternuklide Kr-88 und Xe-138	16
3.2.1 Die Bestrahlungszeit	16
3.2.2 Das Zeitintervall zwischen Bestrahlungsende und Ad- sorption der Edelgase	18

	Seite
3.2.3 Das Zeitintervall zwischen Adsorption der Edelgase und ihrer Trennung von den Tochternukliden	21
3.2.4 Das Zeitintervall zwischen Entgasung und Meßbeginn	27
3.2.5 Zählzelle der Meßanordnung	27
4. EXPERIMENTELLER TEIL	31
4.1 Die Apparatur	31
4.2 Das Arbeitsschema	34
5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	38
5.1 Die kumulativen Spaltausbeuten von Kr-88 und Xe-138 für die thermische Spaltung von U-235	40
5.2 Die kumulative Spaltausbeute von Kr-88 und Xe-138 für die thermische Spaltung von Pu-239	42
5.3 Die simultane Bestimmung von U-235- und Pu-239-Spuren in Lösungen	44
6. ZUSAMMENFASSUNG	50
7. LITERATUR	51

1. Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Das Problem der Kontrolle der Kernbrennstoffe löste in vielen Ländern eine Intensivierung der Bemühungen um die Ausarbeitung von Methoden zur präzisen und instrumentellen Bestimmung von spaltbaren Kernen aus.

Für die Kontrolle spaltbaren Materials sowie die Entscheidung über die Art der Endlagerung ist auch die Bestimmung von U-235 und Pu-239 in Abfalllösungen von Wiederaufarbeitungsanlagen von Bedeutung, obgleich hierfür keine hohe Genauigkeit gefordert wird; normalerweise gelangen nur sehr kleine Mengen dieser Nuklide in den Abfall.

Für die Bestimmung dieser spaltbaren Nuklide erscheint die Neutronenaktivierungsanalyse geeignet, da sie sehr empfindlich ist und die Kernspaltung mit thermischen Neutronen eine für die Nuklide U-233, U-235 /1/, Pu-239 und Pu-241 /2/ charakteristische Reaktion darstellt. Während man in konventionellen Wiederaufarbeitungsanlagen die Anwesenheit von U-233 im allgemeinen ausschließen kann, wird das Pu-241/Pu-239-Verhältnis immer relativ klein sein, so daß man die Anwesenheit von U-233 und Pu-241 vernachlässigen darf.

Die Bestimmung von U-235 und Pu-239 über neutroneninduzierte Spaltung ist auf verschiedenen Wegen möglich /3/:

1. Messung der bei der Spaltung auftretenden prompten oder verzögerten Neutronen
2. Messung der bei der Spaltung auftretenden prompten γ -Strahlung
3. Messung charakteristischer radioaktiver Spaltprodukte
4. Bestimmung der Menge charakteristischer stabiler Spaltprodukte

Für die Bestimmung von spaltbarem Material in den hochaktiven Abfalllösungen erscheint insbesondere das 3. Verfahren erfolgversprechend, wenn es gelingt

1. charakteristische Spaltprodukte zu verwenden, die sich leicht von den übrigen Spaltprodukten und insbesondere von den im hochaktiven Abfall enthaltenen langlebigen Spaltprodukten abtrennen lassen und gut meßbar sind und
2. Spaltprodukte zu verwenden, die für die Spaltung von U-235 und Pu-239 sehr unterschiedliche Spaltausbeuten aufweisen, so daß sich die beiden Kernarten gut unterscheiden lassen.

Diese Bedingungen werden von den kurzlebigen Spalteredelgasen Kr-88 und Xe-138 recht gut erfüllt. Während das Verhältnis der kumulativen Spaltausbeute von Xe-138 zu der von Kr-88 bei thermischer Spaltung von U-235 ca. 1,6 beträgt, ist es bei Pu-239 ca. 3,5 /4,5,41/, sodaß man durch Bestimmung des Kr-88/Xe-138-Verhältnisses nach der Neutronenaktivierung den Anteil der U-235-Spaltung und den der Pu-239-Spaltung recht gut errechnen kann.

Gelingt es bei gleichen Bestrahlungsbedingungen die bei der Spaltung von U-235 bzw. Pu-239 gebildeten Kr-88- und Xe-138-Mengen durch irgendwelche Arbeitsmethoden zu bestimmen, so ist dadurch eine quantitative und simultane Bestimmung des U-235 und Pu-239 in der Bestrahlungsprobe möglich. Das Ziel dieser Arbeit war es, eine solche Methode auszuarbeiten.

1.2 Bestimmung von Uran- und Plutoniumspuren; Literaturübersicht

Aus der Vielzahl der in der Praxis zur Bestimmung von Uran und Plutonium angewandten Methoden werden im folgenden diejenigen erwähnt, welche zur Bestimmung von Uran- und Plutoniumspuren geeignet sind.

1.2.1 Optische Verfahren /6,7/

1.2.1.1 Colorimetrische und spektrophotometrische Methoden

Von den zahlreichen Reagenzien, die mit Uran und Plutonium gefärbte Verbindungen bilden, welche zur photometrischen Bestimmung geeignet

sind, geben Azofarbstoffe, die AsO_3H_2^- und PO_3H_2^- -Gruppen enthalten (Arsenazo bzw. Phosphonazo), Reaktionen von praktischem Interesse. Unter ihnen verdient Arsenazo(III) eine besondere Aufmerksamkeit. Vornehmlich zwei Eigenschaften dieses Reagenzes sind bedeutend:

1. Arsenazo(III) bildet in stark-sauren Lösungen stabile innerkomplexe Verbindungen mit U-IV und Pu-IV zum Unterschied zu anderen organischen Verbindungen, die mit Uran und Plutonium nur in schwach-sauren Lösungen stabile gefärbte Verbindungen ergeben. Dies bestimmt die hohe Selektivität des Reagenzes.
2. Die molaren Extinktionskoeffizienten betragen für Pu-IV 136 000 und für U-IV 127 000. Die dadurch erzielbare Empfindlichkeit ist wesentlich höher als die, welche durch Messung der Eigenfarbe der Uran- bzw. Plutonium-Ionen in wässriger Lösung oder mit Hilfe von anorganischen Verbindungen erreicht wird. Die in 5-7 molaren salpetersauren Lösungen vorhandenen Beimischungen anderer Elemente, außer Zr, Hf und Th und kleine Mengen von U(VI) stören die Bestimmung von U-IV und Pu-IV nicht.

Aus diesen Gründen wird Arsenazo(III) zur Bestimmung von kleinen Mengen von Uran und Plutonium in Abfalllösungen mit Erfolg angewendet.

1.2.1.2 Fluorimetrische Methoden /8/

Uranhaltiges Natriumfluorid zeigt eine starke gelbgrüne Fluoreszenz, wenn es ultravioletter Strahlung ausgesetzt wird. Diese Tatsache kann zur Bestimmung des Urans, vor allem, wenn es in Spuren vorliegt, verwendet werden. Das Prinzip der Methode besteht in der Messung der Fluoreszenzintensität, die bei der Bestrahlung einer Uran-Natriumfluorid enthaltenen Schmelze mit ultraviolettem Licht auftritt. Die Fluoreszenzintensität ist der Uranmenge in der Schmelze proportional. Die quantitative Uran-Bestimmung erfolgt durch Vergleich der Fluoreszenz-Intensitäten mit Standardproben.

1.2.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse /9,10/

Die Röntgenfluoreszenzstrahlung des Urans und des Plutoniums kann leicht zu ihrer qualitativen und quantitativen Bestimmung benutzt werden, ohne daß andere Elemente vor der Bestimmung abgetrennt werden müssen. Da die K-Absorptionskanten der beiden Elemente bei 115,59 KeV bzw. 121,76 KeV liegen und in den z.Zt. kommerziell erhältlichen Röntgenfluoreszenzspektrometern Röntgenröhren mit einer Spannung von maximal 100 KeV verwendet werden, ist eine Anregung der K-Fluoreszenzlinien im allgemeinen nicht möglich. Lediglich bei der Untersuchung bestrahlter Brennelemente kann man die durch die Kernstrahlung der Spaltprodukte angeregte Emission der K-Linien des Urans und des Plutoniums beobachten. So ermittelte Rasmussen /11/ in abgebrannten Brennelementen mittels eines Kristallspektrometers mit gebogenen Quarzkristallen das Pu : U-Verhältnis, indem er das Verhältnis der Linienintensitäten der $K_{\alpha 1}$ -Strahlung von Plutonium und Uran bestimmte. 0,2 % Plutonium in der Uranmatrix waren noch bestimmbar.

Die L-Röntgenfluoreszenzstrahlung des Plutoniums kann dagegen mit den verfügbaren Röntgenröhren angeregt werden, so daß sich die Analyse über die L-Fluoreszenzstrahlung ausführen läßt. Wegen der großen Intensität der Strahlung der Röntgenröhre wird durch die Eigenstrahlung der Probe keine Störung verursacht, so daß auch Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe mit Spaltproduktaktivitäten bis zu 1000 Ci/l entweder direkt /12,13/ oder nach Auftropfen auf Folien /14,15/ analysiert werden können. Bei der hohen Auflösung der heute verfügbaren Geräte ist die Bestimmung des Plutoniums auch in Anwesenheit sehr großer Uranmengen (bis zum 300fachen Überschuß) /13/ oder vergleichbarer Mengen Neptunium bzw. Americium /16/ gut möglich.

1.2.2 Elektrochemische Verfahren

1.2.2.1 Polarographische Methoden /17,18/

Die Anwendung polarographischer Methoden zur Uranbestimmung ist in schwach-mineralsaurer Lösung im wesentlichen auf den Uranylionen-

Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis 10^{-4} m beschränkt. Wesentlich geringere Uran-Konzentrationen, und zwar 10^{-5} bis 10^{-8} m, können durch den katalytischen Einfluß der Uranyl-Ionen auf die Nitrat-Reduktionsschwelle bestimmt werden.

Wie die colorimetrischen und spektrophotometrischen Methoden zur Uranbestimmung werden auch die polarographischen Verfahren stark durch Fremdionen gestört, so daß es nur in wenigen Fällen möglich ist, mit ihnen das Uran ohne vorangehende Abtrennung störender Ionen zu bestimmen. Es wurden jedoch auch Methoden entwickelt, die das Uran in Gegenwart beträchtlicher Mengen an Fremdionen zu bestimmen gestatten. Bei diesen Verfahren werden die störenden Metallionen durch organische Verbindungen komplexiert und auf diese Weise ihre Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode in jenem Spannungsbereich verhindert, in dem das Uran die zu seiner Bestimmung benutzte, polarographische Stufe bildet.

In der Plutoniumanalytik ist die Polarographie bisher nur begrenzt eingesetzt worden. Die hohe Nachweisempfindlichkeit (10^{-3} bis 10^{-6} m) führte zur Ausarbeitung von polarographischen Verfahren für die Plutonium-Spurenbestimmung. Seit der Einführung von Mikrocouloometern haben jedoch die polarographischen Bestimmungsmethoden an Bedeutung eingebüßt. Die Redox-Potentiale liegen für die meisten Übergänge bei Abwesenheit von Komplexbildnern positiver als +0,9 V und sind so außerhalb des Potentialgebietes, das für die Anwendung der Hg-Tropfelektrode geeignet ist.

Lediglich in einem Konzentrationsbereich von 10^{-4} m in HClO_4 bei $\text{pH} = 1,2$ ist die Bestimmung über die Oxydation Pu-V - Pu-VI polarographisch möglich /19,20/. Plutonium-Spurengehalte können auch im H_2SO_4 -Medium polarographisch bestimmt werden /21,22,23/.

1.2.2.2 Coulometrie /7,24,25/

Das coulometrische Verfahren beruht auf der Messung der Elektrizitätsmenge, die gemäß dem Faradayschen Gesetz bei der elektrochemischen Umwandlung eines Stoffes (z.B. U-VI - U-IV) verbraucht wird. Dieses Verfahren stellt eine unabhängige Methode zur quantitativen Messung dar, denn es beruht auf der Elementarladung, ohne irgendwelche anderen Meßeinheiten zu benötigen. Dies, zusammen mit seiner hohen Präzision,

bedingt den großen Vorteil dieses Verfahrens. Die coulometrische Bestimmung der Stoffe wird entweder bei konstanter Stromstärke (amperostatische Coulometrie) oder bei kontrolliertem Potential (potentiostatische Coulometrie) durchgeführt.

Um Plutonium und Uran mit den gleichen Arbeitselektroden analysieren zu können, sind besondere Maßnahmen notwendig. Angeletti u.a. /26/ führten die Reduktion beider Elemente an Quecksilber-Bodenelektroden aus, während Davis /27/ und auch Kelly /28/ zeigten, daß auch Uran mit einer Platinelektrode coulometrisch bestimmt werden kann, wenn in salzsaurer Lösung durch Zugabe von Wismut(III) die Wasserstoffentwicklung unterdrückt wird. Die Einsatzmöglichkeit zur Plutoniumbestimmung in bestrahlten Kernbrennstoffen wird in mehreren Arbeiten /25/ untersucht.

1.2.3 Isotopenverdünnungsanalyse /29/

Zur Bestimmung kleiner Uran- und Plutoniumkonzentrationen sowie insbesondere zur Bestimmung der Uran- und Plutoniumkonzentration in Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe wird häufig die Isotopenverdünnungsanalyse eingesetzt. Das Verfahren beruht darauf, daß man aus der Isotopenzusammensetzung des Urans bzw. Plutoniums in der Probe und der Isotopenzusammensetzung des Urans bzw. des Plutoniums nach Vermischen der Probe mit einer genau bekannten Menge eines Uran- bzw. Plutoniumindikators (Spike), dessen bekannte Isotopenzusammensetzung, welche von der des Urans bzw. Plutoniums in der Probe möglichst stark abweichen soll, den Uran- bzw. Plutoniumgehalt der Probe nach

$$A = I \cdot \frac{W_1}{W_p} \cdot \frac{R_m - R_1}{I - R_m/R_p} \quad (1)$$

errechnen kann.

A = Konzentration des Haupturan- bzw. Hauptplutoniumisotops der Probe in Atome/g Lösung

I = Konzentration des Haupturan- bzw. Hauptplutoniumisotops des Indikators in Atome/g Lösung

W₁ = Gewicht der eingesetzten Indikatorlösung in Gramm

W_p = Gewicht der eingesetzten Probelösung in Gramm

R_m = Isotopenverhältnis A : I in der Mischung

R_i = Isotopenverhältnis A : I im Indikator und

R_p = Isotopenverhältnis A : I in der Probe

1.2.3.1 Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse

Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse in der obigen Gleichung erfolgt massenspektrometrisch. Das Verfahren zeichnet sich durch seine recht hohe Genauigkeit aus. Genauigkeiten von etwa 0,5 bis 1 % relativ für die Bestimmung von Plutoniumkonzentrationen in Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe neben einem 100 bis 500fachen Uranüberschuß und in Anwesenheit zahlreicher Spalt- und Korrosionsprodukte sind erreichbar. In vielen Fällen wird gleichzeitig mit der Plutoniumbestimmung auch eine Urananalyse ausgeführt, wobei durch Verwendung eines Pu-242/U-233-Doppelindikators das Verfahren vereinfacht wird.

1.2.3.2 Radiometrische Isotopenverdünnungsanalyse des Plutoniums

Außer durch Massenspektrometrie wird gelegentlich auch die α -Spektrometrie zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse in der oben angegebenen Gleichung eingesetzt. Als Indikatoren werden dabei Pu-238 /30,31/ bzw. Pu-236 /32,33/ benutzt.

1.2.4 Radiometrische Verfahren

1.2.4.1 α -Zählung /34,35/

Grundsätzlich können Uran-Isotope auf Grund ihrer charakteristischen Strahlung (α, β, γ) radiometrisch bestimmt werden. Zur Bestimmung des Gesamturans in Uran-Erzen wird die α -Methode hauptsächlich gebraucht. Sie erlaubt die Bestimmung von Urangehalten in Uran-Erzen bis hinab zu 0,001 %.

Zur Bestimmung kleiner Plutoniumkonzentrationen ist die α -Zählung gleichfalls die am häufigsten angewandte Methode. Die Methode ist hochempfindlich (weniger als 10^{-10} g Pu-239 sind noch nachweisbar),

aber nur wenig selektiv, so daß durch die Anwendung geeigneter Trennverfahren die Anwesenheit anderer α -Strahlung emittierender Radionuklide ausgeschlossen werden muß /36/. Die Anwesenheit von β - und γ -Strahlern kann in der Regel toleriert werden, wenn eine Meßanordnung verwendet wird, die auf β - und γ -Strahlung nicht anspricht. Zur quantitativen Bestimmung muß die Isotopenzusammensetzung bzw. die spezifische α -Aktivität des zu bestimmenden Plutoniums bekannt sein.

Die Messung der α -Aktivität einer Probe kann mittels Szintillationszähler, Proportionalzähler, Geiger-Müller-Zähler oder Halbleiterdetektor heute im allgemeinen mit einer Genauigkeit von besser als 1 % ausgeführt werden. Die Zählung hochaktiver α -Präparate (bis zu 10^{10} Zerfällen/Minute) ist mittels spezieller Detektoren mit sehr niedriger Geometrie möglich.

Wegen ihrer großen Empfindlichkeit wird die α -Zählung vor allem zur Bestimmung von Plutoniumspuren in biologischen, medizinischen und anderen Umweltproben verwendet. Sie wird aber auch zur Plutoniumbestimmung in Abfalllösungen /37/ eingesetzt. Die α -Spektrometrie ist neben der α -Zählung immer dann anzuwenden, wenn die Konzentration der einzelnen Plutoniumisotope bestimmt werden muß, oder wenn die Isotopenzusammensetzung des Plutoniums nicht bekannt ist.

1.2.4.2 Aktivierungsanalyse /7,1,2/

Zur Bestimmung kleiner Uran- oder Plutoniummengen (z.B. in Abfalllösungen) wird gelegentlich die Aktivierung mittels thermischer Neutronen angewandt, da diese mit U-233, U-235, Pu-239 sehr große Spaltungsquerschnitte aufweisen. Nach der Bestrahlung werden die γ -Linien eines charakteristischen Spaltprodukts direkt gemessen.

Diese Methode bildet die Grundlage der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungsmethode. Ihre Prinzipien werden daher im folgenden Teil ausführlicher beschrieben.

2. Allgemeines

Kernspaltung mit thermischen Neutronen /38/

Als Folge der mit der Ladungszahl wachsenden Coulomb-Energie nimmt die Bindungsenergie pro Nukleon $A \geq 60$ langsam ab. Bei Nukliden sehr hoher Nukleonenzahl kann durch Einwirkung geeigneter Strahlen (Neutronen, Protonen, Deuteronen, α -Teilchen) die Spaltung der Atomkerne ausgelöst werden. Diese künstliche Kernspaltung wurde 1938 von O. Hahn und F. Strassmann entdeckt.

Als Kernspaltung bezeichnet man einen Prozeß, bei dem der Kern in zwei nicht sehr verschieden schwere Bruchstücke zerfällt. Der Spaltprozeß ist jedoch sehr verwickelt. Eingehende Untersuchungen zeigten, daß z.B. U-235 durch langsame Neutronen (0-0,1 eV) auf mehr als 30 verschiedene Arten gespalten werden kann. Der Massenbereich der durch Spaltung entstehenden Kerne reicht von ca. 75 bis ca. 160. Abb. 1 zeigt die Spaltausbeute verschiedener Kerne für die Spaltung mit thermischen Neutronen.

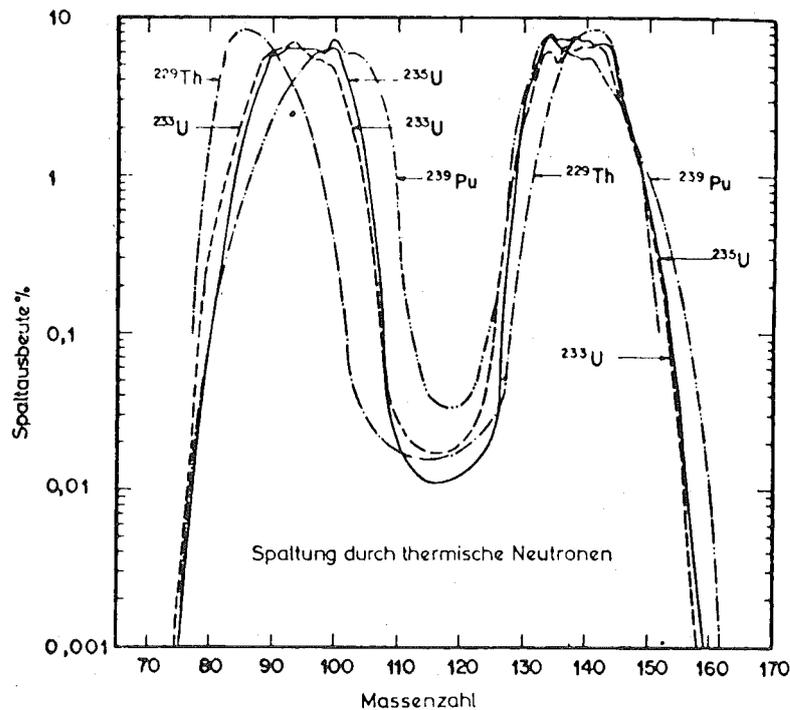


Abbildung 1: Prozentuale Spaltausbeute in Abhängigkeit von der Massenzahl für thermische Neutronen und die Kerne Th-232, U-233, U-235 und Pu-239 /nach 38/.

Die primären Spaltprodukte sind infolge des Neutronenüberschusses β -radioaktiv. Aus dem gleichen Grunde emittieren einige Spaltfragmente Neutronen. Bei der thermischen Spaltung von U-235 entstehen im Mittel 2,43 schnelle Neutronen /39/.

Wie Abbildung 1 zeigt, ist bei thermischer Spaltung die Ausbeute der isobaren Reihe um die Nukleonenzahlen 95 und 135 am größten. Die wahrscheinlichste Ordnungszahl Z_p ist um etwa 3 bis 4 Kernladungen geringer als das stabilste Isobar mit der Ordnungszahl Z_A . Z_A läßt sich mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnen:

$$Z_A = \frac{A}{1,98000 + (0,01493)A^{2/3}}$$

wobei A die Nukleonenzahl bedeutet.

Etwa 50 % der Gesamtausbeute entfällt auf die Ordnungszahl Z_p , je etwa 25 % auf die Ordnungszahl $Z = Z_p \pm 1$, und je etwa 2 % auf $Z = Z_p \pm 2$ /40/. Für die höheren bzw. niedrigeren Ordnungszahlen ist die Ausbeute sehr gering. In Abbildung 1 ist ferner ersichtlich, daß die Isobarenausbeuten und somit auch die kumulativen Ausbeuten von Spaltprodukten bei der thermischen Spaltung von U-235, von denen bei der thermischen Spaltung von Pu-239 abweichen, insbesondere im Bereich der Bruchstücke mit kleiner Nukleonenzahl.

Die Literaturwerte zeigen nur geringe Streuung /4,5/. Bei der thermischen Spaltung von U-235 bzw. Pu-239 liegen die prozentualen Spaltausbeuten der isobaren Reihe 88 und 138 bei $3,61 \pm 0,02$ und $6,80 \pm 0,03$ bzw. $1,35 \pm 0,03$ und $5,40 \pm 0,11$. Diese Tatsache war der Ausgangspunkt dieser Untersuchungen, die das Ziel haben, eine Methode zur quantitativen Bestimmung von U-235 und Pu-239 durch Aktivierungsanalyse auszuarbeiten.

3. Untersuchungs- und Berechnungsmethode

3.1 Wahl der zu untersuchenden Krypton- und Xenon-Isotope

Eingangswurde schon erwähnt, daß es für die Bestimmung von U-235 und Pu-239 über neutroneninduzierte Spaltung zweckmäßig ist, charakteristische Spaltprodukte zu verwenden, die sich einerseits leicht von den übrigen Spaltprodukten abtrennen lassen, und welche andererseits für U-235 und Pu-239 möglichst unterschiedliche Spaltausbeuten aufweisen.

Diese Bedingungen werden von den Spaltprodukten Kr-88 und Xe-138 hinreichend erfüllt:

1. Die Spaltedelgase Krypton und Xenon sind leicht von den übrigen Spaltprodukten zu trennen.
2. Die Ladungsverteilung und die Abhängigkeit des Quotienten $\frac{\text{kumulative Ausbeute}}{\text{Isobarenausbeute}}$ von $Z - Z_p$ ⁺⁾ ist in Abb. (2) nach /41/ graphisch dargestellt. Unter der Voraussetzung, daß die Halbwertsbreite der Gauss'schen Ladungsverteilungskurve bei thermischer Spaltung von Pu-239 gleich der, die für U-235 in Abb. (2) dargestellt ist, kann man diese Kurve bei bekanntem Z_p -Wert für die Ermittlung der kumulativen Ausbeute an Kr-88 und Xe-138 bei thermischer Spaltung von U-235 und Pu-239 verwenden. Wahl /5/ gibt den Z_p -Wert für die isobare Reihe 88 und 138 bei thermischer Spaltung von U-235 mit 35,25 bzw. 53,25 an. Demzufolge werden den auf S. 10 erwähnten Isobarenausbeuten folgende kumulative Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 gegenüber stehen:

	Reihe	Isobarenausbeute	Isotop	kumm. Spaltausbeute
U-235	88	$3,61 \pm 0,2$	Kr-88	$3,43 \pm 0,14$
	138	$6,80 \pm 0,03$	Xe-138	$5,58 \pm 0,025$
Pu-239	88	$1,35 \pm 0,03$	Kr-88	$1,28 \pm 0,023$
	138	$5,40 \pm 0,11$	Xe-138	$4,43 \pm 0,09$

Es ist damit zum Ausdruck gebracht worden, daß sich die kumulative Spaltausbeute an Kr-88 und Xe-138 für thermische Spaltung von U-235 von denen bei thermischer Spaltung von Pu-239 deutlich unterscheidet.

+)

Z=Ordnungszahl des jeweiligen Isotopes

Z_p =Ladungszahl, die dem Maximum der Fragmentausbeute-Kurve innerhalb einer isobaren Reihe entspricht.

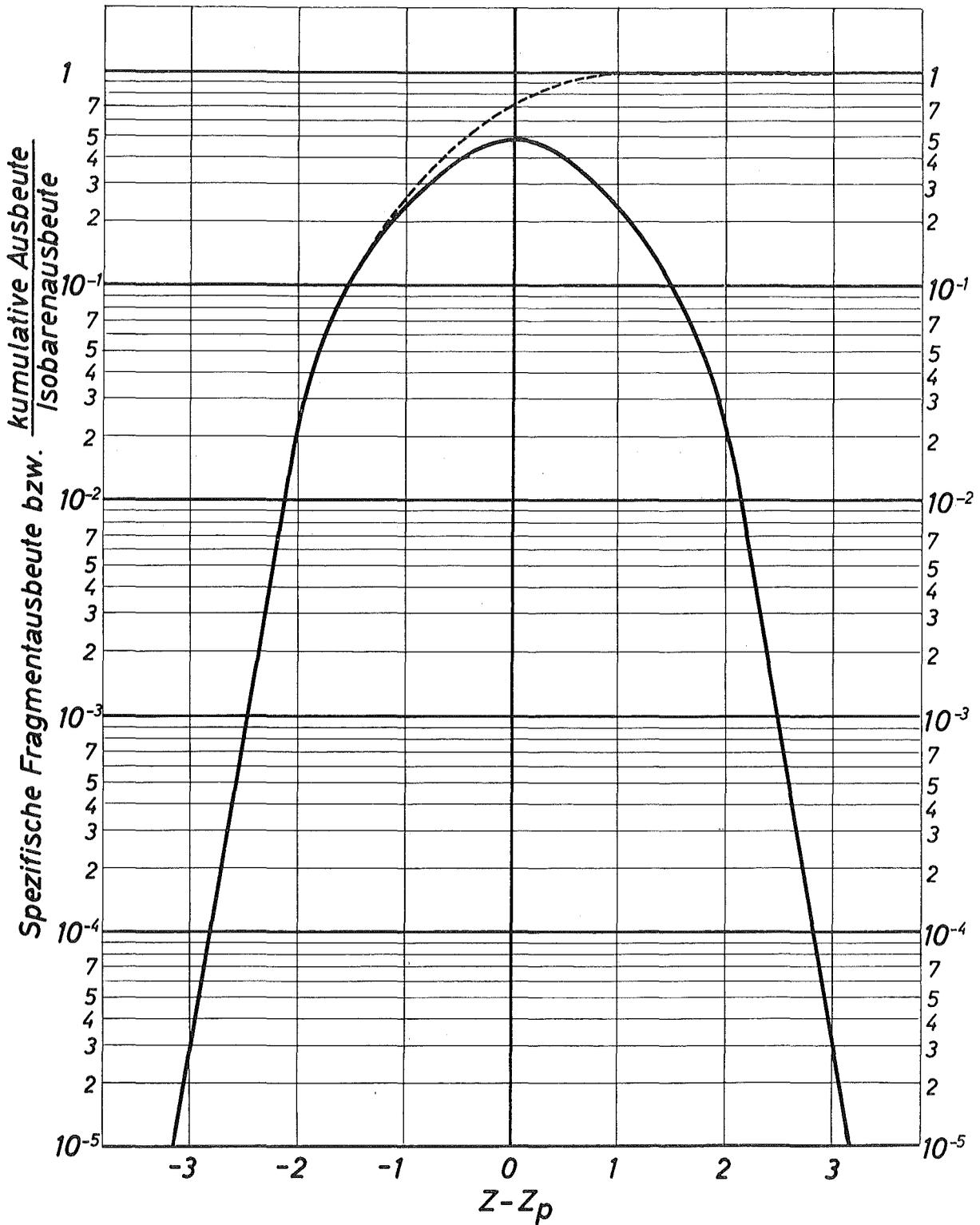


Bild 8 Ladungsverteilung (—) und Abhängigkeit des Quotienten $\frac{\text{kumulative Ausbeute}}{\text{Isobarenausbeute}}$ (---) von $Z - Z_p$ für die Spaltung von U^{235} mit thermischen Neutronen

Z_p = Ladungszahl, die dem Maximum der Fragmentausbeute-Kurve innerhalb einer isobaren Reihe entspricht.

In den Arbeiten /42-52/ sind die γ -Linien der Kr- und Xe-Isotope sowie ihrer Tochternuklide veröffentlicht. Die wesentlichen γ -Linien sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Hauptpeaks von Xe-135 ($E_\gamma = 250$ KeV) und von Xe-138 ($E_\gamma = 258$ KeV) nahe beieinander liegen, was bei der Auswertung der einzelnen Peaks zu Schwierigkeiten führt. Dies gilt auch für die Auswertung des 100%-Peaks des Kr-88 ($E_\gamma = 196$ KeV), da er mit dem 15%-Peak des Cs-138 ($E_\gamma = 193$ KeV) überlappt (Energieauflösungsvermögen beträgt ca. 4 KeV).

Unter den Arbeitsbedingungen konnten von den in Tabelle 1 aufgeführten die in Abb. 3 gezeichneten γ -Linien der Spaltgase und ihrer Tochternuklide identifiziert werden. Bei der Versuchsdurchführung wurden die Spaltedelgase in einer mit Aktivkohle gefüllten Spirale gesammelt. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, ist es bei den erwähnten Arbeitsbedingungen nicht möglich, die Isotope Kr-89 (3,2 min) und Xe-133 (5,65 d) zu identifizieren, weil Kr-89 ein relativ kurzlebige und Xe-133 ein verhältnismäßig langlebige Isotop ist. Aus diesem Grunde war die Wahl des Kr-88-Isotops (168 min) und des Xe-138 (14,1 min) am zweckmäßigsten.

Tabelle 1

Einige γ -Linien von Krypton-, Xenon-, Rubidium- und Cäsium-Isotopen /42-52/

Energie KeV	Nuklid	Halbwertszeit	rel. Intensität	Energie KeV	Nuklid	Halbwertszeit	rel. Intensität
81,5	Xe-133	5,65 d	982	845	Kr-87	76 m	13,8
138,3	Cs-138	32,2 m	15	867,5	Kr-89	3,2 m	6
150	Kr-85 ^m	4,4 h	-	870,7	Cs-138	32,2 m	17,1
154	Xe-138	14,2 m	16	898	Rb-88	17,8 m	60
166	Kr-88	2,8 h	18	903,5	Kr-89	3,2 m	7,3
192,5	Cs-138	32,2 m	15	948,5	Rb-89	15,2 m	10
196	Kr-88	2,8 h	100	986	Kr-88	2,8 h	4,2
220,6	Kr-89	3,2 m	25	1008,4	Cs-138	32,2 m	52,7
227,9	Cs-138	32,3 m	4,4	1030,7	Rb-89	15,2 m	60
243	Xe-138	14,2 m	9,6	1105,3	Kr-89	3,2 m	5,4
249,8	Xe-135	9,15 h	100	1141	Kr-88	2,8 h	4,6
259	Xe-138	14,2 m	100	1175	Kr-87	76 m	2,2
305	Kr-85 ^m	4,4 h	-	1183	Kr-88	2,8 h	2,3
356,3	Kr-89	3,2 m	6,5	1246,4	Rb-89	15,2 m	46,6
362	Kr-88	2,8 h	7,8	1250	Kr-88	2,8 h	3
401	Xe-138	14,2 m	7,5	1383	Rb-88	17,8 m	3,5
403	Kr-87	76,0 m	100	1426	Cs-138	32,3 m	73
409,1	Cs-138	32,3 m	10,4	1472,1	Kr-89	3,2 m	9,5
434,2	Xe-138	14,2 m	60,5	1529	Kr-88	2,8 h	30
462,6	Cs-138	32,3 m	67	1536	Rb-89	15,2 m	3,1
496	Xe-138	14,2 m	20	1691,6	Kr-89	3,2 m	4,7
497,8	Kr-89	3,2 m	11	1741	Kr-87	76 m	3,2
530	Xe-135 ^m	15,2 m	-	1768	Xe-138	14,2 m	-
546,6	Cs-138	32,3 m	21,4	1836	Rb-88	17,8	100
577,2	Kr-89	3,2 m	8	2000	Rb-89	15,2 m	4,5
586,4	Kr-89	3,2 m	21	2012	Kr-87	76 m	4,9
608,6	Xe-135	9,15 h	2,63	2029	Kr-88	2,8 h	12,7
658,8	Rb-89	15,2 m	10,7	2194,9	Rb-89	15,2 m	17,1
674	Kr-87	76 m	13,8	2195	Kr-88	2,8 h	39,5
737,6	Kr-89	3,2 m	4	2217	Cs-138	32,2 m	18
834	Kr-88	2,8 h	34,4	2231	Kr-88	2,8 h	9,5
				2392	Kr-88	2,8 h	100

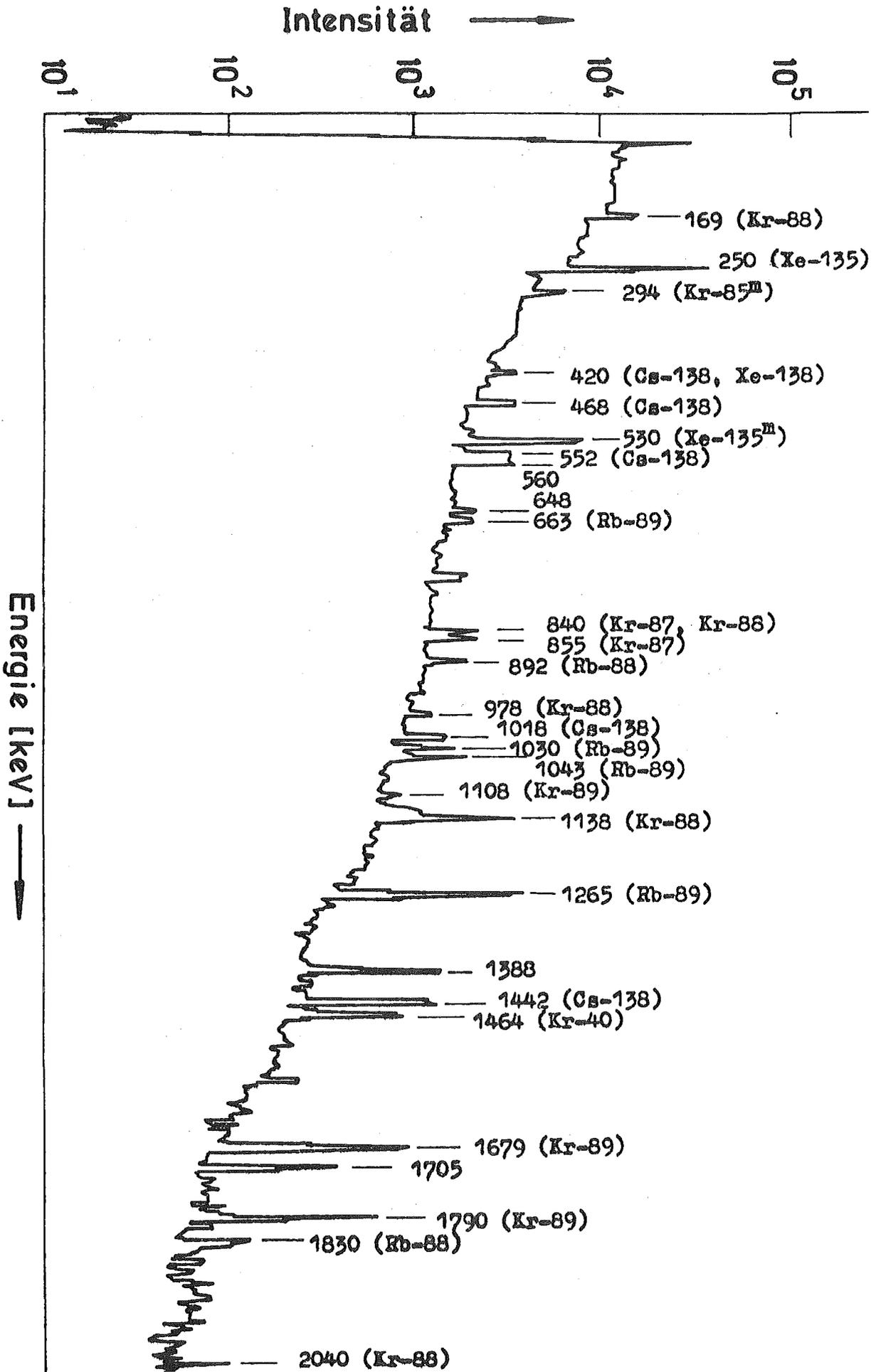


Abb. 3 γ -Spektrum der Spaltedelgase und ihrer Tochternuclide

3.2 Wahl des Mutter-Tochter-Systemes Kr-88/Rb-88 und Xe-138/Cs-138 als Untersuchungsobjekt anstelle der Mutternuklide Kr-88 und Xe-138

Die direkte Messung der Spalteredelgase besitzt den Nachteil, daß die Lokalisierung der Aktivitäten schwer reproduzierbar ist. Diese Schwierigkeit wurde dadurch umgangen, daß die Spalteredelgase an Aktivkohle adsorbiert wurden, und die γ -Aktivität der anwachsenden nichtflüchtigen Töchter Rb-88 und Cs-138 gemessen wurde.

Zum besseren Vergleich der γ -Aktivitäten der Tochternuklide Rb-88 und Cs-138 sind die Arbeitsbedingungen so zu wählen, daß das Verhältnis der Intensitäten der γ -Hauptlinien von Rb-88/Cs-138 zum Zeitpunkt der Messung etwa gleich 1 ist. Dabei spielen folgende Parameter eine Rolle:

1. t_1 : Bestrahlungszeit (Abb. 4a, 4b)
2. t_2 : Zeit zwischen Bestrahlungsende und Adsorption der Edelgase (Abb. 5a, 5b)
3. t_3 : Zeit zwischen Adsorption der Edelgase und ihrer Trennung von den Tochternukliden (Abb. 6a, 6b)
4. t_4 : Zeit zwischen Entgasung und Meßbeginn (Abb. 7a, 7b)
5. Zählrohrbeute der Meßanordnung

Diese Parameter werden im folgenden näher erläutert.

3.2.1 Die Bestrahlungszeit

Die Abhängigkeit der Aktivität eines Spaltprodukts von der Bestrahlungszeit wird durch folgende Gleichung ausgedrückt /53/:

$$A(\tau_1) = \sigma \cdot \phi \cdot N \cdot y (1 - e^{-\lambda t_1}) \quad (2)$$

wobei

$A(\tau_1)$: Aktivität des jeweiligen Spaltprodukts am Bestrahlungsende
(Zerf./sec)

σ : Spaltquerschnitt (cm^2)

ϕ : Flußdichte der thermischen Neutronen ($\text{n} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)

N : Zahl der Atome des bestrahlten Nuklides

λ : die Zerfallskonstante des Spaltproduktes (s^{-1})

t_1 : Bestrahlungsdauer (s)

y : die kumulative Ausbeute des Spaltproduktes $\frac{\text{in } \%}{100}$

Obige Beziehung ist in Abbildung 3.2 graphisch dargestellt.

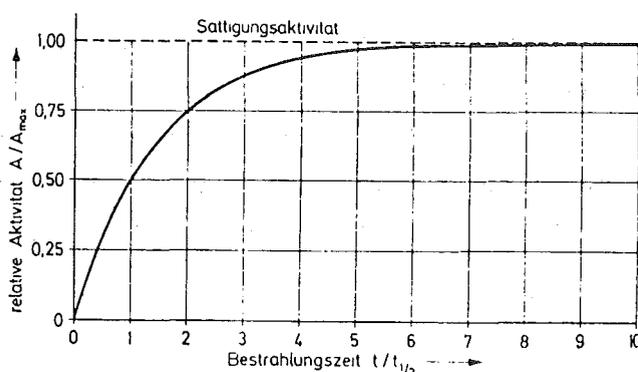


Abb. 3.2 Aktivität als Funktion der Bestrahlungszeit

Bei der thermischen Spaltung von 1 μg U-235 ($\sigma = 579,5 \times 10^{-24} \text{cm}^2$) bzw. 1 μg Pu-239 ($\sigma = 742,4 \times 10^{-24} \text{cm}^2$) im FR2 ($\phi = 8,3 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) lassen sich theoretisch unter Berücksichtigung der auf Seite 11 erwähnten kumulativen Ausbeute nach 10 min, 50 min, 100 min Bestrahlungsdauer folgende Aktivitäten an Kr-88 und Xe-138 errechnen (Tab. 2):

Tabelle 2: Die theoretisch berechneten Aktivitäten der Spalt Edelgase Kr-88 bzw. Xe-138 bei thermischer Spaltung von 1 μg U-235 und 1 μg Pu-239 im FR2 in Abhängigkeit von Bestrahlungsdauer

Spaltmaterial	Bestrahlungszeit in min	Kr-88-Aktivität Zerf./sec	Xe-138-Aktivität Zerf./sec	Aktivitätsverhältnis von Kr-88/Xe-138
U-235	10	$17,07194 \times 10^4$	$263,7675 \times 10^4$	0,0647
	50	$78,7675 \times 10^4$	$620,9955 \times 10^4$	0,1268
	100	$142,8293 \times 10^4$	$674,1555 \times 10^4$	0,2119
Pu-239	10	$8,0517 \times 10^4$	$267,2875 \times 10^4$	0,0301
	50	$37,1493 \times 10^4$	$627,5474 \times 10^4$	0,0592
	100	$67,3629 \times 10^4$	$683,1520 \times 10^4$	0,0986

Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß bei Verfünffachung bzw. Verzehnfachung der Bestrahlungsdauer bei der thermischen Spaltung von U-235 und Pu-239 das Verhältnis der Aktivitäten von Kr-88/Xe-138 mit dem Faktor 1,855 bzw. 3,2751 bei U-235 und 1,9668 bzw. 3,2757 bei Pu-239 zunimmt. Die Aktivitätszunahme der Kr-88- und Xe-138-Nuklide während der Bestrahlung ist in den Abb. 4a und 4b für U-235 und Pu-239 graphisch dargestellt.

3.2.2 Das Zeitintervall zwischen Bestrahlungsende und Adsorption der Edelgase

Der Aktivitätsverlauf von Kr-88 und Xe-138 nach Bestrahlungsende läßt sich durch folgende Gleichung errechnen:

$$A (\tau_2) = A (\tau_1) e^{-\lambda_1 t_2} \quad (3)$$

wobei

$A (\tau_2)$: Kr-88-, Xe-138-Aktivität zum Zeitpunkt τ_2 - nach Abklingzeit t_2 -

$A (\tau_1)$: Kr-88-, Xe-138-Aktivität zum Bestrahlungsende

λ_1 : Zerfallskonstante des jeweiligen Mutternuklides (s^{-1})

t_2 : Abklingzeit (s)

Einige Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Aus Tabelle 3 kann man entnehmen, daß eine Verlängerung der Abklingzeit zu einem Ansteigen des Aktivitätsverhältnisses Kr-88/Xe-138 führt. Damit steigt auch das Verhältnis Rb-88/Cs-138 an.

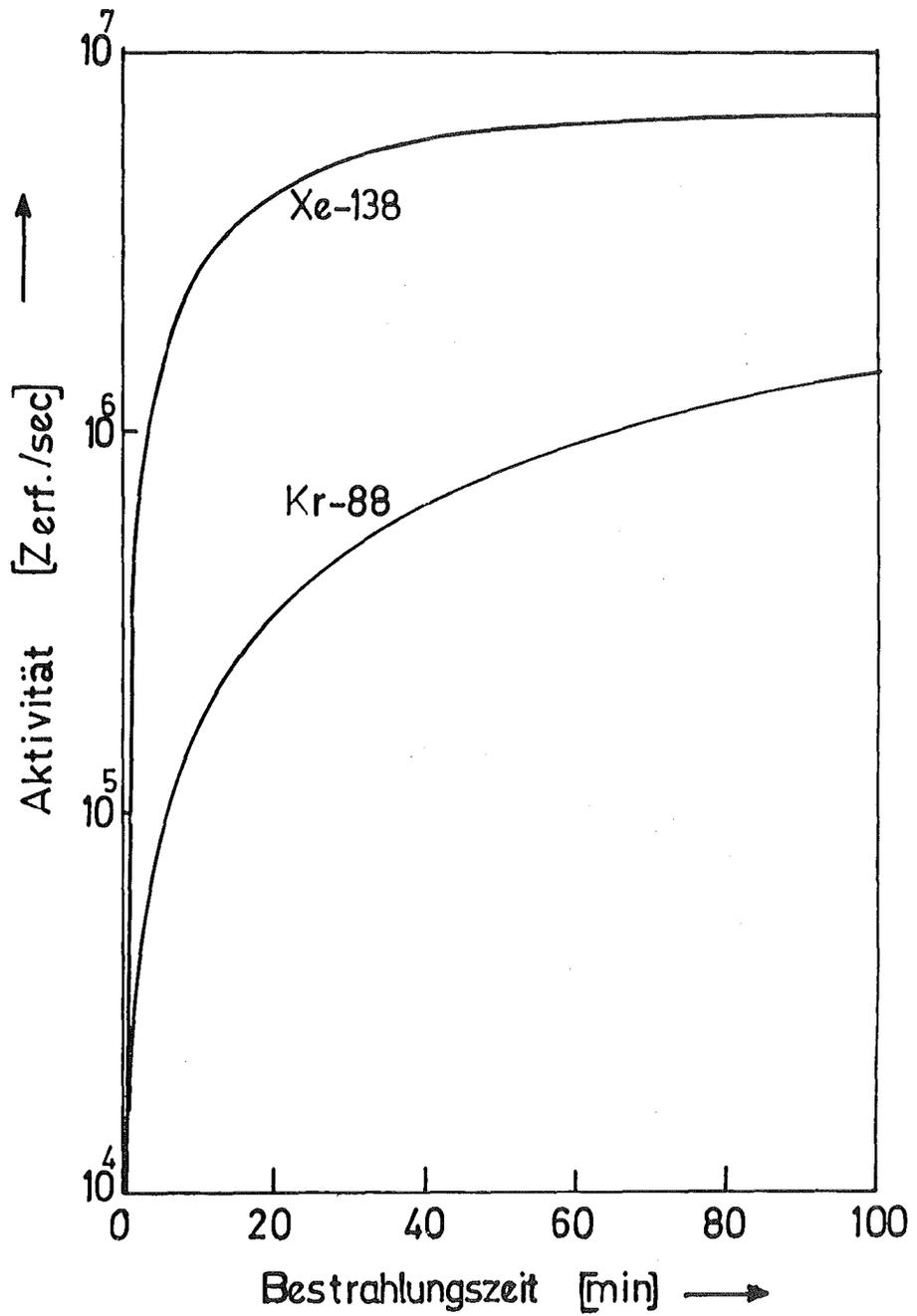


Abb. 4a Der Aktivitätsverlauf der Spaltprodukte Kr-88 bzw. Xe-138 in Abhängigkeit von Bestrahlungsdauer bei der thermischen Spaltung von $1 \mu\text{g}$ U-235 im FR2.

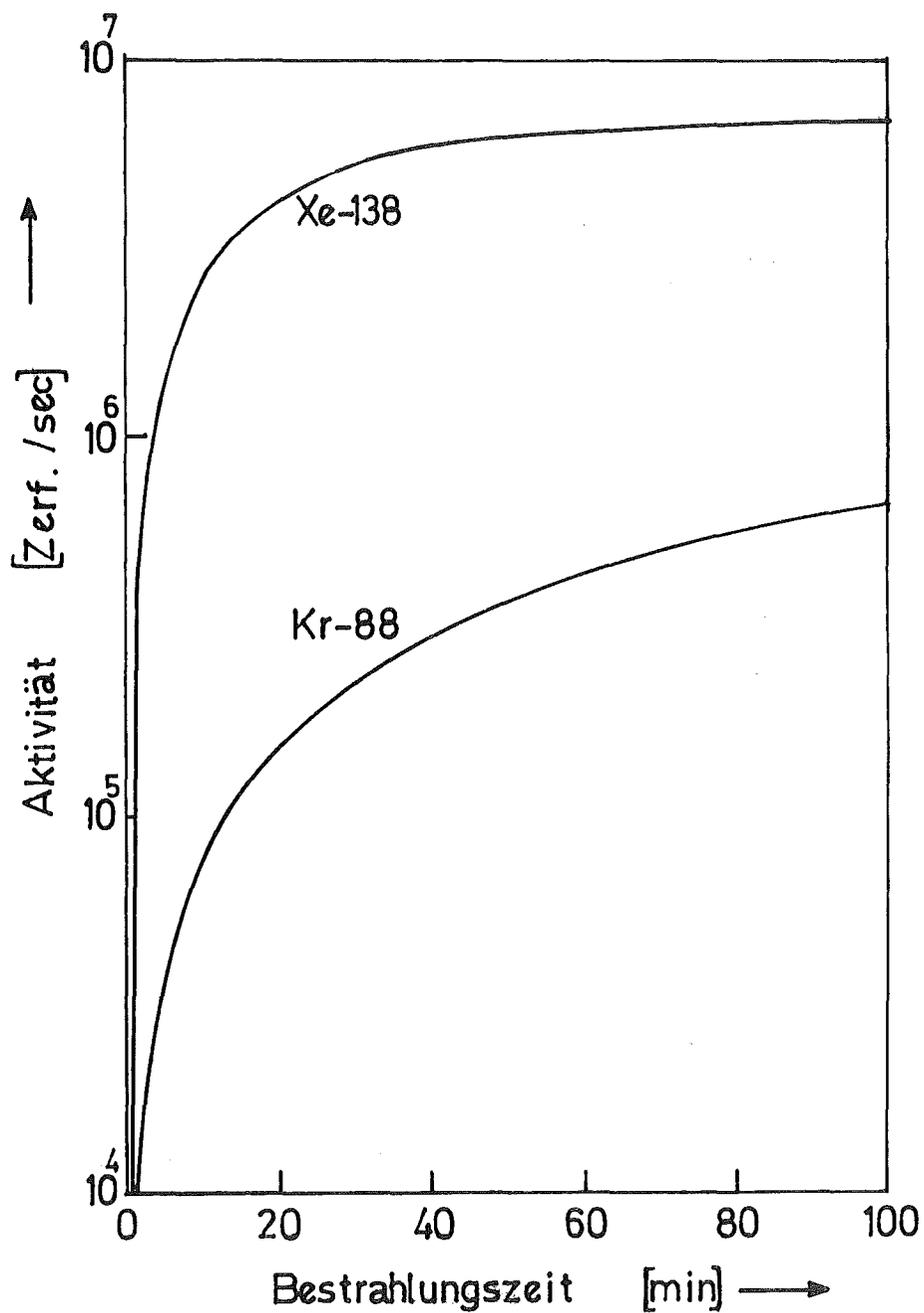


Abb. 4b Der Aktivitätsverlauf der Spaltprodukte Kr-88 bzw. Xe-138 in Abhängigkeit von Bestrahlungsdauer bei der thermischen Spaltung von $1 \mu\text{g}$ Pu-239 im FR2.

Tabelle 3: Die berechneten Kr-88- und Xe-138-Aktivitäten nach 5, 50 und 100 min nach Ende der 10minütigen Bestrahlung von 1 µg U-235 bzw. Pu-239 mit thermischen Neutronen im FR2 ($\phi = 8,3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$)

Spaltmaterial	Abklingzeit (min)	Kr-88-Aktivität Zerf./sec	Xe-138-Aktivität Zerf./sec	Aktivitätsverhältnis Kr-88/Xe-138
U-235	5	$16,7219 \times 10^4$	$206,2926 \times 10^4$	0,0811
	50	$13,8897 \times 10^4$	$23,2379 \times 10^4$	0,5977
	100	$11,3016 \times 10^4$	$1,9376 \times 10^4$	5,8328
Pu-239	5	$7,8866 \times 10^4$	$209,0455 \times 10^4$	0,0377
	50	$6,5509 \times 10^4$	$23,5480 \times 10^4$	0,2782
	100	$5,3302 \times 10^4$	$1,9635 \times 10^4$	2,7146

Die Aktivitätsabnahme der Kr-88- und Xe-138-Nuklide nach Bestrahlungsende ist in den Abb. 5a und 5b für U-235 bzw. Pu-239 graphisch dargestellt.

3.2.3 Das Zeitintervall zwischen Adsorption der Edelgase und ihrer Trennung von den Tochternukliden

Da zum Adsorptionsanfang keine Tochternuklidaktivität vorhanden ist, läßt sich der Aktivitätsverlauf von Rb-88 und Cs-138, die mit Kr-88 und Xe-138 in genetischem Zusammenhang stehen, durch folgende Gleichung ausdrücken /54/

$$A(\tau_3) = A(\tau_2) \frac{T_1}{T_1 - T_2} (e^{-\lambda_1 t_3} - e^{-\lambda_2 t_3}) \quad (4)$$

wobei

$A(\tau_3)$: Tochternuklidaktivität zum Zeitpunkt der Desorption der Mutternuklide

$A(\tau_2)$: Mutternuklidaktivität zum Adsorptionsanfang

T_1, T_2 : Halbwertszeit der Mutter- bzw. Tochternuklide

λ_1, λ_2 : Zerfallskonstante der Mutter- bzw. Tochternuklide (s^{-1})

t_3 : Zeit zwischen Adsorption und Desorption der Mutternuklide (s)

Die Aktivität $A(\tau_3)$ wurde gemäß Gleichung (4) für Rb-88 und Cs-138 für $t_3 = 50, 100, 200$ und 214 Minuten berechnet (Tabelle 4). $A(\tau_2)$ wurde aus Tabelle 3 bei 5 Minuten Abklingzeit entnommen.

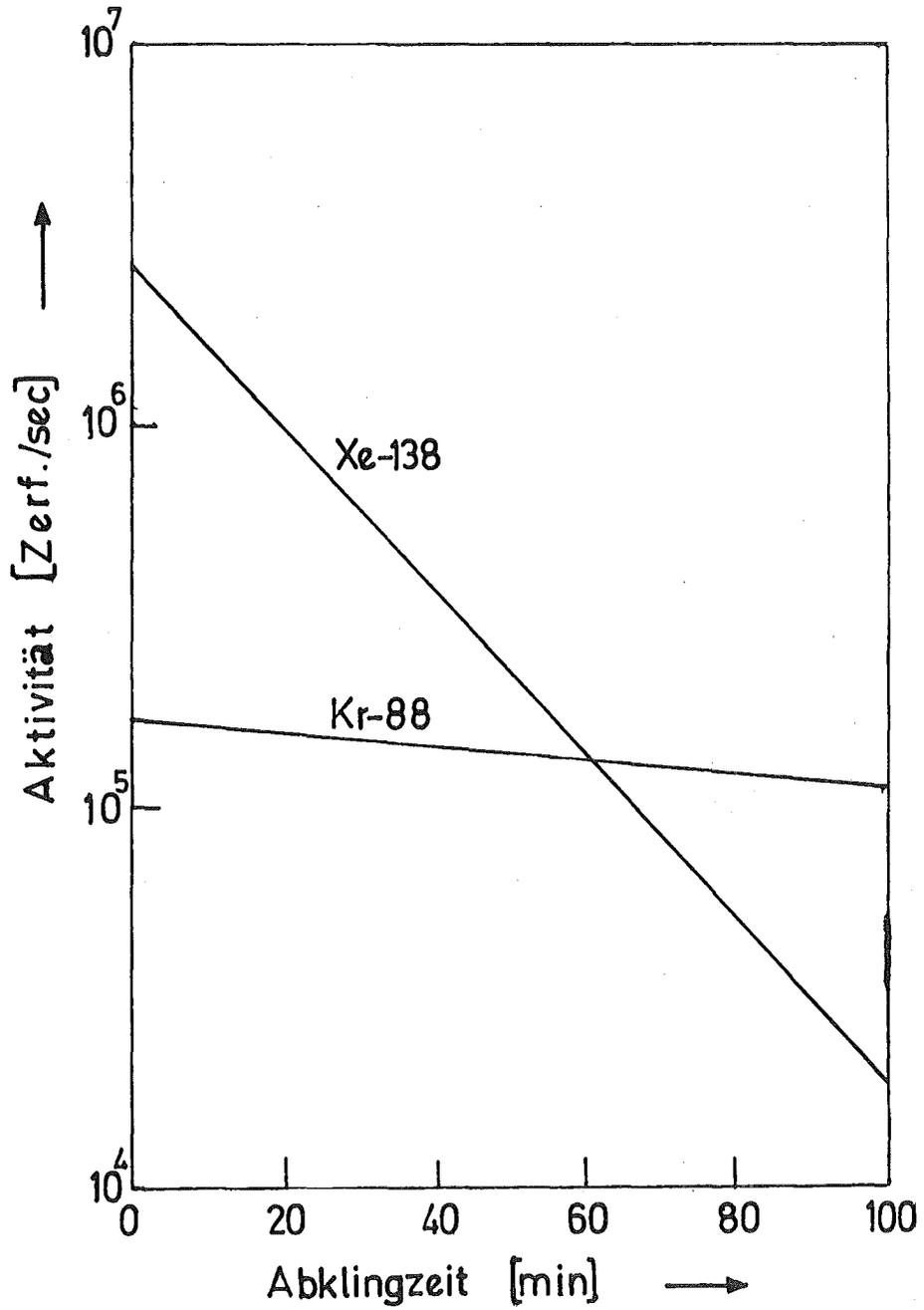


Abb. 5a Der Aktivitätsverlauf der Spaltprodukte Kr-88 bzw. Xe-138 nach Ende einer 10minütigen Bestrahlung von $1 \mu\text{g}$ U-235 im FR2 in Abhängigkeit von der Zeit.

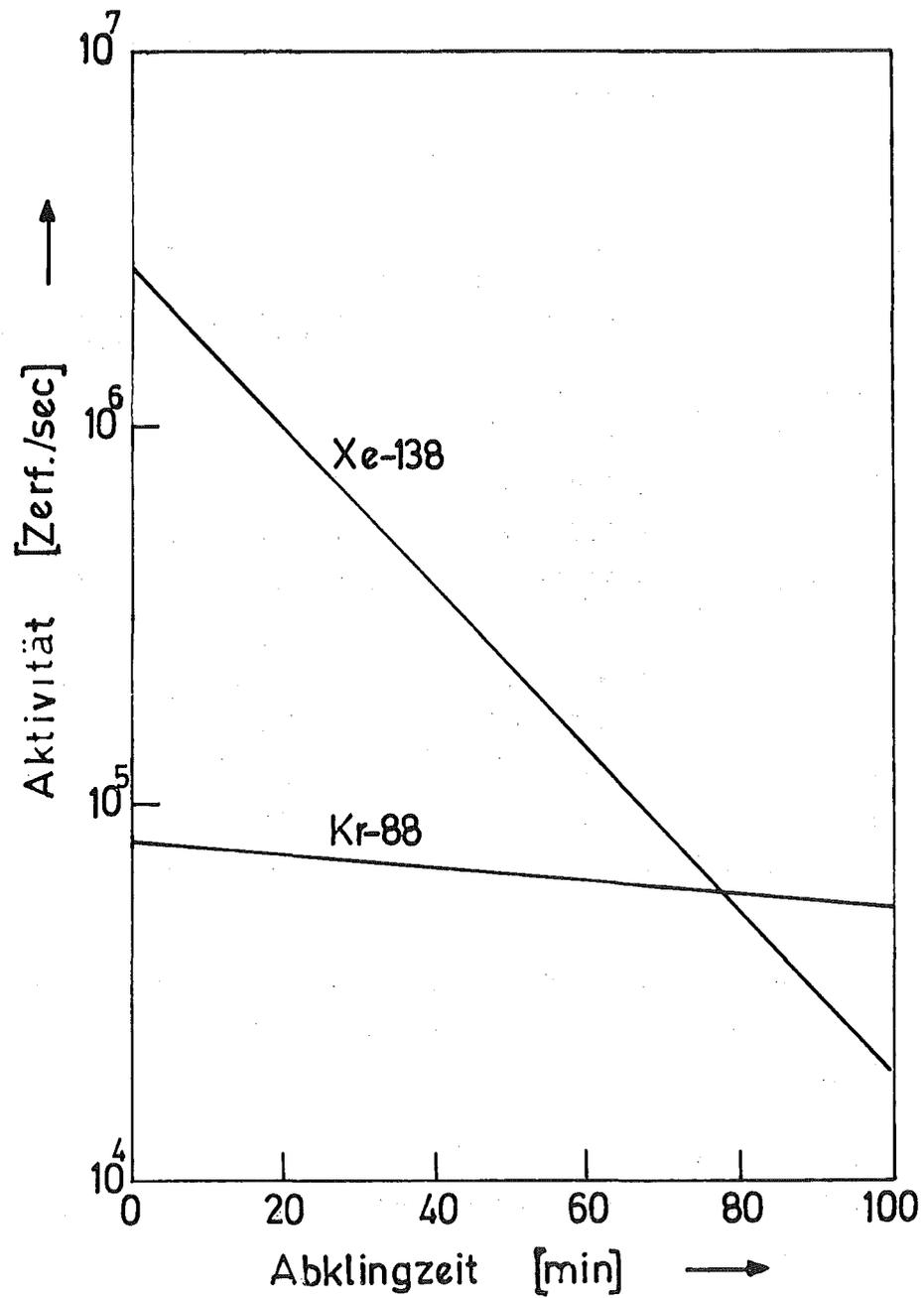


Abb. 5b Der Aktivitätsverlauf der Spaltprodukte Kr-88 bzw. Xe-138 nach Ende einer 10minütigen Bestrahlung von 1 μg Pu-239 im FR2 in Abhängigkeit von der Zeit.

Tabelle 4: Rb-88- und Cs-138-Aktivität sowie das Aktivitätsverhältnis Rb-88/Cs-138 50, 100, 200 und 214 min nach Adsorption der Mutternuklide Kr-88 und Xe-138 an Aktivkohle. A (τ_2) gemäß Tabelle 3 bei 5 min Abklingzeit.

Spaltmaterial	t	Aktivität		Rb-88/Cs-138-Aktivitätsverhältnis
		Zerf./sec Rb-88	Zerf./sec Cs-138	
U-235	50	$12,5483 \times 10^4$	$40,9594 \times 10^4$	0,3064
	100	$11,9948 \times 10^4$	$17,5134 \times 10^4$	0,6849
	200	$8,1878 \times 10^4$	$2,1777 \times 10^4$	3,7598
	214	$7,7131 \times 10^4$	$1,6161 \times 10^4$	4,7727
Pu-239	50	$5,9182 \times 10^4$	$41,5036 \times 10^4$	0,1426
	100	$5,6579 \times 10^4$	$17,7472 \times 10^4$	0,3188
	200	$3,8616 \times 10^4$	$2,2067 \times 10^4$	1,7499
	214	$3,6378 \times 10^4$	$1,6377 \times 10^4$	2,2213

Aus Tabelle 4 kann man entnehmen, daß eine Verlängerung der Adsorptionszeit der Mutternuklide zu einem Ansteigen des Aktivitätsverhältnisses Rb-88/Cs-138 führt.

Der Aktivitätsverlauf der Kr-88/Rb-88- und Xe-138/Cs-138-Systeme ist in den Abbildungen 6a und 6b für U-235 bzw. Pu-239 graphisch dargestellt.

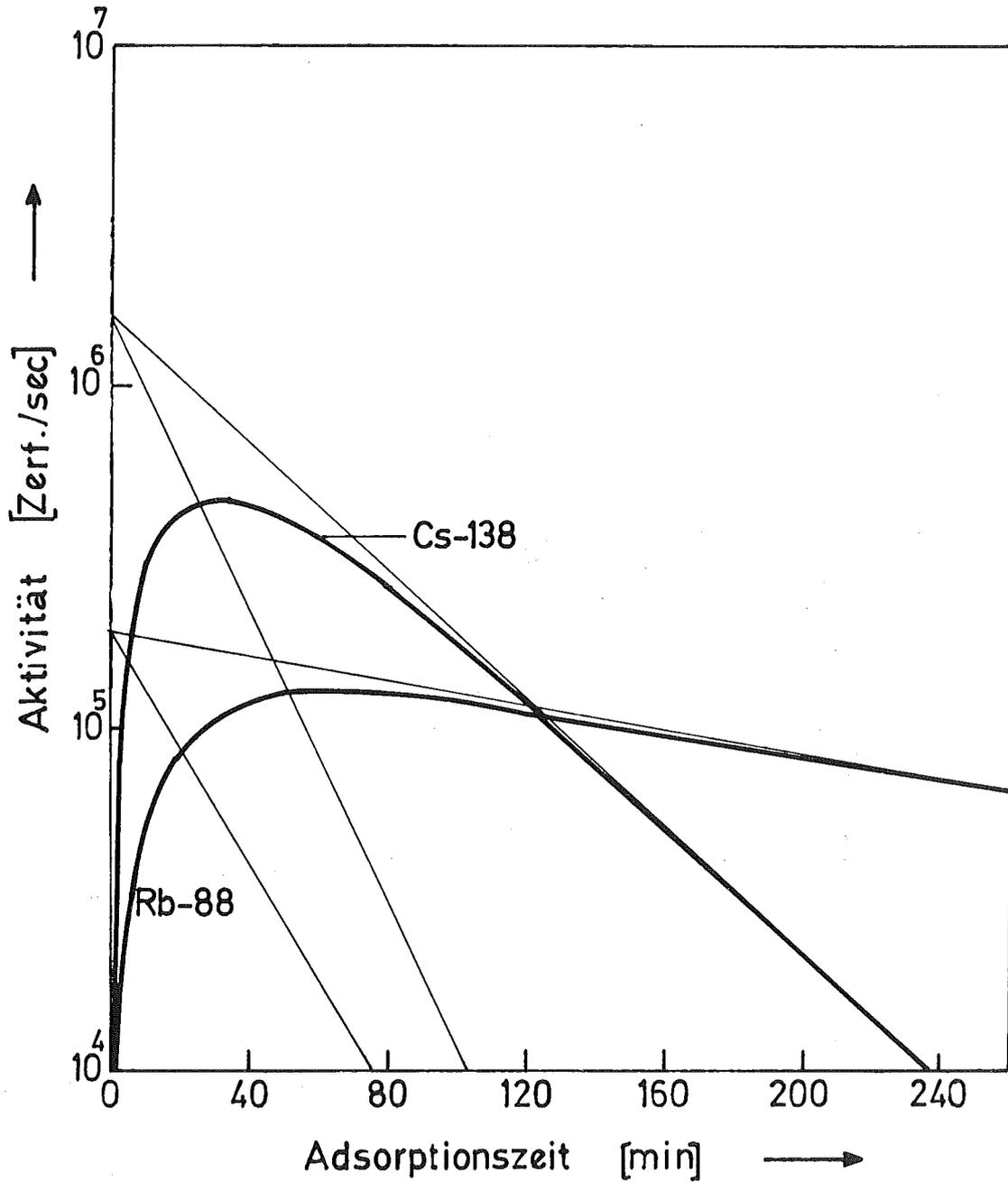


Abb. 6a Graphische Darstellung der Gleichung

$$A(\tau_3) = A(\tau_2) \frac{T_1}{T_1 - T_2} (e^{-\lambda_1 t_3} - e^{-\lambda_2 t_3})$$

 für Kr-88/Rb-88- und Xe-138/Cs-138-Systeme, wobei $A(\tau_2)$
 die Aktivität des jeweiligen Mutternuklides ist, die 5 min nach
 Bestrahlungsende im FR2 von 1 μg U-235 noch vorhanden ist.

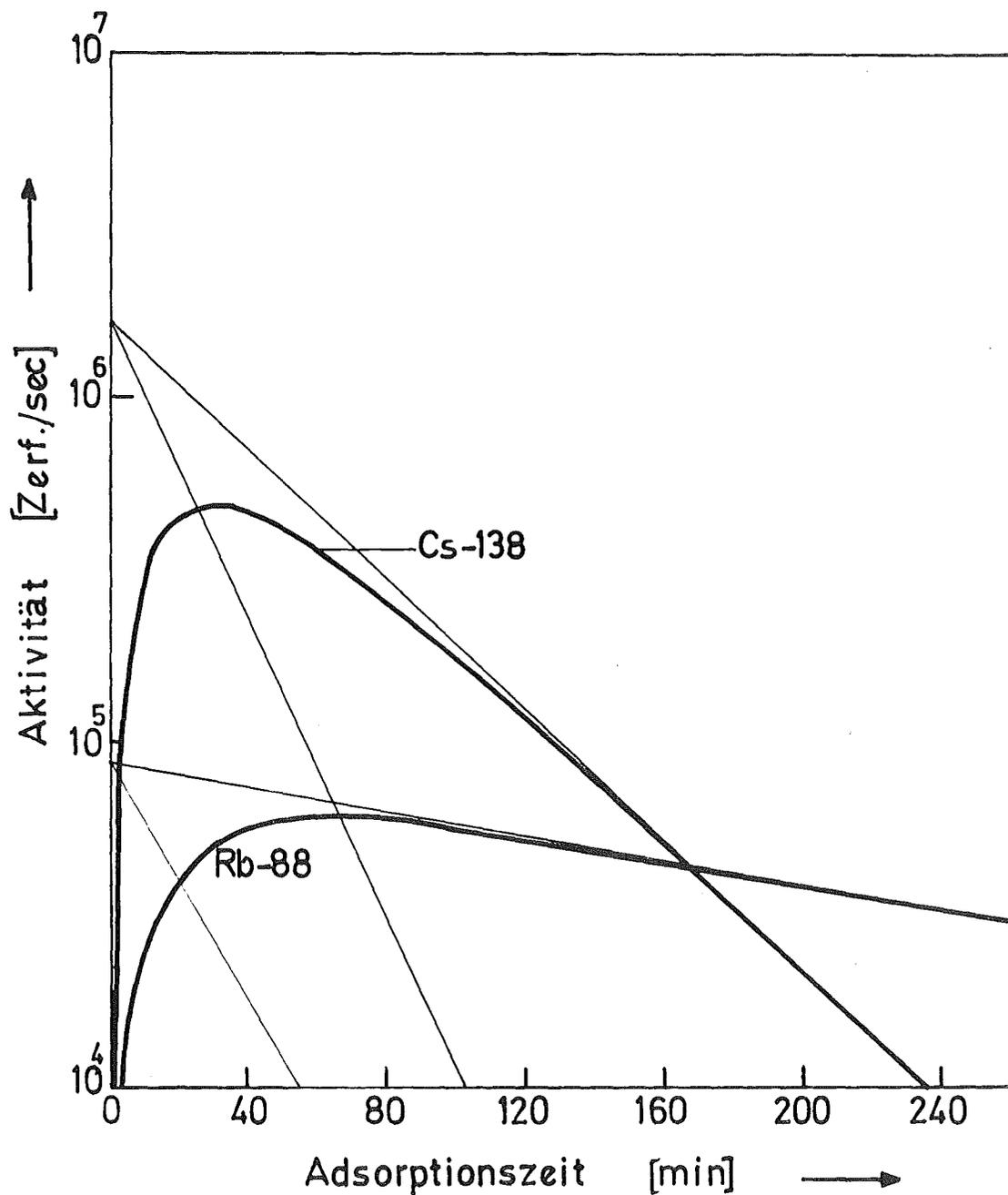


Abb. 6b Graphische Darstellung der Gleichung

$$A(\tau_3) = A(\tau_2) \frac{T_1}{T_1 - T_2} (e^{-\lambda_1 t_3} - e^{-\lambda_2 t_3})$$

für Kr-88/Rb-88- und Xe-138/Cs-138-Systeme, wobei $A(\tau_2)$ die Aktivität des jeweiligen Mutternuklides ist, die 5 min nach Bestrahlungsende im FR2 von 1 μ g Pu-239 noch vorhanden ist.

3.2.4 Das Zeitintervall zwischen Entgasung und Meßbeginn der Tochternuklide

Nach Abtrennung der Mutternuklide wird in diesem Zeitintervall der Aktivitätsverlauf des Tochternuklids durch Gleichung (5) beschrieben:

$$A (\tau_4) = A (\tau_3) e^{-\lambda_2 t_4} \quad (5)$$

wobei

A (τ_4): Nuklidaktivität zum Zeitpunkt des Meßbeginns

A (τ_3): Nuklidaktivität zum Zeitpunkt der Entgasung

λ_2 : Zerfallkonstante des Tochternuklids (s^{-1})

t_4 : die Zeit zwischen Entgasung und Meßbeginn (s)

Für $t_4 = 4$ Minuten und $A (\tau_3) =$ Anfangsaktivität zum Zeitpunkt bei Abtrennung der Mutternuklide gemäß Tabelle 4 erhält man folgende Werte (Tabelle 5).

Tabelle 5: Rb-88- und Cs-138-Aktivitäten sowie ihr Verhältnis zum Beginn der γ -Vermessung, nach 4 min von Abtrennung der Mutternuklide

	Aktivität		Verhältnis Rb-88/Cs-138
	Zerf./sec Rb-88	Zerf./sec Cs-138	
U-235	$6,6009 \times 10^4$	$1,4833 \times 10^4$	4,4501
Pu-239	$3,1133 \times 10^4$	$1,5031 \times 10^4$	2,0713

Die Aktivitätsabnahme der Rb-88- und Cs-138-Nuklide ist in Abb. 7a und 7b für U-235 bzw. Pu-239 graphisch dargestellt.

3.2.5 Zählausbeute der Meßanordnung /nach 55/

Die Zählausbeute η gibt an, welcher Bruchteil der Zerfallprozesse gemessen wird.

Die Impulsrate I ist mit der Aktivität über die Zählausbeute verknüpft.

$$I = \eta \cdot A. \quad (6)$$

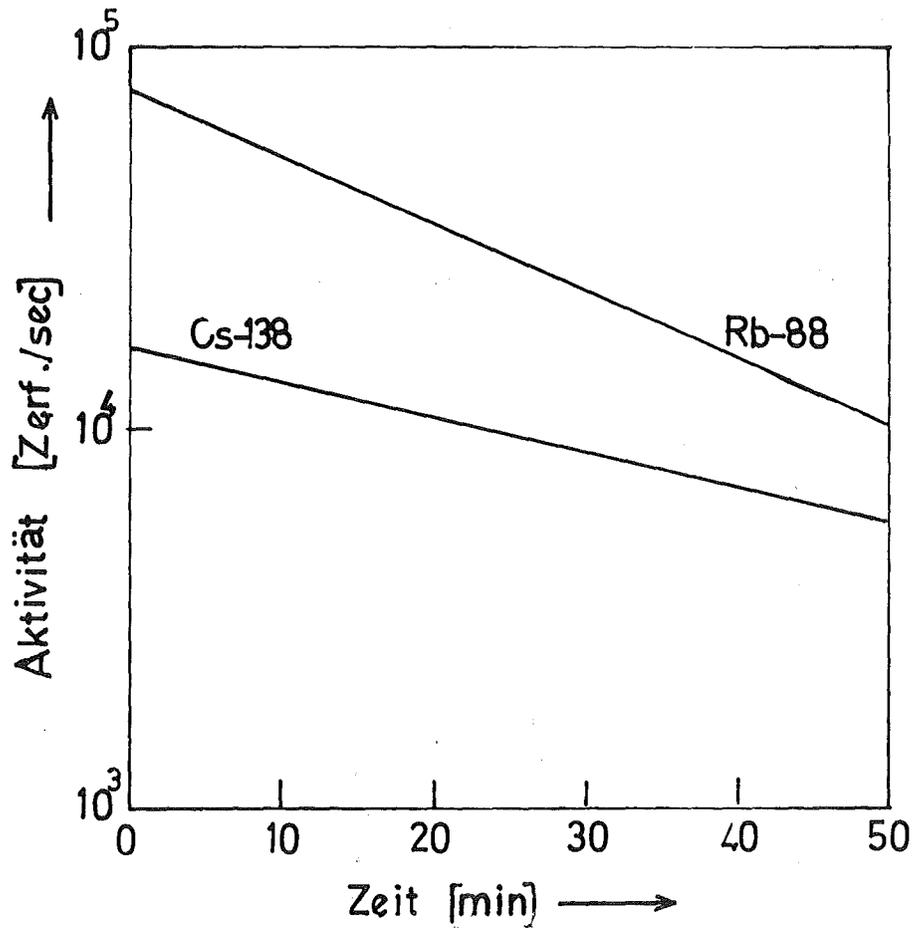


Abb. 7a Der Aktivitätsverlauf der Tochternuklide Rb-88 und Cs-138, die von ihren Mutternukliden getrennt sind bei thermischer Spaltung von $1 \mu\text{g}$ U-235 in Abhängigkeit von der Zeit

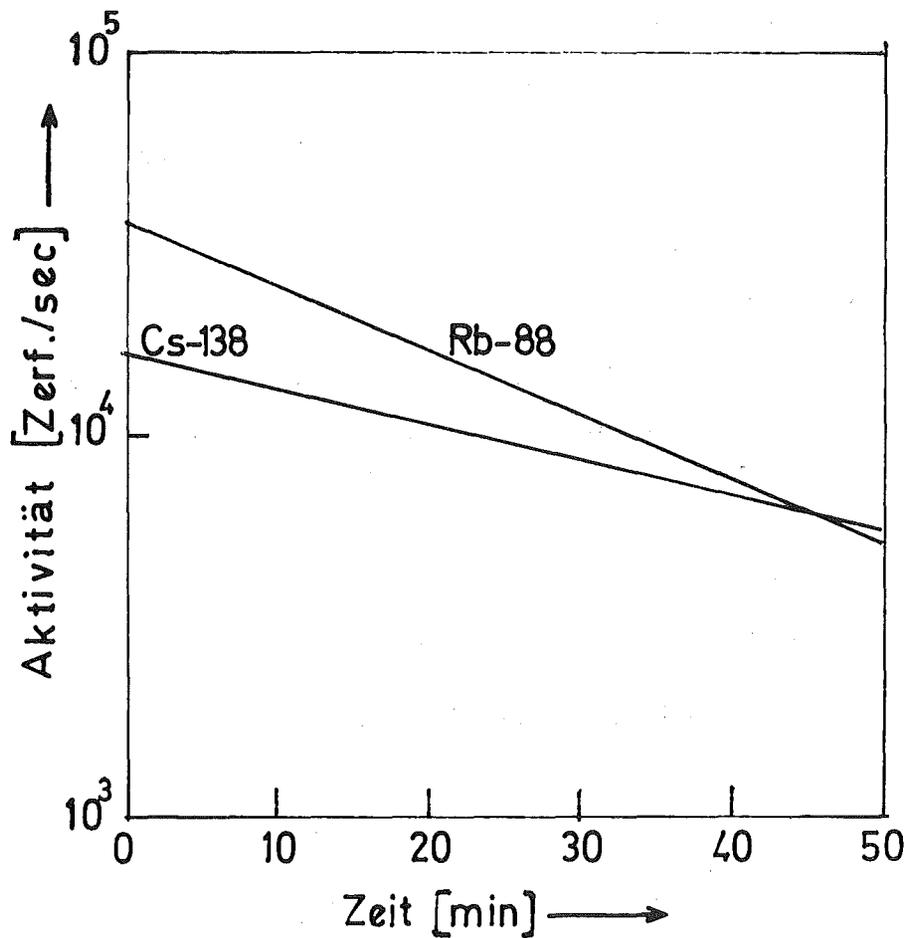


Abb. 7b Der Aktivitätsverlauf der Tochternuklide Rb-88 und Cs-138, die von ihren Mutternukliden getrennt sind bei thermischer Spaltung von 1 μg Pu-239 in Abhängigkeit von der Zeit

Die Zählrohrbeute η ist abhängig von der Art der Strahlung, ihrer Energie, der Art des Detektors, der geometrischen Anordnung, der Selbstabsorption der Strahlung im Präparat und der Rückstreuung der Strahlung. Außerdem geht die Häufigkeit des vom Detektor erfaßten Überganges ein.

Die Zählrohrbeute η kann man als Produkt vom Photowirkungsgrad der Meßanordnung $E_p(E_\gamma)$ und der Emissionshäufigkeit $H(E_\gamma)$ der betreffenden γ -Linie des Nuklids betrachten.

$$\eta = E_p(E_\gamma) \cdot H(E_\gamma) \quad (7)$$

Für die verwendete Meßanordnung gilt für Rb-88 und Cs-138 folgendes:

$$E_p \quad (1438 \text{ KeV von Cs-138}) = 2,65 \times 10^{-4}$$
$$E_p \quad (1834 \text{ KeV von Rb-88}) = 1,97 \times 10^{-4}.$$

Die oben berechneten γ -Aktivitäten des Rb-88 und Cs-138 und ihre Verhältnisse (Tab. 5) bei thermischer Spaltung von einem μg U-235 bzw. Pu-239 zum Zeitpunkt der Messung zeigen unter Berücksichtigung der Emissionshäufigkeit

$$H_\gamma \quad (1438 \text{ KeV von Cs-138}) = 0,752$$
$$H_\gamma \quad (1834 \text{ KeV von Rb-88}) = 0,232$$

folgende Impulsraten bei der angewandten Meßanordnung:

	I(Rb-88) Zerf./sec	I(Cs-138) Zerf./sec	$\frac{I(\text{Rb-88})}{I(\text{Cs-138})}$
für U-235	3,0169	2,9559	1,0206
für Pu-239	1,4229	2,9954	0,4750

Aufgrund dieser Überlegungen wurde das auf Seite 34 angegebene Arbeitsschema aufgestellt.

4. Experimenteller Teil

4.1 Die Apparatur

U-235 und Pu-239 in Form ihrer Nitrate werden in Mengen von 5-30 µg des jeweiligen Isotops oder eines Gemisches der beiden Isotopen in Quarzampullen eingefüllt. Die Nitratlösung wird in der Ampulle mit Infrarotlicht eingetrocknet. Danach wird die Ampulle abgeschmolzen und über die Rohrpost in den FR2 geschossen, wo sie mit thermischen Neutronen bei einer Flußdichte von $8,3 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 10 Minuten lang bestrahlt wird. Die Quarzampulle mit den Spaltprodukten kann erst 4-6 min nach Bestrahlungsende in der in der Abbildung 8 dargestellten Vorrichtung behandelt werden. Die 40-50 mm lange und 10 mm breite Ampulle (1) wird durch den Trichter mit Hahn (2), der mit 15 mm Bohrung versehen ist, in einen an den Trichterstiel aufgezogenen ca. 100 mm langen und 13-14 mm dicken PVC-Schlauch eingeführt (3).

Der Trichter ist seitlich über einen Hahn (4) an eine Heliumflasche angeschlossen. Der Schlauch ist von einem zweiten 14-16 mm dicken Schlauch ummantelt. Beide Schläuche sind oben direkt an die Olive des Trichters (\emptyset 18-19 mm), nach Aufwärmen der Schläuche und An fetten der Olive, und unten an einem Zwischenstück (5) dicht angezogen und mit Klammern befestigt. Das Zwischenstück besteht oben aus einem 20-30 mm langen und 15 mm dicken, mit Glaswolle gefülltem Ansatzrohr und unten aus einem NS-10-Kern. Der obere und der untere Teil sind durch eine Fritte (6) getrennt, auf der sich Glaswolle befindet. Diese verhindert, daß die Ampulle auf den oberen Rand des Ansatzrohres auffällt und zerbricht. Ferner wird dadurch vermieden, daß bei der Versuchsdurchführung Glassplitter oder feste Spaltprodukte mit den Spaltedelgasen im Heliumstrom zum Absorbenten mitgeschleppt werden. Am NS-10-Kern des Ansatzrohres ist eine NS-10-Hülse mit Olive (7) durch Federn befestigt. Von dort führt ein ca. 5 mm dicker und etwa 120 mm langer PVC-Schlauch (8) senkrecht durch eine 50 mm dicke Bleiabschirmung (9) in die darunterliegende Auffangvorrichtung. Diese besteht aus einer waagrechten Glasspirale von etwa 7 cm Durchmesser, die mit zwei 7 mm dicken und 12 cm langen Ansatzrohren verbunden ist, von denen das Ausgangsrohr (11) am Übergang von der Spirale mit einer Fritte (12) versehen ist. Dadurch wird eine Bewegung der Aktivkohle in der Spirale in Strömungsrichtung vermieden.

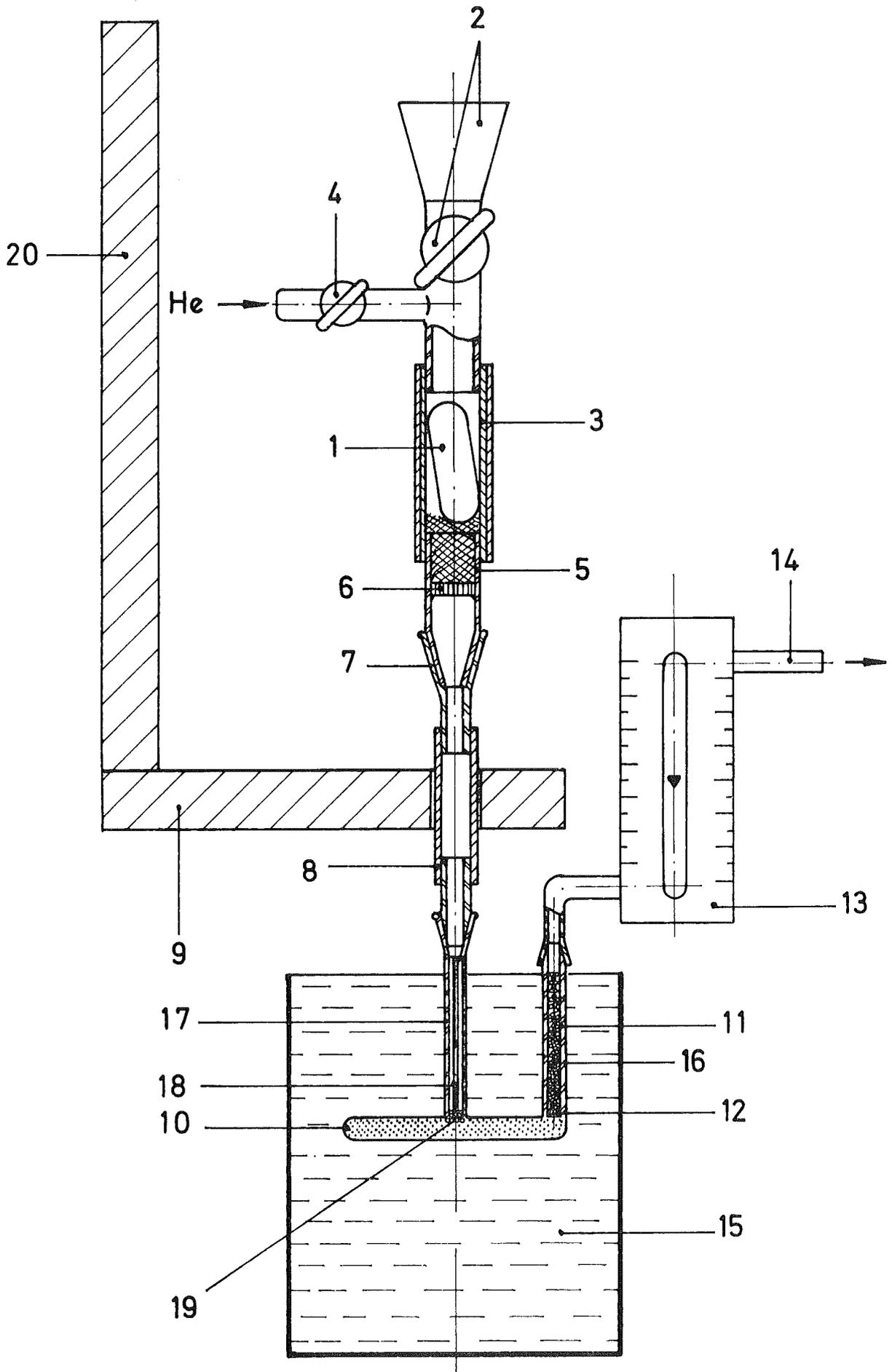


Abb. 8 Versuchsanordnung

Zu Abb. 8:

1. Quarzampulle
2. Einfülltrichter mit Absperrhahn
3. PVC-Schläuche
4. He-Absperrhahn
5. Zwischenstück mit NS-10-Kern und Glaswolle
6. Fritte
7. Hülse mit NS-10-Schliff
8. PVC-Verbindungsschlauch
9. Bleiabschirmung
10. Glasspirale
11. Ausgangsrohr
12. Fritte
13. Rotameter
14. PVC-Schlauch
15. fl. Stickstoff
16. Glasperlen
17. Eingangsrohr
18. Kapillarrohr
19. Glasperlen
20. Bleiwand (50 mm dick)

Die Spirale ist durch die Ansatzrohre über eine Kern-Hülse-Kupplung zentral mit dem Schlauch (8) und seitlich an ein Rotameter (13) angeschlossen. Dieses ist andererseits mit einem langen Schlauch (14) verbunden, der dazu dient, die eventuell mitgeführte Aktivität in die Abluft abzuführen. Die Spirale ist mit Aktivkohle (0,3-0,5 mm Körnung) gefüllt und in flüssigem Stickstoff (15) (-196°C) eingetaucht. Oberhalb der Fritte (12) am Ausgangsansatzrohr befinden sich Glasperlen (16) (\varnothing 1-2 mm). Diese dienen zur Stabilisierung der Strömungsgeschwindigkeit. Der leere Raum des Eingangs-Ansatzrohres (17) wurde mit einem entsprechend dicken Kapillarrohr (18) gefüllt, das von der Aktivkohle in der Spirale durch eine dünne Schicht von Glasperlen getrennt wurde +) (19). Dadurch wird die Bewegung der Aktivkohle innerhalb der Spirale weder vorwärts noch rückwärts möglich. Somit ist die Reproduzierbarkeit der Lokalisierung der adsorbierten Edelgase bzw. ihrer anwachsenden Tochteraktivität gewährleistet. Die ganze Apparatur wurde in einem Abzug aufgebaut und der obere Teil (heiße Teil) frontal mit einer 50 mm dicken Bleiwand (20) abgeschirmt.

4.2 Arbeitsschema

Nachdem man die Ampulle mit den Spaltprodukten in den PVC-Schlauch (3) eingeführt hat, wird der Trichter-Hahn (2) geschlossen und Helium durch den Hahn (4) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 180 l/h zugeführt. Dann zerbricht man durch Zusammenpressen des PVC-Schlauches (3) mit Hilfe einer langen Zange, die in dem PVC-Schlauch sichtbare Quarzampulle und läßt 4 min lang Helium mit der oben genannten Strömungsgeschwindigkeit durch die Apparatur fließen, damit die Edelgase vollständig auf der Aktivkohle adsorbiert werden.

+) Die Füllung des ganzen Eingang-Ansatz-Rohres mit Glasperlen hat sich nicht bewährt, da die Glasperlen das Xenon bei -196°C genauso gut wie Aktivkohle adsorbiert haben, und die Cs-138-Aktivität sich im Eingang-Ansatzrohr statt in der Spirale wie die Rb-88-Aktivität ansammelte.

Nachdem die Spaltedelgase 214 min unter Kühlung bei -196°C zerfallen sind und sich ihre Tochteraktivität gebildet hat, läßt man Stickstoff durch die Spirale unter Aufwärmen mit kochendem Wasser zwei Minuten lang strömen, damit der Rest an Spaltedelgasen vollständig desorbiert wird. Mit Beginn der Entgasung stehen die nichtflüchtigen Tochternuklide nicht mehr in genetischem Zustand mit ihren Mutternukliden.

Die Messung der γ -Aktivitäten der Tochternuklide Rb-88 und Cs-138 beginnt nach etwa 4 min ⁺⁾ . Die bei den verschiedenen Versuchen gemessenen Aktivitäten sind im folgenden zusammengestellt.

Der Aktivitätsverlauf der Kr-88/Rb-88- und Xe-138/Cs-138-Systeme während der Versuchsdurchführung sind für U-235 bzw. Pu-239 in den Abbildungen 9 bzw. 10 graphisch dargestellt.

+) Die Messung der γ -Aktivitäten wurde mit dem folgenden Ge(Li)-Detektor vorgenommen:

Modell: 7247 S/N DI

Empfindliches Volumen: ca. 30 cm³

Energieauflösungsvermögen: ca. 4 KeV für Co-60

Hersteller: Canberra, USA

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein 4096-Kanal-Analysator der Fa. Wenzel verwendet, der mit digitalem Fenster zur Ausgabe selektiver Spektrenbereiche ausgerüstet ist. Ausgabe über Teletype-Schreibmaschine.

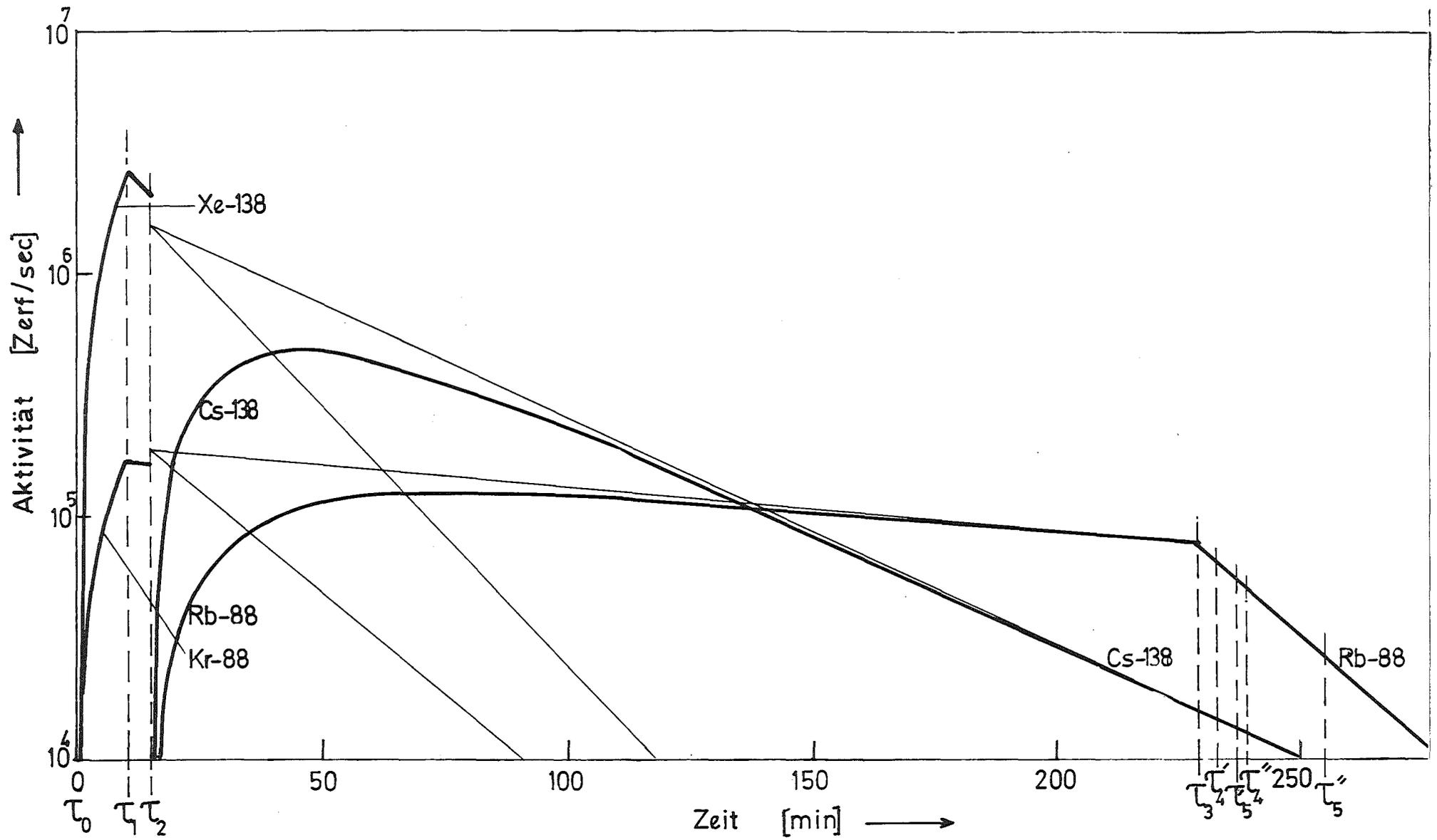


Abb. 9 Aktivitätsverlauf der Kr-88/Rb-88- und Xe-138/Cs-138-Systeme während und nach U-235-Bestrahlung

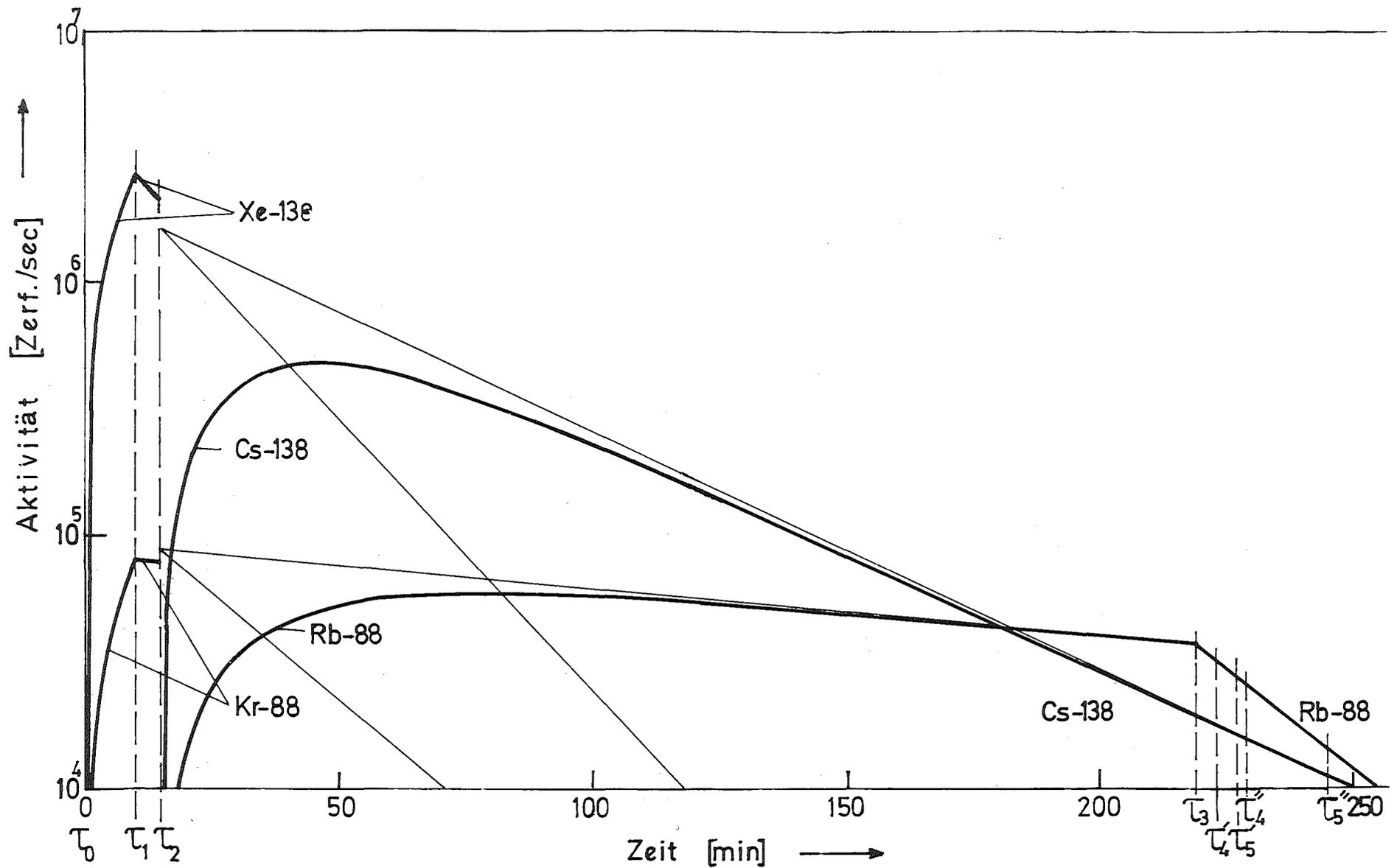


Abb. 10 Aktivitätsverlauf der Kr-88/Rb-88- und Xe-138/Cs-138-Systeme während und nach Pu-239-Bestrahlung

5. Ergebnisse und Diskussionen

Die in diesen Untersuchungen ausgearbeitete Methode macht es möglich, von den Tochternukliden γ -Spektren zu erhalten (Abb. 11), deren Peaks mit hoher Genauigkeit auswertbar sind. Aus der Peakfläche der gewählten γ -Linie des Tochternuklides kann man die kummulative Spaltausbeute des Mutternuklides errechnen. Dies läßt sich unter den Arbeitsbedingungen dieser Untersuchungen folgendermaßen durchführen:

Zunächst wird die Peakfläche F , die die Zahl der von der Meßanordnung während der Meßzeit erfaßten Zerfallprozesse darstellt, durch das entsprechende η (s. S. 27 und 30) dividiert und wegen der Totzeit korrigiert und auf Meßbeginn zurückgerechnet werden, sodaß

$$A (T_4) = \frac{F}{\eta} \cdot f_1 \cdot f_2 \quad (5a)$$

wobei

$$f_1 = \frac{1 - e^{-\lambda_2 t_m}}{1 - e^{-\lambda_2 t_r}} \cdot \frac{t_r}{t_m} : \text{Faktor für die Totzeitkorrektur}$$

$$f_2 = \frac{\lambda_2}{1 - e^{-\lambda_2 t_m}} : \text{Faktor für die Zurückrechnung auf den Zeitpunkt des Beginns der Messung}$$

F : die Zählrate (Peakfläche)

η : die Zählausbeute

λ_2 : die Zerfallkonstante des jeweiligen Tochternuklides

t_m : die irrealen Meßdauer (live)

t_r : die reale Meßdauer ist.

Mit Hilfe von Gleichungen (5,4,3) läßt sich die Aktivität des jeweiligen Mutternuklides $A (T_1)$ zum Bestrahlungsende zurückrechnen und durch Einsetzen von $A (T_1)$ in Gleichung (2) läßt sich die kummulative Ausbeute (Y) von Kr-88 und Xe-138 für thermische Spaltung von U-235 und Pu-239 ermitteln. Dabei muß man die Schwankungen der Flußdichte der Neutronen im FR2 von Versuch zu Versuch bei der Berechnung berücksichtigen, indem man die Aktivität bei dem jeweiligen Versuch mit dem entsprechenden, durch Messung eines mitbestrahlten Co-60-Monitors ermittelten, Faktor korregiert.

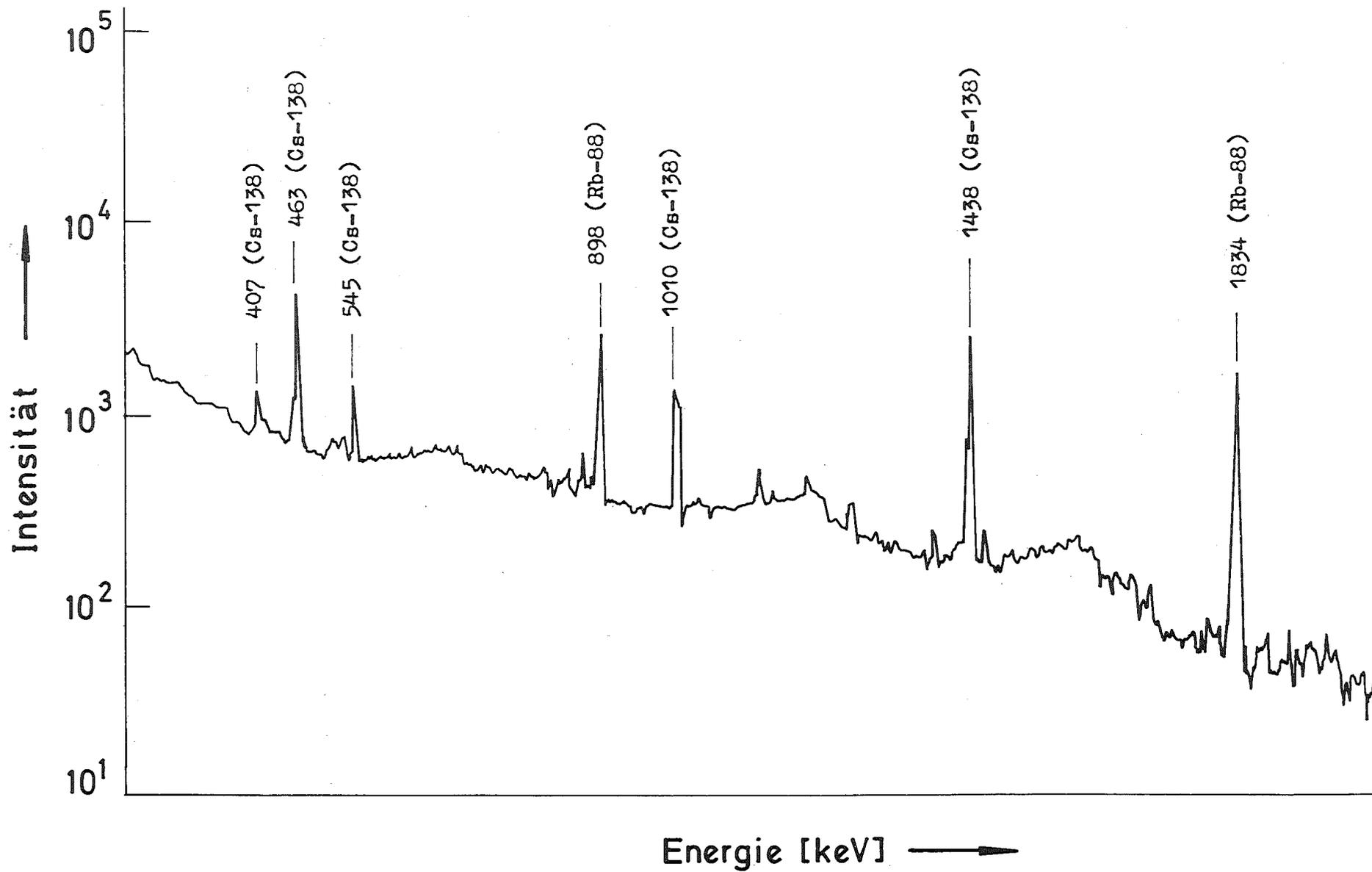


Abb. 11 γ -Spektrum der Spaltedelgastöchter nach deren Abtrennung von den Mutternukliden

5.1 Die kumulativen Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 für die thermische Spaltung von U-235

U-235 wurde in Mengen von 8-28 μg untersucht. Die γ -Aktivität des Rb-88 und Cs-138 wurde 4 und 10 Minuten nach Abtrennung der Mutternuklide 4 bzw. 16 min lang gemessen. Die dabei aus der Peakfläche des Rb-88 und Cs-138 zurückgerechnete kumulative Spaltausbeute an Kr-88 und Xe-138 sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die in dieser Tabelle vorkommenden Bezeichnungen bedeuten:

F(Rb-88) I und II: die von der Meßanordnung während der ersten bzw. zweiten Messung erfaßten Rb-88- γ -Zerfälle der Energie 1834 KeV

F(Cs-138) I und II: die von der Meßanordnung während der ersten bzw. zweiten Messung erfaßten Cs-138- γ -Zerfälle der Energie 1438 KeV

f(fl): Korrekturfaktor für die durch mit bestrahlten Co-Monitore ermittelte Neutronenflußschwankung

$t_1 = \tau_1 - \tau_0(\text{min})$: die Zeit zwischen Bestrahlungsanfang (τ_0) und Bestrahlungsende (τ_1)

$t_2 = \tau_2 - \tau_1(\text{min})$: die Zeit zwischen Bestrahlungsende (τ_1) und Adsorption (τ_2) der Edelgase an Aktivkohle, getrennt von allen übrigen Spaltprodukten

$t_3 = \tau_3 - \tau_2(\text{min})$: die Zeit zwischen der Adsorption der Edelgase an Aktivkohle (τ_2) und ihrer Abtrennung (τ_3) von den inzwischen gebildeten Tochternukliden

$t'_4 = \tau'_4 - \tau_3(\text{min})$: die Zeit zwischen Entgasung (τ_3) und dem Beginn der I Messung (τ'_4)

$t''_4 = \tau''_4 - \tau_3(\text{min})$: die Zeit zwischen Entgasung (τ_3) und dem Beginn der II Messung (τ''_4)

$t'_5 = \tau'_5 - \tau'_4(\text{min})$: die irreale (live) Zeit zwischen dem Beginn (τ'_4) und Ende (τ'_5) der I Messung

$t''_5 = \tau''_5 - \tau''_4(\text{min})$: die irreale (live) Zeit zwischen dem Beginn (τ''_4) und Ende (τ''_5) der II Messung

$t'_6(\text{min})$: die reale Zeit der I Messung

$t''_6(\text{min})$: die reale Zeit der II Messung

$Y_{\text{Kr-88}}^{\text{U-235}}$: die in jeweiligem Versuch gefundene kumulative Ausbeute an Kr-88 bei der thermischen Spaltung von U-235 in %

$Y_{\text{Xe-138}}^{\text{U-235}}$: die in jeweiligem Versuch gefundene kumulative Ausbeute an Xe-138 bei der thermischen Spaltung von U-235 in %

Tabelle 6: Die kumulativen Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 für die thermische Spaltung von U-235

Versuch Nr.	bestrahlte Menge an U-235 (µg)	F(Rb-88)		F(Cs-138)		f(fl)	Zeitabschnitte (min)						y ^{U-235} _{Kr-88}		y ^{U-235} _{Xe-138}	
		I.Messung	II.Messung	I.Messung	II.Messung		t ₁	t ₂	t ₃	t ₄ ^I t ₄ ^{II}	t ₅ ^I t ₅ ^{II}	t ₆ ^I t ₆ ^{II}	I.Messung	II.Messung	I.Messung	II.Messung
1	27,775	15776	13332	1,0229	10	5	214	4	4	4,7500	3,1092	5,5063				
		40579	55994	10				16	18,1833	3,0045	5,2199					
2	14,330	7509	7581	1,0622	10	4	224	4	4	4,3500	2,9641	5,3956				
		18715	22441	10				16	17,0000	2,9342	5,1753					
3	25,130	14023	12037	1,1061	10	8	214	4	4	4,6167	3,2233	5,0143				
		34880	37142	10				16	17,6667	3,2053	5,0327					
4	11,084	7127	7836	0,9702	10	5	214	4	4	4,3500	3,2016	5,5859				
		18422	24496	10				16	16,8667	3,2793	5,6499					
5	8,688	5074	5456	1,003	10	5	214	4	4	4,2167	2,9905	5,1084				
		12771	16794	10				16	16,6167	2,9775	5,0822					

Aus dieser Tabelle ergibt sich ein Mittelwert für $y_{\text{Kr-88}}^{\text{U-235}} = 3,089 \pm 0,128 (\pm 4 \%)$ und

für $y_{\text{Xe-138}}^{\text{U-235}} = 5,277 \pm 0,238 (\pm 4,5 \%)$

5.2 Die kummulative Spaltausbeute an Kr-88 und Xe-138 für die thermische Spaltung von Pu-239

Pu-239 wurde nach demselben Arbeitsschema untersucht wie U-235. Die bestrahlten Mengen von Pu-239 und die gefundenen kumulativen Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Die Bezeichnungen haben dieselben Bedeutungen wie die in der Tabelle 6.

Tabelle 7: Die kumulativen Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 für die thermische Spaltung von Pu-239

Versuch Nr.	bestrahlte Menge an Pu-239 (µg)	F(Rb-88)		F(Cs-138)		f(fl)	Zeitabschnitte (min)						y _{Pu-239} Kr-88		y _{Pu-239} Xe-138	
		I.Messung II.Messung	I.Messung II.Messung	I.Messung II.Messung	I.Messung II.Messung		t ₁	t ₂	t ₃	t ₄ ¹ t ₄ ²	t ₅ ¹ t ₅ ²	t ₆ ¹ t ₆ ²	I.Messung II.Messung	I.Messung II.Messung		
1	12,6502	2872	7780	1,0531	10	4	214	6	4	4,4166	1,0498	4,1639				
		7691	24681					11	16	17,4166	1,0806	4,2038				
2	20,4573	5135	13665	1,0239	10	4	214	4	4	4,7000	1,0497	4,2250				
		12602	41221					10	16	18,2333	1,0383	4,1657				
3	21,7743	5465	15394	1,0277	10	4	214	4	4	5,2666	1,0649	4,5150				
		13152	45443					10	16	20,5833	1,0636	4,4330				
4	9,8310	4394	9900	1,0166	10	4	214	7	8	8,900	1,1290	4,4960				
5	20,6508	5183	15653	1,0347	5	4	214	4	8	8,5833	1,1280	4,3140				

Aus dieser Tabelle ergibt sich ein Mittelwert für $y_{\text{Kr-88}}^{\text{Pu-239}} = 1,075 \pm 0,035$ (ca. $\pm 3,25$ %) und

für $y_{\text{Xe-138}}^{\text{Pu-239}} = 4,315 \pm 0,147$ (ca. $\pm 3,42$ %)

5.3 Die simultane Bestimmung von U-235- und Pu-239-Spuren in Lösungen

Die in Kapitel 5.1 und 5.2 gefundenen Mittelwerte für die kumulativen Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 bei thermischer Spaltung von U-235 bzw. Pu-239 erlauben es, in Proben unbekannter Zusammensetzung U-235- und Pu-239-Spuren simultan und quantitativ durch γ -spektrometrische Messung der Spaltedelgastöchter nach ihrer Abtrennung zu bestimmen.

Gemäß Gleichung

$$A(\tau_1) = \sigma \cdot \phi \cdot N \cdot Y \cdot (1 - e^{-\lambda_1 \tau_1}) \quad (2)$$

ist die Aktivität der Spaltprodukte Kr-88 und Xe-138 nach Bestrahlung einer U-235-Pu-239-Mischung bei Bestrahlungsende gleich:

$$A_{\text{Kr-88}}^{\text{gesamt}} = A_{\text{Kr-88}}^{\text{U-235}} + A_{\text{Kr-88}}^{\text{Pu-239}} = k_1 \cdot N(\text{U-235}) + k_3 \cdot N(\text{Pu-239}) \quad (12)$$

$$A_{\text{Xe-138}}^{\text{gesamt}} = A_{\text{Xe-138}}^{\text{U-235}} + A_{\text{Xe-138}}^{\text{Pu-239}} = k_2 \cdot N(\text{U-235}) + k_4 \cdot N(\text{Pu-239}) \quad (13)$$

wobei gilt:

$$k_1 = \sigma(\text{U-235}) \cdot \phi \cdot Y_{\text{Kr-88}}^{\text{U-235}} (1 - e^{-\lambda(\text{Kr-88}) \cdot t_1}) \quad (8)$$

$$k_2 = \sigma(\text{U-235}) \cdot \phi \cdot Y_{\text{Xe-138}}^{\text{U-235}} (1 - e^{-\lambda(\text{Xe-138}) \cdot t_1}) \quad (9)$$

$$k_3 = \sigma(\text{Pu-239}) \cdot \phi \cdot Y_{\text{Kr-88}}^{\text{Pu-239}} (1 - e^{-\lambda(\text{Kr-88}) \cdot t_1}) \quad (10)$$

$$k_4 = \sigma(\text{Pu-239}) \cdot \phi \cdot Y_{\text{Xe-138}}^{\text{Pu-239}} (1 - e^{-\lambda(\text{Xe-138}) \cdot t_1}) \quad (11)$$

Die Auflösung von den Gleichungen 12 und 13 ergibt

$$N(\text{U-235}) = \frac{\frac{A_{\text{Kr-88}}^{\text{gesamt}} \cdot Y_{\text{Xe-138}}^{\text{Pu-239}}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Kr-88}} \cdot t_1}} - \frac{A_{\text{Xe-138}}^{\text{gesamt}} \cdot Y_{\text{Kr-88}}^{\text{Pu-239}}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Xe-138}} \cdot t_1}}}{\phi \sigma(\text{U-235}) \cdot (Y_{\text{Kr-88}}^{\text{U-235}} \cdot Y_{\text{Xe-138}}^{\text{Pu-239}} - Y_{\text{Xe-138}}^{\text{U-235}} \cdot Y_{\text{Kr-88}}^{\text{Pu-239}})} \quad (14)$$

$$N(\text{Pu-239}) = \frac{\frac{A_{\text{Xe-138}}^{\text{gesamt}} \cdot Y_{\text{Kr-88}}^{\text{U-235}}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Xe-138}} \cdot t_1}} - \frac{A_{\text{Kr-88}}^{\text{gesamt}} \cdot Y_{\text{Xe-138}}^{\text{U-235}}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Kr-88}} \cdot t_1}}}{\phi \sigma(\text{Pu-239}) \cdot (Y_{\text{Kr-88}}^{\text{U-235}} \cdot Y_{\text{Xe-138}}^{\text{Pu-239}} - Y_{\text{Xe-138}}^{\text{U-235}} \cdot Y_{\text{Kr-88}}^{\text{Pu-239}})} \quad (15)$$

Werden die Mengen an U-235 und Pu-239 in μg ($C(\text{U-235})$, $C(\text{Pu-239})$) anstelle der Zahl der Atome ($N(\text{U-235})$ und $N(\text{Pu-239})$) angegeben, so ergibt sich aus den Gleichungen 14 und 15 nach dem Einsetzen der Faktoren folgende Gleichungen:

$$C(\text{U-235}) = f_1 \cdot A_{\text{Kr-88}}^{\text{gesamt}} - f_2 \cdot A_{\text{Xe-138}}^{\text{gesamt}} \quad (14a)$$

$$C(\text{Pu-239}) = f_3 \cdot A_{\text{Kr-88}}^{\text{gesamt}} - f_4 \cdot A_{\text{Xe-138}}^{\text{gesamt}} \quad (15a)$$

wobei unter den gewählten Bestrahlungsbedingungen ($t = 10 \text{ min}$,

$\phi = 8.3 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) gilt:

$$f_1 = 0,188598 \cdot 10^{-6}$$

$$f_2 = 0,489288 \cdot 10^{-8}$$

$$f_3 = -0,189117 \cdot 10^{-6}$$

$$f_4 = -0,111562 \cdot 10^{-7}$$

Die in einer Reihe von Versuchen aus den gemessenen Gesamtaktivitäten der Tochternuklide Rb-88 und Cs-138 zurückgerechneten Gesamtaktivitäten der Mutternuklide Kr-88 und Xe-138 bei Bestrahlung von U-235/Pu-239-Mischungen bekannter und unterschiedlicher Zusammensetzungen wurden in den Gleichungen 14a und 15a eingesetzt. Die daraus gefundenen Mengen an U-235 und Pu-239 sind in Tabelle 8 angegeben, wobei die gleichen Bezeichnungen verwendet wurden wie in Tabelle 6 und 7. $A_{\text{Kr-88}}^{\text{gesamt}}$ und $A_{\text{Xe-138}}^{\text{gesamt}}$ sind die ermittelten Aktivitäten der Spaltedelgase Kr-88 und Xe-138, die bei Spaltung der beiden Nuklide U-235 und Pu-239 entstanden sind.

Tabelle 8: Beispiele zur Anwendung der in diesen Untersuchungen ausgearbeiteten Methode zur simultanen und quantitativen Bestimmung von U-235- und Pu-239-Spuren in Lösungen

Versuch Nr.	F(Rb-88)		F(Cs-138)		f(fl)	Zeitabschnitte (min)						A _{gesamt} Kr-88 (Zerf./sec)		A _{gesamt} Xe-138 (Zerf./sec)		die gemäß der Gleichungen 14 a und 15a ermittelten +) Mengen an U-235 und Pu-239 (µg)	U-235 u. Pu-239 (µg) gegeben
	I.Messung	II.Messung	I.Messung	II.Messung		t ₁	t ₂	t ₃	t ₄ ⁱ t ₄ ⁱⁱ	t ₅ ⁱ t ₅ ⁱⁱ	t ₆ ⁱ t ₆ ⁱⁱ	I.Messung	II.Messung	I.Messung	II.Messung		
1	6586 17304	10837 33611	0,9976	10	4	214,1	4,5 10	4 16	4,4500 17,4166	10258·10 ⁴ 10555·10 ⁴	243958·10 ⁴ 243304·10 ⁴	7,7064+ 7,4989	7,3145+ 7,5512				
2	4476 11641	7553 23204	0,9759	10	4	214	4	4	4,2500 16,7166	6662·10 ⁴ 6861·10 ⁴	163977·10 ⁴ 162931·10 ⁴	4,7545+ 5,4480	4,7773+ 4,9313				
3	5135 13346	6930 21645	0,9658	10	4	214,5	4,5 10	4 16	4,2500 16,7500	7727,7·10 ⁴ 7805,1·10 ⁴	152119·10 ⁴ 152080·10 ⁴	7,2053+ 2,2808	7,2863+ 2,4180				
4	6891 17546	9303 28704	1,0050	10	4	214	4 10	4 16	4,3666 17,0500	10585,6·10 ⁴ 10711,4·10 ⁴	208249·10 ⁴ 208259·10 ⁴	9,8933+ 3,0949	9,9506+ 3,3013				
5	9603 23832	11503 36092	0,9640	10	5	217	4 10	4 16	4,5333 16,5166	14430·10 ⁴ 14056·10 ⁴	277117·10 ⁴ 279810·10 ⁴	13,2371+ 4,1300	13,2069+ 4,3816				
6	5165 13220	10136 30796	0,9745	10	4	216,3	4 10	4 16	4,3500 17,0833	7765·10 ⁴ 7906·10 ⁴	231228·10 ⁴ 227820·10 ⁴	3,5469+10,7882	3,7495+11,2220				
7	2431 6061	4882 15099	0,9824	10	4	214	4 10	4 16	4,1666 16,4833	3637·10 ⁴ 3581·10 ⁴	106623·10 ⁴ 106475·10 ⁴	1,5933+ 5,0615	1,6867+ 5,0481				

+) Es wurde der Mittelwert von der I und II Messung angegeben.
Der statistisch ermittelte Fehler σ (Abweichung zwischen angegebenen und gefundenen Mengen) beträgt $\pm 3,7\%$ bei U-235 und $\pm 5,9\%$ bei Pu-239.

Bei Proben, die nur U-235 enthielten, betrug die Abweichungen der nach den Gleichungen 14a und 14b ermittelten U-235-Mengen von den vorgegebenen im Mittel $\pm 6,039\%$. Außerdem wird im Mittel ein Pu-239-Gehalt in Höhe von $-5,53\%$ vorgetäuscht.

Bei Proben die nur Pu-239 enthielten, betrug die Abweichungen der ebenfalls nach den Gleichungen 14a und 14b ermittelten Pu-239-Mengen von den vorgegebenen im Mittel $\pm 5,78\%$, wobei eine U-235-Menge von $-0,722\%$ vorgetäuscht wurde.

In der Literatur ist wenig über die kumulativen Spaltausbeuten bzw. Fragmentausbeuten an Kr-88 und Xe-138 bei thermischer Spaltung von U-235 und Pu-239 berichtet worden, während die Isobarenausbeuten der Reihen 88 und 138 bei der thermischen Spaltung von U-235 und Pu-239 mehrfach bestimmt wurden.

Deshalb ist ein direkter Vergleich der in dieser Arbeit gefundenen kumulativen Spaltausbeute mit der entsprechenden in der Literatur veröffentlichten isobaren Spaltausbeute nicht möglich.

Die von Lisman /4/, Wahl /5/, Crouch /56/, Lammer /57/ und Walker /58/ veröffentlichten Spaltausbeuten an der isobaren Reihe 88 und 138 bei thermischer Spaltung von U-235 bzw. Pu-239 sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9: Einige Werte für die Spaltausbeute der isobaren Reihe 88 und 138 bei thermischer Spaltung von U-235 und Pu-239 /4,5,56-58/

Spaltmaterial	Isobare Reihe	Isobare Spaltausbeute (%) nach					Mittelwert %
		Walker	Lammer	Crouch	Lisman	Wahl	
U-235	88	3,59 \pm 0,07	3,62	3,69	3,61 \pm 0,06	3,56 \pm 0,07	3,614 \pm 0,048
	138	6,76 \pm 0,18	6,82	6,80	6,83 \pm 0,12	6,75 \pm 0,14	6,792 \pm 0,036
Pu-239	88	1,37 \pm 0,02	1,385	1,36	1,35 \pm 0,03	-	1,366 \pm 0,015
	138	5,74 \pm 0,37	5,460	5,71	5,40 \pm 0,11	-	5,577 \pm 0,170

Die in dieser Arbeit gefundenen kumulativen Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 bei thermischer Spaltung von U-235 und Pu-239 betragen gemäß den Tabellen 6 und 7

Kr-88	$3,089 \pm 0,128$
Xe-138	$5,277 \pm 0,238$ für U-235 und
Kr-88	$1,075 \pm 0,035$
Xe-138	$4,315 \pm 0,147$ für Pu-239

Unter der Voraussetzung, daß die Z_p -Werte der isobaren Reihe 88 und 138, die von Wahl /5/ bei thermischer Spaltung von U-235 mit 35,25 bzw. 53,79 auch bei thermischer Spaltung von Pu-239 gelten, würden die in dieser Arbeit gefundenen kumulativen Spaltausbeuten gemäß Abb. 2 /nach 41/ 95 % bzw. 82 % der Isobarenausbeute darstellen, sodaß sich aus ihnen folgende Isobarenausbeuten errechnen

Kr-88	$3,252 \pm 0,135$
Xe-138	$6,436 \pm 0,290$ für U-235 und
Kr-88	$1,132 \pm 0,037$
Xe-138	$5,262 \pm 0,180$ für Pu-239

Die auf diese Weise über die Vermessung der γ -Aktivitäten der Nuklide Rb-88 und Cs-138 berechneten Spaltausbeuten der isobaren Reihen 88 und 138 stimmen gut überein mit den Mittelwerten die in verschiedenen Arbeiten (Tab. 9) veröffentlicht worden sind.

Die Abbildung 2 kann man auch zur Ermittlung der Z_p -Werte für die isobaren Reihen 88 und 138 bei thermischer Spaltung von U-235 und Pu-239 verwenden, unter der Voraussetzung, daß die Halbwertsbreite der Gaußschen Ladungsverteilungskurve bei thermischer Spaltung von Pu-239 gleich der, die für U-235 in Abbildung 2 dargestellt ist und daß die Mittelwerte, die in Tabelle 9 ermittelt sind, den tatsächlichen naheliegen. Auf diese Weise ergeben sich nach der in dieser Arbeit gefundenen kumulativen Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 für U-235 und für Pu-239 folgende Z_p -Werte

Isobare Reihe	Z	$Z_p(U-235)$	$Z_p(Pu-239)$
88	36	35,675	35,875
138	54	53,900	53,915

6. Zusammenfassung

In den vorliegenden Untersuchungen wurde eine Methode zur simultanen quantitativen Bestimmung von U-235- und Pu-239-Mengen im μg -Bereich ausgearbeitet.

Die Methode beruht auf der mit thermischen Neutronen induzierten Spaltung von U-235 und Pu-239. Die dabei entstehenden Spaltedelgase werden kurz nach der Bestrahlung auf Aktivkohle adsorbiert. Nach ca. 3,5 h werden sie von der Aktivkohle getrennt und die nichtflüchtigen auf der Aktivkohle zurückgebliebenen Tochternuklide Rb-88 und Cs-138 γ -spektrometrisch quantitativ bestimmt. Aus ihrer Aktivität wird unmittelbar auf die bestrahlten U-235- und Pu-239-Mengen zurückgerechnet.

Die Methode gestattet es, U-235 und Pu-239 simultan oder getrennt in μg -Mengen mit einem Fehler von etwa 5 % zu bestimmen.

Die Methode ist wegen ihrer Einfachheit, Genauigkeit und Schnelligkeit zur simultanen Bestimmung von U-235- und Pu-239-Spuren in Lösungen im allgemeinen und insbesondere in den hochaktiven Abfalllösungen der Wiederaufarbeitungsanlagen geeignet, da diese keine kurzlebigen Spaltedelgase wie Kr-88 (2,8 h) und Xe-138 (14,1 min) enthalten, sodaß die nach dieser Methode zu analysierenden Spaltedelgase quantitativ den bei der Bestrahlung vorhandenen U-235- und Pu-239-Atomen entsprechen. Durch die etwaigen langlebigen Spaltprodukte wird die Methode nicht gestört. Die Methode ist wegen ihrer Einfachheit automatisierbar. Sie führt zur Bestimmung von U-235- und Pu-239-Spuren ohne vorher die Spaltedelgase voneinander zu trennen. Im Verlauf der Untersuchungen wurden außerdem die kumulativen Spaltausbeuten an Kr-88 und Xe-138 bei der thermischen Spaltung von U-235 mit 3,089 % bzw. 5,277 % und Pu-239 mit 1,075 % bzw. 4,315 % erstmals experimentell bestimmt.

7. Literatur

- /1/ J. Korkisch, F. Hecht in W. Fresenius, Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. VIbß, Uran, 438-442 (1972) Springer Verlag Berlin
- /2/ G.W.C. Milner, A.J. Wood, AERE-R 4510 (1964)
- /3/ A. v. Baeckmann, A.H. Hawa et al., KFK 1429 S.176 (1971), KFK 1618, S.148 (1972)
- /4/ F.L. Lisman, R.M. Abernathey, et al., Nuclear Science and Engineering 42, 191-214 (1970)
- /5/ A.C. Wahl, A.E. Norris, et al., IAEA SM-122/116, COO-1162-35 (1969)
- /6/ J. Korkisch, F. Hecht in W. Fresenius, Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Band VIbß, Uran, 117-211 (1972) Springer Verlag Berlin
- /7/ V.K. Markov, IAEA STI/PUB/260 Bd. 2, S.3 (Wien 1970) LA-tr-71-24 (1971)
- /8/ J. Korkisch, F. Hecht in W. Fresenius, Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. VIbß, Uran, 203-211 (1972) Springer Verlag Berlin
- /9/ A. v. Baeckmann, E. Mainka in Gmelin-Handbuch: Transurane A2, 148 (1973), Verlag Chemie
- /10/ J. Korkisch, F. Hecht in W. Fresenius, Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. VIbß, Uran, 338-43 (1972) Springer Verlag Berlin
- /11/ N.C. Rasmussen, M.D. Cohan, Trans. Am. Nucl. Soc. 5 (1962) 24
- /12/ G. Malet, G. Charpentier, Pros. Symp. Anal. Methods Nucl. Fuel Cycle, Wien 1971; IAEA STI/PUB-291 (1972) 343
- /13/ P.A. Pella, A. v. Baeckmann, Anal. Chim. Acta 47 (1969) 431
- /14/ N.E. Gordon, WACP-6061 (1964) 230.14
- /15/ D. Ertel, W. Wettstein, KFK 1121 (1970)
- /16/ A. v. Baeckmann, IAEA STI/PUB 337, S.33 (1972)
- /17/ J. Korkisch, F. Hecht in W. Fresenius, Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. VIbß, Uran, 214-235 (1972) Springer Verlag Berlin

- /18/ A. v. Baeckmann, E. Mainka in Gmelin-Handbuch: Transurane A2, 137 (1973), Verlag Chemie
- /19/ Ph. Chauchetier, CEA-N-1148 (1969)
- /20/ C. Guichard, CEA-Conf-1116 (1969), Conf-680946-1
- /21/ J.K. Watters, CK-2577 (1945)
- /22/ G. Faraone, M. Trozzi, R. Romeo, Ric. Sci. Riv. 36 (1966) 271/5
- /23/ M.T. Kelley, ORNL-P-1549 (1966)
- /24/ J. Korkisch, F. Hecht in W. Fresenius, Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. VIb3: Uran 236-239 (1972) Springer Verlag Berlin
- /25/ A. v. Baeckmann, E. Mainka in Gmelin Handbuch: Transurane A2, 135-137 (1973), Verlag Chemie
- /26/ L.M. Angeletti, W.J. Bartschev, M.J. Maurice, Z. Anal. Chem. 246 (1969) 297
- /27/ W. Davies, W. Gray, K.C. McLeod, Talanta 17 (1970) 937
- /28/ M.T. Kelley, IAEA STI/DOC-10/62 (1966)
- /29/ A. v. Baeckmann, E. Mainka, Gmelin Handbuch: Transurane A2, 162 (1973), Verlag Chemie
- /30/ F. Moattar, Dipl. Arbeit, Karlsruhe 1968
- /31/ R.G. Hart, M. Lounsbury, C.B. Bigham, L.P.V. Corriveen, F. Civardi, CRP-761 (1954), Talanta 6 (1960) 94
- /32/ B.F. Rider, J.L. Russell, D.L. Harrio, S.P. Peterson, GEAP-3373 (1960)
- /33/ W.J. Major, R.A. Wessman, et al., CONF-650616-33 (1965), TLW-1107
- /34/ J. Korkisch, F. Hecht in W. Fresenius, Handbuch der analyt. Chemie, 3. Teil, Bd. VIb3, Uran, 390 (1972) Springer Verlag Berlin
- /35/ A. v. Baeckmann, E. Mainka in Gmelin Handbuch: Transurane A2, 152 (1973), Verlag Chemie
- /36/ M.S. Milyukova, N.I. Gussev, I.G. Sentyurin, I.S. Sklyarenko, Analytical Chemistry of Plutonium, Jerusalem 1967, S.269
Israel Program of Scient. Translation

- /37/ V.K. Markov, IAEA-72-0519 (1972) vgl. IAEA-PL-393 (1971) 49
- /38/ P. Huber, Physik III/2, Kernphysik, 362 (1972) Ernst Reinhardt Verlag München/Basel
- /39/ G.C. Hanna, et al., Atomic Energy Review, Bd. II, No. 4, 1969 (IAEA Wien)
- /40/ K.H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, 20 und 295-296 (1969), Verlag Chemie
- /41/ W. Seelmann-Eggebert et al., Erläuterung zur Nuklidkarte (1965), Gersbach u. Sohn Verlag, München
- /42/ M.E. Bunker, R.B. Duffield, J.P. Mize, I.W. Starner, Physical Review 5, 6103, 1417-1422 (1956)
- /43/ I.E. Kitching and M.W. Jahns: Nuclear Physics A98, 337-364 (1967)
- /44/ Göran Holm: Arkiv för Fysik 1 (37) 1-11 (1967)
- /45/ T. Alvager, R.A. Naumann, R.F. Petry, G. Sidennis, T. Darrah Thomas, Physical Review 4 167, 1105-1116 (1967)
- /46/ Jan P. OP de Beeck and W.B. Walters, J. Inorg. Nucl. Chem. 30 2881-2886 (1968)
- /47/ R. Hess, F.C. Roehmer, F. Gassmann and Th. v. Ledebur, Nuclear Physics A137, 157-166 (1969)
- /48/ H. Lycklama, N.P. Archer, T.T. Kennett: Candian Journal of Physics 47, 393-409 (1968)
- /49/ P. Alexander and J.P. Lan, Nuclear Physics A121, 612-624 (1968)
- /50/ R.C. Ragaini and J.D. Knight: Nuclear Physics A125, 97-110 (1969)
- /51/ G.C. Carson, W.C. Schickt, Jr, W.L. Talbert, Irand F.K. Wohn: Nuclear Physics A125, 267-275 (1969)
- /52/ J. Eidens, E. Roeckl and P. Armbruster: Nuclear Physics A141, 289-324 (1970)
- /53/ K.H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, 280-82 (1969), Verlag Chemie

- /54/ W. Seelmann-Eggebert, J. Flegenheimer, G. Pfennig,
KFK 117, S.10 (1965)
- /55/ K.H. Lieser, Einführung in die Kernchemie 117-118 (1969),
Verlag Chemie
- /56/ E.A.C. Crouch, IAEA/SM-170/94,22,25,30,31 (1973)
- /57/ M. Lammer and O.J. Eder, IAEA/SM-130/13,37,3,9,45,48 (1973)
- /58/ W.H. Walker, AELL-3037, II, 52-53 (1973)