

KfK 3380

Juli 1982

Analyse und ein Gewinnungsverfahren des Americiums im Kernbrennstoffzyklus des Druckwasserreaktors

B. Ganser

Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 3380

Analyse und ein Gewinnungsverfahren
des Americiums im Kernbrennstoffzyklus
des Druckwasserreaktors ⁺⁾

Benno Ganser

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺⁾ Von der Fakultät für Chemie der Universität
Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Abriß: Zur Abschätzung des Am-Aufkommens im Kernbrennstoffzyklus werden Berechnungen des Am-Inventars in Druckwasserreaktoren durch das Programm KORIGEN mit den tatsächlich aufgebauten Mengen verglichen. Dazu werden Brennstoffproben durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse stichprobenartig überprüft.

Das zur Extraktion von Am aus dem hochaktiven Abfall der Wiederaufarbeitung befähigte Dihexyl-N,N-Diethyl-Carbamylmethylenphosphonat (DHDECMP) wurde mit sechs weiteren CMP mit aliphatischen Substituenten größerer Kettenlänge und unterschiedlichen Verzweigungsgrad verglichen. Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der HNO_3 -Konzentration der wäßrigen Phase wurde ermittelt. Bei 3 M HNO_3 wurde für jedes CMP der Verteilungskoeffizient eines ausgewählten Lanthanids (Pr) bestimmt. Für DHDECMP wurde der Verteilungskoeffizient in Abhängigkeit der Beladung der wäßrigen Phase bestimmt. Ein reiner La-DHDECMP-Komplex wurde isoliert und durch IR- und NMR-Spektroskopie untersucht. Die Löslichkeit der CMP in 0.1 M und 3 M HNO_3 wurde ermittelt. Zwei ausgewählte CMP wurden erstmals auf eine hochaktive Abfalllösung eines Mischoxyd-Brennstoffs angewendet und die Verteilungskoeffizienten für Am, Cm und Cs bei der Extraktion und der Reextraktion aus der organischen Phase bestimmt. Der Einfluß der Radiolyse durch extrahierte Radionuklide auf das Extraktionsmittel wurde untersucht.

Analysis of Am and a recovery for it in the pressurized water reactor fuel cycle

Abstract: In order to estimate the levels of Am in the nuclear fuel cycle, calculations of the Am-concentrations in pressurized water reactors have been carried out using the computer program KORIGEN and the results compared with experimental values. For the experimental determinations, mass spectrometric isotope dilution analysis were made on selected samples.

Dihexyl-N,N-diethylcarbamylmethylenphosphonate (DHDECMP), which is capable of the extraction of Am from high active waste during reprocessing, was compared with six further CMP's having larger aliphatic chains and varying degrees of isomerism. The dependence of the extraction coefficient on the nitric acid strength was determined. The extraction coefficient of a selected lanthanide (Pr) was measured in 3 M HNO_3 for each CMP. The dependence of the extraction coefficient on the lanthanide concentration in the aqueous phase was determined for DHDECMP. A pure La-DHDECMP compound was isolated and investigated using IR and NMR spectroscopy. The solubilities of the CMP's in 0.1 M and 3.0 M HNO_3 were measured. For the first time, two selected CMP's were used to extract high activity waste solutions from mixed-oxide fuels and the distribution coefficients for Am, Cm and Cs at the extraction and the reextraction from the organic phase were determined. The effect of the radiolysis of the extracting agents by extracted radionuclides was investigated.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	
1.1 Transurane im Druckwasserreaktor und im hochaktiven Abfall	1
1.2 Abtrennung der Transurane vom hoch aktiven Abfall	2
1.3 Carbamylmethylenphosphonate	2
1.4 Aufgabenstellung	8
2. Bestimmung des Americium-Gehalts in Reaktor- brennstoffen	10
2.1 Das Analysenverfahren	13
2.2 Untersuchung verschiedener Kernbrenn- stoffe	17
2.2.1 Charakterisierung der Proben	17
2.2.2 Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit KORIGEN-Berech- nungen	19
3. Carbamylmethylenphosphonate zur Extraktion von Americium aus dem hochaktiven Abfall	24
3.1 Auswahl der Carbamylmethylenphosphonate	25
3.2 Der Verteilungskoeffizient λ	29
3.2.1 Analysenmethoden	29
3.2.2 λ_{Am} als Funktion der Säurekon- zentration	32
3.2.3 Extraktionsvergleich von Americium mit Lanthaniden	40
3.2.4 λ als Funktion der Beladung der wäßrigen Phase	45
3.3 Strukturuntersuchungen eines extra- hierten Komplexes	53
3.3.1 Isolierung des Komplexes	53
3.3.2 Durchgeführte Analysen	54
3.3.3 Ergebnisse	56

	Seite
3.4 Löslichkeit der Carbamylmethylenphosphate	64
3.4.1 Durchführung der Versuche	65
3.4.2 Ergebnisse	66
3.5 Anwendung der Carbamylmethylenphosphate auf eine hochaktive Abfalllösung	70
3.5.1 Planung des Experiments	71
3.5.2 Experimentelle Durchführung	73
3.5.3 Ergebnisse	76
4. Schlußbetrachtung	84
5. Anhang	88
6. Literatur	90

1. Einleitung

1.1 Transurane im DWR und HAW

Der Druckwasserreaktor (DWR) mit angereichertem Uran ist der heute meistgebaute KKW-Typ. In ihm werden, von U-238 ausgehend, durch sukzessive (n, γ) -Reaktionen und β^- -Zerfälle Transurane gebildet. Je nach Brennstoffzusammensetzung können dabei z. B. von Americium bis zu 3.5 g Am-243 und 2 g Am-241 pro MW-Jahr elektrischer Leistung und pro t Brennstoff erzeugt werden.

Diese Mengenangaben stützen sich auf das Rechenprogramm KORIGEN. Wie jedoch Analysen von Kernbrennstoffen zeigten, weichen die errechneten Mengen der Transurane, zumindest bei einigen Curium-Isotopen, bis zu 100 % von den tatsächlich aufgebauten Mengen ab /1/. Es ist demnach besser, die zu erwartenden Am-Mengen experimentell zu ermitteln.

Bei der heute üblichen Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe, PUREX-Prozeß, gelangen Americium die anderen Transurane - außer der Hauptmenge Pu - zusammen mit den Spaltprodukten in den hochaktiven Abfall (HAW). Sein Gefährdungspotential wird insbesondere nach Abklingen der Spaltprodukt-Aktivität durch die hohe Radiotoxizität des Am bestimmt. Am reichert sich im menschlichen Organismus in Knochen, Lunge und Leber an. Die von 1 μg Am-241 erzeugte, aus seiner Zerfallskonstante und dem Qualitätsfaktor für α -Strahlen /2/ bestimmbare Äquivalentdosisleistung im Falle einer Inkorporation beträgt ca. $1.6 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, das entspricht etwa 58 mrem/h.

1.2 Abtrennung der Transurane vom hochaktiven Abfall

Die vom HAW ausgehende Langzeit-Gefährdung wird erheblich reduziert, wenn man Am und die anderen Transurane abtrennt und gesondert weiterbehandelt. In der Vergangenheit sind mehrere Trennverfahren erarbeitet worden (/3 - 10/s. Tab. 1). Wegen der relativ einfachen verfahrenstechnischen Handhabung eignen sich Extraktionsprozesse besonders gut. In Anlehnung an das beim PUREX-Prozeß bewährte TBP wurden häufig phosphororganische Komplexbildner als Extraktionsmittel untersucht /5, 6, 8, 10/.

Die abgetrennten Transurane können in den Kernbrennstoffkreislauf zurückgeführt und als Brennstoffe in Reaktoren verwendet und damit in kürzerlebige und weniger toxische Spaltprodukte überführt werden. Dafür kommen allerdings nur schnelle Brutreaktoren in Frage, weil dort durch höhere Neutronenenergien und -flüsse die Spaltraten wesentlich größer sind als in thermischen Reaktoren. Es kann je nach Transuran-Nuklid eine Abnahme-Halbwertszeit von weniger als 5 Jahren erreicht werden /11/.

1.3 Carbamylmethylenphosphonate

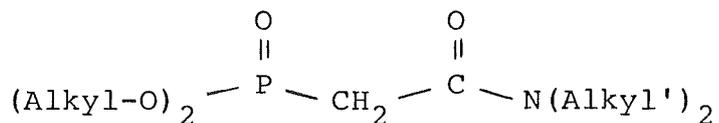
In den vergangenen Jahren konzentrierten sich mehrere Arbeiten auf die Anwendung neutraler, phosphororganischer Verbindungen auf die Extraktion von Aktiniden aus dem HAW /10, 14 - 40/.

Tabelle 1

Verfahren zur Abtrennung der T.U. vom HAW

Bezeichnung	Verfahrensprinzip	Vorteile	Nachteile
TRAMEX /12/	Extraktion der T.U. mit Trialkylammoniumsalzen (Aliquot 336-Hydrochlorid) in aromat. Lösungsmitteln aus wäßriger Lösung mit 0.001 M HCl/ 10 M LiCl	Trennung von Lanthaniden möglich durch Variation der Cl-Konzentration (Trennfaktor 0.5)	<ul style="list-style-type: none"> - Hochkorrosive Lösungen durch hohe Cl^--Konzentration - Konditionierung des HAW erforderlich durch Austausch HNO_3-HCl - Durch Salzzugabe Vergrößerung der Abfallmenge
TALSPEAK /5, 8, 12, 13/	Extraktion der T.U. mit den Lanthaniden durch Diethylhexyl-Phosphorsäure (HDEHP) in aromatischen Lösungsmitteln aus 0.1 M HNO_3 , anschließend selektive Rückextraktion der T.U. mit 0.05 M Na_5 -Diethylentetraminpentacetat (DTPA) ₅ und 1 M Milchsäure (pH=3)	Hoher Trennfaktor der Aktinide von den Lanthaniden	<ul style="list-style-type: none"> - Konditionierung des HAW erforderlich durch Verringerung der HNO_3-Konzentration - Durch Reagenzienzugabe Vergrößerung der Abfallmenge
Kationenaustauschverfahren /5, 12/	Ionenaustauschchromatographie mit α -Hydroxycarbonsäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure)	Gruppentrennung und Einzeltrennung der Aktinide und Lanthanide möglich	<ul style="list-style-type: none"> - Bei hohen Durchsätzen starke Radiolyse des Harzes - Erhebliche Vergrößerung der Abfallmenge durch Austauscherharz

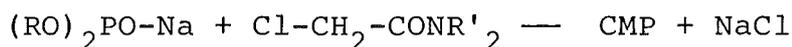
Dabei zeigte vor allem die Klasse der Carbamylmethylenephosphonate (CMP, s. Fig. 1)



Figur 1 Halbstrukturformel der CMP

auch in so stark sauren Medien wie dem HAW große Verteilungskoeffizienten für Aktinide (s. Fig. 2b). Das bedeutet einen beträchtlichen Vorteil, denn man könnte einen CMP-Extraktions-Prozeß ohne Konditionierung des HAW durchführen.

Allerdings wäre hierzu eine sorgfältige Reinigung des CMP etwa durch Vakuumdestillation oder Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) erforderlich /14, 15, 16/, denn die zur Herstellung des CMP angewandte MICHAELIS-Reaktion



liefert ein Rohprodukt, welches das gewünschte CMP nur zu etwa 50 % enthält. Für den steilen Anstieg des Verteilungskoeffizienten bei HNO_3 -Konzentrationen von unter 0.1 M sind unvollständig veresterte, saure Spezies verantwortlich (/15, 17/, s. Fig.2a).

Der erreichbare Verteilungskoeffizient ist stark vom Verzweigungsgrad der Alkylsubstituenten abhängig. Die höchsten Werte für λ_{Am} erreicht man mit geradkettigen, unverzweigten

Alkylresten, während der Verteilungskoeffizient bei verzweigten Substituenten sowohl am P- als auch am N-Atom bei allen HNO_3 -Konzentrationen wesentlich kleiner als 1 wird /16/.

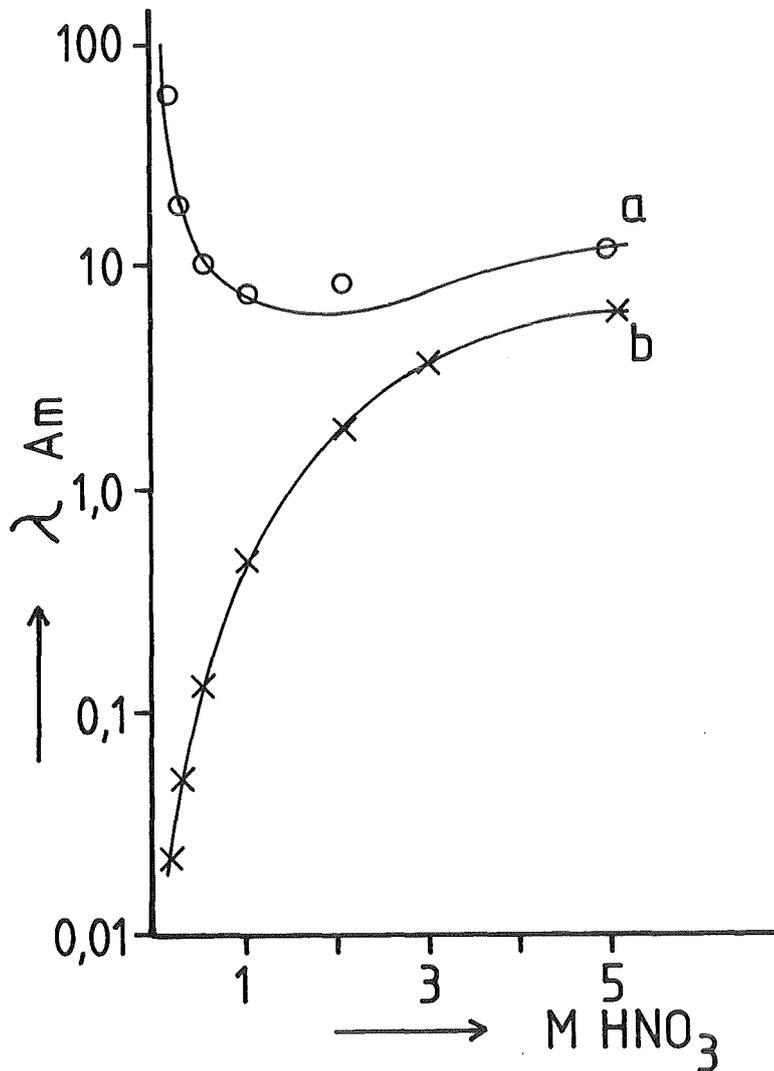
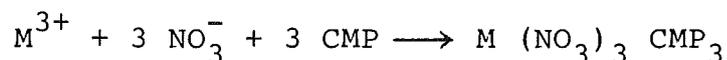


Fig. 2 λ in Abh. der HNO_3 -Konzentration für DHDECMP-Rohprodukt (Kurve a) und gereinigtes DHDECMP (Kurve b), beide jeweils 30 Vol.-% in CCl_4

Vergleichende Studien einiger CMP mit unverzweigten Substituenten (Dibutyl-Diethyl DBDE, Dibutyl-Dibutyl DBDB, Dihexyl-Diethyl DHDE) galten den λ_{Am} -Werten in salpetersauren Lösungen und der Löslichkeit dieser Verbindungen in wäßrigen Phasen. Während die Verteilungskoeffizienten sich nur unwesentlich unterscheiden, sind bei der Wasserlöslichkeit bedeutende Differenzen von mehr als einer Größenordnung festzustellen. So lösen sich unter Bedingungen, wie sie bei Anwendung auf den HAW vorgesehen sind (3 M HNO₃, 30 Vol-% CMP in Diisopropylbenzol DIPB), ca. 9 g DBDECMP in einem Liter Säure, während es bei DHDECMP nur ca. 0.5 g/l sind /15/.

Für die T.U.-Extraktion mit CMP gilt eine der Uran/TBP-Extraktion analoge Gleichung (18):



Das Verteilungsgleichgewicht stellt sich in weniger als einer Minute ein /15/. Über die Struktur des Komplexes existieren jedoch unterschiedliche Annahmen. Während früher eine zweizählige Bindung des Metallions über Phosphoryl- und Carbonylsauerstoff angenommen wurde, liefern jüngere Arbeiten durch Messung der Reaktionsentropie und - Enthalpie Hinweise auf eine einzählige Bindung über den Phosphorylsauerstoff /18/.

Als hochviskose Flüssigkeiten müssen CMP zur technischen Handhabung verdünnt werden. Das jeweilige Lösungsmittel übt ebenfalls einen starken Einfluß auf das Extraktionsverhalten

aus. Die höchsten λ_{Am} -Werte bis > 20 erreicht man mit Lösungen in verzweigten aliphatischen Verbindungen wie Dekalin, wobei sich jedoch bei HNO_3 -Konzentrationen von über 2 M eine dritte, säureangereicherte organische Phase bildet. Mit aromatischen Lösungsmitteln kann dieses für technische Anwendungen nachteilige Verhalten vermieden werden, jedoch ergeben sich dann kleinere λ -Werte. Optimal sind Mischungen aus verzweigten, aliphatischen Verbindungen mit substituierten Aromaten wie Diisopropylbenzol (DIPB-Kerosin /19/).

Untersuchungen der Radiolyseempfindlichkeit zeigten, daß eine γ -Strahlendosis einer externen Co-60-Quelle, wie sie der nach 200 HAW-Extraktionszyklen absorbierten Energiedosis entspricht ($3.6 \cdot 10^4$ J/l), nur einen kleinen Effekt auf das Extraktionsverhalten hat. Nur 0.04 % des extrahierten Americiums waren dann nicht reextrahierbar, während λ_{Am} (3 M HNO_3) nur von 5.92 auf 5.69 abnahm /20/.

Ähnlich gering waren die Auswirkungen bei Hydrolysetests (10 h, 4 M HNO_3 , 40 C). Zwar wurden 16 % des DHDECMP hydrolysiert, doch die λ_{Am} -Werte einer anschließenden Extraktion und Reextraktion zeigten keine Änderung gegenüber den Werten vor der Hydrolyse /20/.

Durch ihre Stellung im Periodensystem bedingt, zeigen auch dreiwertige Lanthanide ein ähnliches Verteilungsgleichgewicht wie Americium, d. h., durch Extraktion mit CMP

wären die T.U. nicht allein aus dem HAW zu isolieren. Eine Lanthaniden/Aktiniden-Trennung müßte sich anschließen.

Für eine geplante technische Anlage mit CMP-Einsatz wurde ein Fließdiagramm entwickelt /19, 21/. Als organische Phase ist eine Lösung von 2 Teilen DIPB/1 Teil Kerosin vorgesehen. An die Extraktionsstufe schließt sich eine Wäsche der organischen Phase mit 3 M HNO_3 an. Reextrahiert wird mit 0.01 M HNO_3 , die organische Phase wird nach einer Carbonat-Wäsche recycelt. Tests einzelner Verfahrensstufen mit tatsächlichem DWR-Abfall in Mixer-Settler-Laborkolonnen erzielten eine Reduktion des Transurangehalts im HAW von 99 %.

1.4 Aufgabenstellung

Anhand des häufigsten Transuran-Elements im hochaktiven Abfall und des zur Zeit häufigsten Reaktortyps wird eine Abbrennungsmöglichkeit des Americium im Kernbrennstoffkreislauf des Druckwasserreaktors untersucht. Wegen Unsicherheiten der Aufbauberechnungen durch KORIGEN wird zuvor stichprobenartig experimentell überprüft, welche Americium-Mengen in Standard-(UO_2) und Mischoxyd-Brennstoffen (angereichert mit rückgeführtem, spaltbarem Plutonium) aufgebaut werden.

Ausgehend von den so charakterisierten Kernbrennstoffen, werden Carbamylmethylphosphonate als Extraktionsmittel für Americium aus den Abfällen der Wiederaufarbeitung untersucht. Dabei soll der Ein-

fluß verschiedener unverzweigter Substituenten auf die Extraktionseigenschaften und auf die Löslichkeit der CMP in wäßrigen Phasen bestimmt werden. Der Wasserlöslichkeit kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie für die teuren CMP die Hauptursache für Verfahrensverluste darstellt bzw. kostspielige Wiedergewinnungsverfahren bedingen würde.

Zu diesem Zweck werden sechs weitere CMP-Derivate mit den bei DHDECMP erzielten Ergebnissen verglichen. Es werden die Verteilungskoeffizienten für Americium aus wäßrigen, salpetersauren Lösungen in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration ermittelt. Die Extraktion von Praseodym aus 3 M HNO_3 - der Konzentration im HAW - wird untersucht, um eine Aussage über das Extraktionsverhalten der Lanthanide durch die angewendeten CMP zu erhalten. Die Löslichkeit der CMP in 3 M und 0.1 M HNO_3 wird bestimmt. Stellvertretend für die anderen Verbindungen wird mit DHDECMP die Abhängigkeit der Verteilungs-Koeffizienten für dreiwertige Metallionen von ihrer Konzentration in der wäßrigen Phase geklärt. Ein reiner Lanthan-DHDECMP-Komplex wird isoliert, um durch NMR- und IR-Spektroskopie Hinweise auf die Bindungsart des Metalls durch die organischen Liganden zu erhalten. Die Extraktionseigenschaften der CMP werden anhand einer originalen Kernbrennstofflösung überprüft. Dabei soll außerdem der Einfluß mehrtägiger Strahlenbelastung durch extrahierte Radioisotope auf das Extraktionsverhalten ermittelt werden.

2. Bestimmung des Americium-Gehalts in Reaktorbrennstoffen

Als den heute meist gebauten Reaktortyp kommt dem Druckwasserreaktor eine besondere Bedeutung bei der Bildung von Transuranen zu. Americium, außer Plutonium das häufigste Transuranelement im Brennstoffkreislauf, wird aus Uran-238 durch (n, γ) -Reaktionen und β^- -Zerfälle gebildet. Die Häufigkeit der gebildeten Americium-Isotope (Am-241/242/243, s. Tab. 2) hängt im wesentlichen vom Abbrand und der Anfangszusammensetzung des Brennstoffs ab. So ist z. B. in einem Mischoxyd (MOX)-Brennstoff, der mit spaltbarem, rückgeführten Plutonium statt mit Uran-235 angereichert ist, bei Entnahme aus dem Reaktor mehr Americium zu erwarten als bei Standard-UO₂-Brennstoffen. Wegen des ungewöhnlich hohen Spaltquerschnitts ist die gebildete Menge von Am-242 sehr gering. Die Bildungsrate der beiden anderen Americium-Isotope - z. B. in einem Druckwasserreaktor nach einem Abbrand von 32 GWd/t Standardbrennstoff - beträgt ca. 100 g/t Brennstoff bei einem Americium-241/243-Verhältnis von etwa 1:2. Durch Nachbildung aus Plutonium-241 (β^- -Zerfall) während der Lagerzeit kann sich dieses Verhältnis jedoch stark ändern. Bei einem Standard-Brennstoff nimmt der Gehalt von Am-241 z. B. nach 6 Jahren um ca. das Zehnfache zu. Wegen der mit der spezifischen Aktivität und der α -Energie eng verknüpften Radiotoxizität von Am-241 verdient dieser Punkt besondere Beachtung.

Die Angaben über das Americium-Inventar in Druckwasserreaktoren stützen sich bisher auf das Rechenprogramm KORIGEN. Bei der Berechnung des Curium-Aufbaus zeigten sich jedoch einige systematische Abweichungen von den tatsächlich aufgebauten Mengen /1/. Um eine Aussage über die Zuverlässigkeit

bei der Berechnung von Americium machen zu können, werden im folgenden die Berechnungen stichprobenartig durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse einiger Brennstoffproben überprüft.

Tabelle 2: Kerneigenschaften der Americium-Isotope /2/

	Am-241	Am-242	Am-242m	Am-243
Zerfallsart	α	β^+, β^-	Isomeren übergang	α
Halbwertszeit	432,6	16 h	141 a	7370a
spezifische Aktivität {dpm/ μ g}	$7,587 \cdot 10^6$	$1,797 \cdot 10^{12}$	$2,158 \cdot 10^7$	$4,242 \cdot 10^5$
α -Energien {MeV}	5,486	-	-	5,275
max. β -Energien {MeV}	-	0,6	-	-
γ -Energien {keV}	60	42	49	75
(n, γ)-Querschnitt* {barn}	0,0001+83,8	-	1400	75,2+4,1
Spaltquerschnitt* {barn}	3,15	2900	6600	< 0,07

* bei thermischen Neutronen (ca. 0,025 eV)

2.1 Analysenmethoden

Die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse hat sich wegen ihrer Genauigkeit bisher als brauchbare Methode in der Americium-Analytik komplexer Systeme erwiesen, da sie als relatives Verfahren nicht auf eine quantitative Trennung des der zu untersuchenden Isotope angewiesen ist /41/.

Zu einer Analysenprobe wird eine bekannte Menge eines Indikators, der in der Analysenprobe in möglichst geringen Mengen vorkommen soll, gegeben. Wird nun das Mengenverhältnis der Isotope in der Analysenprobe zum Indikatorisotop bestimmt, ergibt sich daraus die Konzentration der Kernarten in der Probenlösung und aus deren Summe die Elementkonzentration:

$$(2.1) \quad A = I \cdot \frac{W_i}{W_p} \cdot \frac{R_m - R_i}{1 - R_m/R_p}$$

A = Konzentration des zu bestimmenden Isotops
in der Probe

I = Konzentration des Indikatorisotops

W_i = Gewicht der Indikatorlösung

W_p = Gewicht der Probenlösung

R_m = Verhältnis A/J in der Mischung von
Probe und Indikator

R_p = Verhältnis A/J in der Probe

R_i = Verhältnis A/J im Indikator

Als Indikatorisotop wurde Am-243 verwendet, da es in Proben länger gelagerter Brennstoffe in geringeren Mengen vorkommt als Am-241.

Am-242 wäre wegen seiner geringen Konzentration in Brennstoffen zwar besser geeignet, es kann wegen seines hohen Spaltquerschnitts jedoch nicht in größeren Mengen gewonnen werden.

Die Indikatorlösung wurde vor der Analyse kalibriert. Zunächst wurde durch dreifache massenspektrometrische Messung das Verhältnis der Am-Isotope 241 und 242 zu Am-243 bestimmt. Dabei konnte nur für Am-241 ein Wert ermittelt werden. Die Masse 242 war im Massenspektrum nicht erkennbar.

$$R_I (^{241}/243) = 1,7793 \cdot 10^{-3}$$

$$V_k = 0,4 \%$$

V_k = Variationskoeffizient, der Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert, multipliziert mit 100

Zur Kalibrierung des Am-243-Indikators diente eine Standardlösung, die aus hochreinem, metallischem Am241 hergestellt worden war /41/. Es wurden drei Mischungen aus Indikator und Standard hergestellt und gemessen. Analog Gleichung (2.1) mit A=Am-243 und I=Am-241 ergab sich als Konzentration:

$$I = 6,1656 \mu\text{g/g Lösung}$$

$$V_k = 0,09 \%$$

Zur Analyse der Brennstoffproben wurde jede Probenlösung zunächst dreimal ohne Indikatorzugabe gemessen (Bestimmung von R_p), dann wurden drei Mischungen mit der Indikatorlösung eingewogen.

Um Störungen durch isobare Nuklide Pu-241/242 und Cm-243 zu vermeiden, wurden diese durch ein kombiniertes Anionen-Kationenaustauschverfahren von der Probe-Indikator-Mischung abgetrennt (Arbeitsvorschrift siehe Anhang, 5.1). Hierbei werden zunächst Uran und Plutonium als Chloro-Komplexe abgetrennt. Die Trennung von Americium und Curium erfolgte durch Ionenaustausch-Chromatographie mit α -Hydroxy-Isobuttersäure (α -HIBS).

Alle Proben wurden mit einem CH-5 Massenspektrometer der Fa. Varian gemessen, wobei zur Ionenerzeugung die Zweibandtechnik verwendet wurde. Sowohl das Verdampferband, worauf pro Messung 50 μ l Probe aufgetragen und eingedampft wurde, als auch das Ionisierungsband bestanden aus Rhenium-Metall. Die Temperaturen betragen 1450°C (Verdampferband) und 2030° (Ionisierungsband). Jede Probe wurde je dreimal gemessen.

Die bei der Auswertung der Messungen resultierenden Werte beziehen sich auf den Tag der jeweiligen Messung. Zur Vereinheitlichung der Ergebnisse wurden diese Werte unter Berücksichtigung der jeweiligen Halbwertszeiten auf den Entladezeitpunkt aus dem Reaktor zurückgerechnet.

Für Am-243 war diese Korrektur wegen der vergleichsweise großen Halbwertszeit nicht erforderlich.

Am-242 wurde zurückgerechnet nach

$$(2.2) \quad C_{A2} = C_{A2}' \cdot e^{-\lambda_{A2}t}$$

C_{A2} = Konzentration von Am-242 in g/t Brennstoff zum Entladezeitpunkt

C_{A2}' = Konzentration von Am-242 in g/t Brennstoff zum Meßzeitpunkt

λ_{A2} = Zerfallskonstante von Am-242

t = Zeitraum zwischen Entlade- und Meßzeitpunkt

Als Halbwertszeit wurde die von Am-242m eingesetzt (152 a), da sich wegen der kurzen Halbwertszeit des Grundzustandes (16 h) sich ein stationäres radioaktives Gleichgewicht einstellt mit einem Konzentrationsverhältnis von

$$(2.3) \quad \frac{C_{\text{Am-242}}}{C_{\text{Am-242m}}} = \frac{\lambda_{\text{Am-242m}}}{\lambda_{\text{Am-242}}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$$

Bei Am-241 ist die Nachbildung aus Pu-241 zu berücksichtigen. Die Korrektur erfolgt nach:

$$(2.4) \quad C_{A1} = C_{A1}' \cdot e^{-\lambda_{A1}t} - \frac{\lambda_P}{\lambda_{A1} - \lambda_P} C_P (e^{(\lambda_{A1} - \lambda_P)t} - 1)$$

C_{A1} = Konzentration von Am-241 in g/t Brennstoff zum Entladezeitpunkt

C_{A1}' = Entsprechend C_{A1} zum Meßzeitpunkt

C_P = Konzentration von Pu-241 in g/t Brennstoff zum Entladezeitpunkt

λ_{A1} = Zerfallskonstante von Am-241

λ_P = Zerfallskonstante von Pu-241

t = Zeitraum zwischen Entlade- und Meßzeitpunkt

Die in Gleichung (2.3) benötigten Werte für C_p wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt. Sie entstammen einer U-Pu-Analyse derselben Proben, die von L. KOCH et.al. mittels massenspektrometrischer Verdünnungsanalyse am Europäischen Institut für Transurane, Karlsruhe, durchgeführt wurde (s. Anhang 5.2).

2.2 Untersuchung verschiedener Kernbrennstoffe

2.2.1 Charakterisierung der Proben

Es wurden insgesamt 5 Brennstoffproben untersucht. Sie stammen aus dem KKW Obrigheim, einem DWR mit 350 MW elektrischer Leistung. Drei Proben (1,2,3) sind sog. Standard-UO₂-Brennstoffe mit 2,83 bzw. 3 % Anreicherung an U-235 (s. Tab. 3). Die 2 anderen Proben (4,5) sind MOX-Brennstoffe mit einem bestimmten Anfangsgehalt an rückgeführtem Pu. (s. Anhang 5.3).

Die untersuchten Proben stammen von Pellets, die an ausgewählten Stellen bestimmter Brennstäbe verschiedener Brennelemente abgetrennt wurden (nach /1/).

Die Abbrände der Proben liegen zwischen 27,3 - 36,9 GWd/t Brennstoff. Sie wurden über Konzentrationsbestimmungen von Nd-148 und Cs-137 ermittelt /1/. Weitere Angaben über die Brennstoffproben in den Tabellen 3 und 4.

Tab. 3: Daten der untersuchten Brennstoffproben

Probe	Bestrahlungs- zyklen	Anreicherung U-235 {Gew.%}	Abbrand {GWD/t}
1	2, 4, 5	3	32,0
2	2, 4, 5	3	27,3
3	3, 4, 5	2,83	36,8
4	5, 6, 7		33,9
5	5, 6, 7	s.Anhang 5.2	36,9

Tab. 4: Dauer der Bestrahlungszyklen

Zyklus	Bestrahlungszeit
2	30. 09. 1970 - 12. 08. 1971
3	30. 09. 1971 - 07. 09. 1972
4	05. 10. 1972 - 01. 09. 1973
5	25. 09. 1973 - 16. 08. 1974
6	15. 09. 1974 - 06. 06. 1975
7	07. 07. 1975 - 13. 05. 1976

2.2.2 Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit Berechnungen nach KORIGEN

Das in einem Druckwasserreaktor aufgebaute Americium-Inventar konnte mittels massenspektrometrischer Isotopenverdünnungsanalyse, für die ein mit hochreinem Americium-Metall kalibrierter Indikator verwendet wurde, mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Diese experimentellen Ergebnisse werden den Mengenangaben aus dem Rechenprogramm KORIGEN gegenübergestellt. KORIGEN ist ein vereinfachendes Abbrand- und Zerfallsprogramm, das, vom Anfangsinventar eines Reaktors ausgehend, das sich unter Neutronenbestrahlung einstellende Entladeinventar und - nach der Entladung aus dem Reaktor - das durch radioaktiven Zerfall veränderte Inventar in Abhängigkeit von der Lagerzeit der Brennelemente berechnet. Es ist auf einen 1000 MWe Druckwasserreaktor zugeschnitten, so daß die Berechnung des Aktinideninventars für das 350 MWe Kernkraftwerk Obrigheim nur bedingt zulässig ist. Zugrundegelegt wurden frühere Berechnungen von M. WANTSCHIK, die im Dezember 1981 am Europäischen Institut für Transurane, Karlsruhe, für die analysierten Brennstoffproben (1 bis 5) durchgeführt wurden.

Die experimentellen Ergebnisse und die Werte der KORIGEN-Rechnung sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5 Durch KORIGEN berechnete und experimentell bestimmte Am-Konzentrationen in g/t Brennstoff zum Entladezeitpunkt

Probe	Analyse			KORIGEN		
	241	242	243	241	242	243
1	32,6 Vk=0,2%	0,33 Vk=42%	71,3 Vk=0,2%	32,9	0,45	69,4
2	27,2 Vk=0,2%	0,48 Vk=24%	43,7 Vk=0,2%	29,9	0,39	39,2
3	36,9 Vk=0,4%	0,26 Vk=62%	135,8 Vk=0,4%	34,0	0,47	129,4
4	113,8 Vk=0,4%	2,03 Vk= 8%	331,2 Vk=0,4%	144,2	3,10	299,9
5	193,9 Vk=0,3%	5,68 Vk=52%	360,5 Vk=0,3%	216,7	4,75	342,7

Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Konzentrationen der Am-Isotope vom Abbrand und der Brennstoffzusammensetzung.

Bei den Standardbrennstoffen liegt die Konzentration von Am-241 zwischen 27 - 37 g/t Brennstoff, die Am-243-Konzentration zwischen 43 - 136 g/t Brennstoff. Es ist deutlich, daß der Am-243-Gehalt stärker mit dem Abbrand zunimmt als der von Am-241. Dies ist in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Bildungswegen dieser beiden Isotope.

Der Gehalt an Am-242 ist mit 250-470 mg/t Brennstoff deutlich kleiner und zeigt - innerhalb der Fehlergrenzen - keine Abhängigkeit vom Abbrand der Proben. Als Ursache dafür ist der enorm hohe Spaltquerschnitt der beiden Kernisomere anzusehen (s. Tab. 2).

Bei den MOX-Brennstoffen ist die Konzentration der drei Am-Isotope beim Entladen aus dem Reaktor fast um das Zehnfache größer als bei den Standard-Brennstoffen. Am-241 ist mit 113 - 194 g/t Brennstoff enthalten, Am-242 mit 2 - 6 g/t B.St., die Am-243-Konzentration beträgt 331 - 361 g/t B.St. Die Zunahme des Am-241-Gehalts mit dem Abbrand scheint hier größer zu sein als die von Am-243, was der Erwartung aus den verschiedenen Bildungswegen widerspricht.

Dieser Effekt läßt sich jedoch mit dem unterschiedlichen Anfangsgehalt der Brennstoffe an Am-241 erklären, der bei Probe 248 ca. 100g/t B.St. beträgt und damit etwa doppelt so hoch ist als bei Probe 247. Dadurch kommt auch der scheinbar mit dem Abbrand steigende Am-242-Gehalt zustande.

Die Genauigkeit der experimentellen Ergebnisse wird durch die Variationskoeffizienten der Messungen und der Fehlerangabe der Indikatorkonzentration (0,09 %, s. Kap. 2.1) bestimmt. Damit ergibt sich für die Angaben von Am-241 und Am-243 ein Fehler von < 0,41 %, für Am-242 von < 62 %. Der hohe Wert für Am-242 kam durch den geringen Anteil dieses Isotops zustande, wodurch das Meßsignal kaum vom Untergrund-Rauschen der Elektronik zu unterscheiden war.

Die berechneten Werte des Am-Inventars beim Entladen aus dem Reaktor liegen alle in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden Analysenwerte. Die Abweichung der Rechenergebnisse beträgt bei Am-241 < 27 %, bei Am-243 < 11 % und bei Am-242 < 81 %.

Es fällt auf, daß die berechneten Konzentrationen für Am-241 alle größer als die gemessenen Werte sind, die für Am-243 alle kleiner. Die Abweichungen bei beiden Nukliden ist in allen Fällen größer als die geschätzten Fehler der Meßwerte. Die Ursache für diese Abweichung liegt vermutlich bei Pu-241.

Dieses Nuklid zerfällt mit einer Halbwertszeit von 14,4 Jahren durch β^- -Emission zu Am-241, besitzt jedoch mit $\sigma(n,\gamma) = 368$ barn einen relativ großen Neutronen-Einfang-Querschnitt und stellt dadurch eine Verzweigung im Aufbau von Americium dar /2/.

Die systematische Abweichung der berechneten Konzentrationen von Am-241 und Am-243 von den Analysenergebnissen resultiert vermutlich daraus, daß die für KORIGEN verwendeten Wirkungsquerschnitte nicht exakt den jeweiligen Verhältnissen entsprechen. Diese Fehler machen sich auch bei der Berechnung der Am-242-Werte bemerkbar. Die großen Abweichungen bei diesem Nuklid dürften jedoch zum überwiegenden Teil durch die hohen Variationskoeffizienten bei den massenspektrometrischen Messungen verursacht werden.

3. Carbamylmethylenphosphonate zur Extraktion von Americium aus dem hochaktiven Abfall

Nach der Abkühlzeit von aus Reaktoren entladene Brennelementen, die nach derzeitigen Planungen mindestens 1 Jahr dauern soll, werden durch den PUREX-Wiederaufarbeitungsprozeß Uran und Plutonium (U(VI) und Pu(IV)) aus dem in konzentriertem HNO_3 aufgelösten Brennstoff abgetrennt. Americium, als dreiwertiges Ion vorliegend, gelangt dabei wie die übrigen Transurane und die Spaltprodukte in den hochaktiven Abfall (HAW).

Zur Abtrennung der Transurane aus dem HAW sind Carbamylmethylenphosphonate geeignet (CMP, vgl. Fig. 1, Kap. 1.3), insofern die Alkyl-Substituenten an Phosphor- und Stickstoffatom geradkettig und unverzweigt sind /16/. Die für Americium erzielbaren Verteilungskoeffizienten einer CMP-Extraktion scheinen von der Kettenlänge der Substituenten nur in kleinem Maß abzuhängen, während die Löslichkeit in wäßrigen Phasen - und damit die Extraktionsmittelverluste bei einer möglichen technischen Anwendung - stark differiert /15/. Diesem Punkt kommt wegen des hohen Preises der CMP besondere Bedeutung zu, weshalb die Zahl der bisher untersuchten, mit n-Alkyl-Gruppen substituierten CMP (DHDECMP, DBDECMP, DBDBCMP, siehe /15/, /37/ und Kap. 1.3) nicht erschöpfend erschien. Daher wurden für diese Arbeit weitere Verbindungen vom Typ der CMP zu vergleichenden Untersuchungen herangezogen.

3.1 Auswahl der CMP

Bestimmend für die Auswahl weiterer CMP waren folgende Punkte:

- Die Löslichkeit in wäßrigen Phasen soll klein sein
- λ_{Am} soll möglichst hoch sein

Das Grundgerüst der CMP hat durch die relativ große Zahl von Hetero-Atomen einen hydrophilen Charakter. Mit steigender Zahl der C-Atome der (hydrophoben) Alkyl-Substituenten läßt sich die Wasserlöslichkeit jedoch verringern. Von dem bisher meistuntersuchten CMP-Typ (DHDECMP) ausgehend, wurden Verbindungen ausgewählt, deren Substituenten an der Phosphonatgruppe und am Stickstoffatom je um ein C-Atom länger sind.

DHep-DECMP

DO -DECMP

DH-DP-CMP

DH-DB-CMP

Als weitere Variation wurde

DODM-CMP

untersucht. Zum einen sollte geklärt werden, ob sich Kettenverlängerung und -verkürzung an den beiden Molekülenden kompensieren können, zum andern sollte im Vergleich mit DODECMP der Effekt der Substituentenverkürzung bestimmt werden.

Als einfachste Kettenverzweigung wurde

DH-DiP-CMP

gewählt. Es sollte bestimmt werden, ob der im Vergleich zur n-Propyl-Gruppe höhere induktive und mesomere Effekt auf das N-Atom - und damit auf die Basizität des Carbonyl-Sauerstoffs - die Verringerung der Extraktionsfähigkeit durch die höhere sterische Hinderung ausgleichen kann.

Von Mr. W. J. McDOWELL, Chem.Techn.Div, Oak Ridge Nat. Lab, Tennessee (USA), wurden freundlicherweise 500 ml DHDECMP mit 85 % Gesamtgehalt (DHDECMP(85)) zur Verfügung gestellt, das durch Vakuumdestillation des Rohprodukts (vgl. Kap. 1.3) hergestellt worden war. Es ist grundsätzlich für technische Einsätze geeignet, da es die die Rückextraktion störenden sauren Verunreinigungen nicht enthält /15, 19/. Dieses Produkt ermöglichte einen zusätzlichen Vergleich mit dem reinen DHDECMP

DHDECMP

DHDECMP(85)

Mit Ausnahme von DHDECMP(85) wurden alle Verbindungen von der Fa. EPROVA AG, Schaffhausen (CH) synthetisiert und zu je 100 g geliefert. In Tab. 6 sind die untersuchten Verbindungen zusammengefaßt und charakterisiert. Die Dichteangaben stammen von eigenen Messungen (dreifaches Einwiegen jedes CMP in Präzisions-Pyknometer) mit einem statistischen Fehler von je 0,1 %. Angaben der Siedepunkte und des durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmten Reinheitsgrads wurden von der Lieferfirma angegeben, ebenso Ergebnisse der Elementaranalysen

der einzelnen Verbindungen, die jeweils den theoretischen Werten (für P, O, N, C, H) entsprechen und daher nicht in Tab. 6 aufgeführt sind. Sämtliche aufgeführten Verbindungen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit vergleichenden Untersuchungen ihrer Verteilungskoeffizienten (λ_{Am} vs. HNO_3 -Konzentration, λ_{Pr} bei 3 M HNO_3) und ihrer Wasserlöslichkeiten unterworfen. Ergänzend wird für DHDECMP(85) untersucht, wie sich der Verteilungskoeffizient in verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen mit der Beladung der wäßrigen Phase ändert. Ferner sollen IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen eines isolierten La-DHDECMP-Komplexes Hinweise auf seine Struktur geben. Mit einigen, aufgrund dieser Vorversuche ausgewählten CMP wird ein Extraktionsversuch mit originalem hochaktiven Abfall eines MOX-Brennstoffs durchgeführt.

Tabelle 6 Charakterisierung der untersuchten Carbamylmethylenphosphonate

Verbindung	Bezeichnung	Molekulargewicht	Reinheitsgrad (%) ¹⁾	Dichte
Di-n-Hexyl-N,N-Diethyl-CMP	DHDECMP	363,46	99,6	0,985
Di-n-Heptyl-N,N-Diethyl-CMP	DHepDECMP	391,52	99,1	0,983
Di-n-Octyl-N,N-Diethyl-CMP	DODECMP	419,57	96,4	0,968
Di-n-Octyl-N,N-Dimethyl-CMP	DODMCMP	391,52	98,7	0,965
Di-n-Hexyl-N,N-Di-n-propyl-CMP	DHDPCMP	391,52	99,8	0,973
Di-n-Hexyl-N,N-Diisopropyl-CMP	DHDiPCMP	391,52	100,0	0,970
Di-n-Hexyl-N,N-Di-n-butyl-CMP	DHDBCMP	419,57	100,0	0,969
Di-n-Hexyl-N,N-Diethyl-CMP	DHDECMP(85)	363	85 ²⁾	0,957

1) Nach schriftlicher Mitteilung der Fa. EPROVA AG, Schaffhausen, CH

2) Nach schriftlicher Mitteilung von W.J. Mc DOWELL, Oak Ridge, USA

3.2 Der Verteilungskoeffizient λ

Das Hauptinteresse bei der Durchführung von Extraktionen gilt dem Verteilungskoeffizienten λ des Extrakts und seiner Abhängigkeit von verschiedenen Parametern. Die Extraktion von Americium aus dem HAW mit CMP wird dabei von folgenden Größen bestimmt:

- Temperatur
- Konzentration des CMP
- Lösungsmittel des CMP
- HNO_3 -Konzentration
- Beladung der wäßrigen Phase

Um die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der HNO_3 -Konzentration und der Beladung der wäßrigen Phase zu bestimmen, müssen die Temperatur, die Konzentration und das Lösungsmittel der CMP vorgegeben werden. Sie sollten dabei so gewählt werden, daß möglichst gute Extraktionsergebnisse zu erwarten sind.

3.2.1 Analysenmethoden

Alle Versuche wurden in α -dichten Handschuhboxen (Americium) bzw. im Kontrollbereich des Europäischen Instituts für Transurane, Karlsruhe, durchgeführt. Die Raumluftanlage des Instituts gewährte in allen Räumen eine gleichbleibende Temperatur von 21°C.

Der Verteilungskoeffizient der CMP-Extraktion ist schwach temperaturabhängig. Bei einer Temperaturerhöhung von 10° sinkt er um ca. 5 % /34/.

Ein optimales Extraktionsergebnis ist demnach zwischen 0°-10°C zu erwarten, die dazu notwendige Kühlung wäre jedoch für technische Einsätze zu teuer. Sämtliche eigene Versuche wurden daher bei Raumtemperatur durchgeführt.

Als Lösungsmittel für alle Versuche diente Cumol (Isopropyl-Benzol, C₉ H₁₂), um die Bildung einer 3. Phase während der Extraktion zu verhindern, wie sie bei aliphatischen Lösungsmitteln auftritt. Alle CMP wurden darin als 33 Vol-%ige Lösung angesetzt, um einen ausreichenden Dichteunterschied zwischen organischer und wäßriger Phase zu gewährleisten.

Die Verteilungsgleichgewichte für die Am-Extraktion der verschiedenen CMP in Abhängigkeit der HNO₃-Konzentration wurden mit Satzversuchen bestimmt, wobei jede Kombination aus CMP und HNO₃ doppelt angesetzt wurde. Dazu wurden je 100 µl einer Am-241-Lösung (1,0 µg/g) in verschließbaren Reagenzgläsern eingetrocknet und dann mit je 1 ml der jeweiligen Säure wiederaufgenommen. Nach Zugabe des gleichen Volumens der CMP-Lösung wurden die Mischungen auf einem Rotationsmischer (CUV-O-MIX, Fa. Hellma) 5 Minuten geschüttelt und anschließend zur Phasentrennung zentrifugiert. Von jedem Ansatz wurden von wäßriger und organischer Phase je 2 Proben à 100 µl entnommen und in einem Flüssigszintillator (IN SL 3000, Fa. Intertechnique) gemessen. Als Szintillatorflüssigkeit diente ein käuflicher

"toluene scintillator" der Fa. Packard (1,4-Bis-2-(5-phenyloxazol)-Benzol (PoPoP) 0,1 g/l, 2,5 Diphenyloxazol (PPO) 5 g/l), welchem 60 ml/l Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphorsäure (HDEHP) als Komplexbildner zugesetzt waren. Aus den Ergebnissen der Proben wurde für jeden Ansatz ein λ -Wert ermittelt. Für jede CMP-HNO₃-Kombination ergab sich damit ein $\bar{\lambda}$ aus zwei Einzelwerten.

Für die Versuche zum Extraktionsvergleich von Americium mit Lanthaniden und zur Abhängigkeit von λ von der Beladung der wäßrigen Phase wurde inaktives Praseodym verwendet. Wegen seines hohen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{444 \text{ nm}} = 103,46/$) war es gut für photometrische Messungen geeignet, außerdem ist es im Vergleich zu Americium vor allem bei höheren Konzentrationen leichter handzuhaben (keine Strahlenbelastung, Arbeit im normalen, "kalten" Labor möglich). Es wurde eine 0,5 M Pr-Lösung durch Einwaage von Pr₆O₁₁ (Fa. Fluka AG, Schweiz) in 5 M HNO₃ hergestellt, die den jeweiligen Versuchsbedingungen durch Eindampfen und Wiederaufnahmen in der jeweils notwendigen HNO₃-Lösung angepaßt wurde.

Die Versuche wurden analog der Bestimmung der Am-Verteilungsgleichgewichte durchgeführt. Zur Analyse wurden die wäßrigen Phasen vor und nach der Extraktion auf einem UV-5270-Spektrophotometer der Fa. Beckman gemessen.

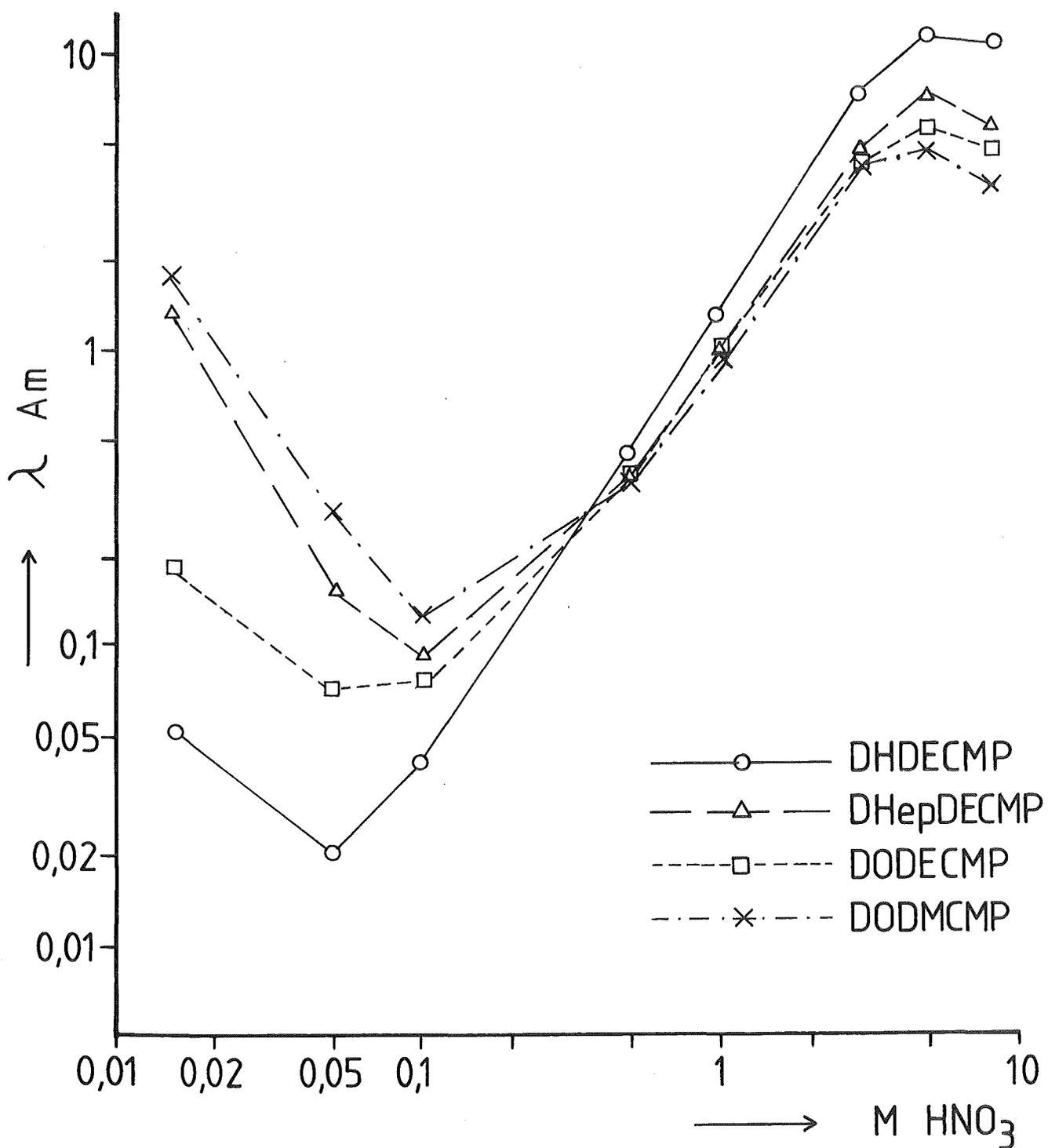
3.2.2 λ_{Am} als Funktion der Säurekonzentration

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten λ_{Am} bei den verschiedenen CMP von der HNO_3 -Konzentration wurde jede der acht zur Verfügung stehenden CMP-Lösungen mit acht verschiedenen HNO_3 -Lösungen ins Gleichgewicht gesetzt:

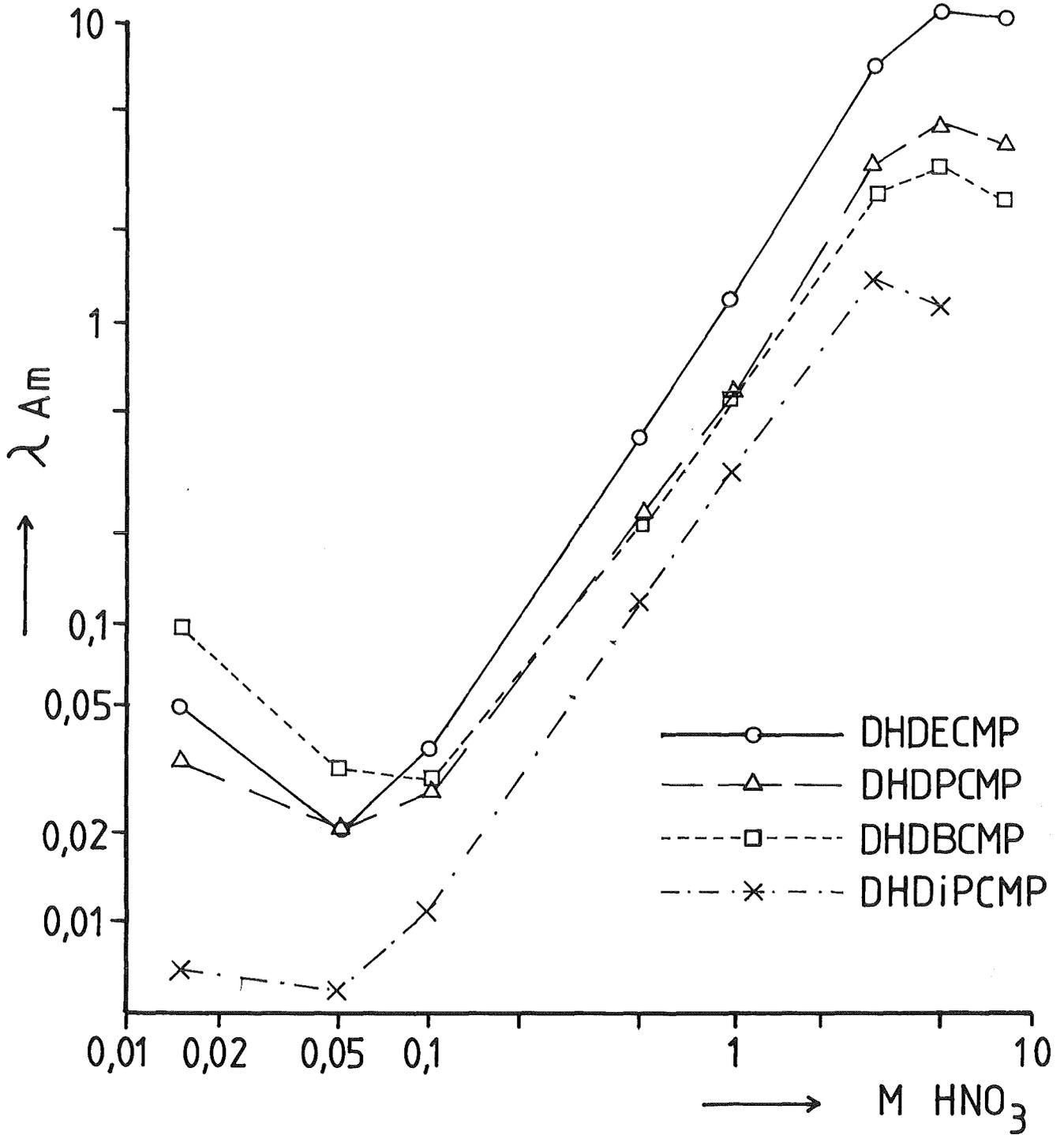
0,01M 0,05M 0,1M 0,5M 1M 3M 5M 8M

Die ermittelten Verteilungskoeffizienten sind in Fig. 3 bis 5 und in Tabelle 7 aufgetragen. Um das Verhalten von λ bei den für die Rückextraktion entscheidenden kleinen HNO_3 -Konzentrationen deutlich zu machen und weil die Zahlenwerte für λ sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden, wurde ein doppelt logarithmischer Maßstab gewählt.

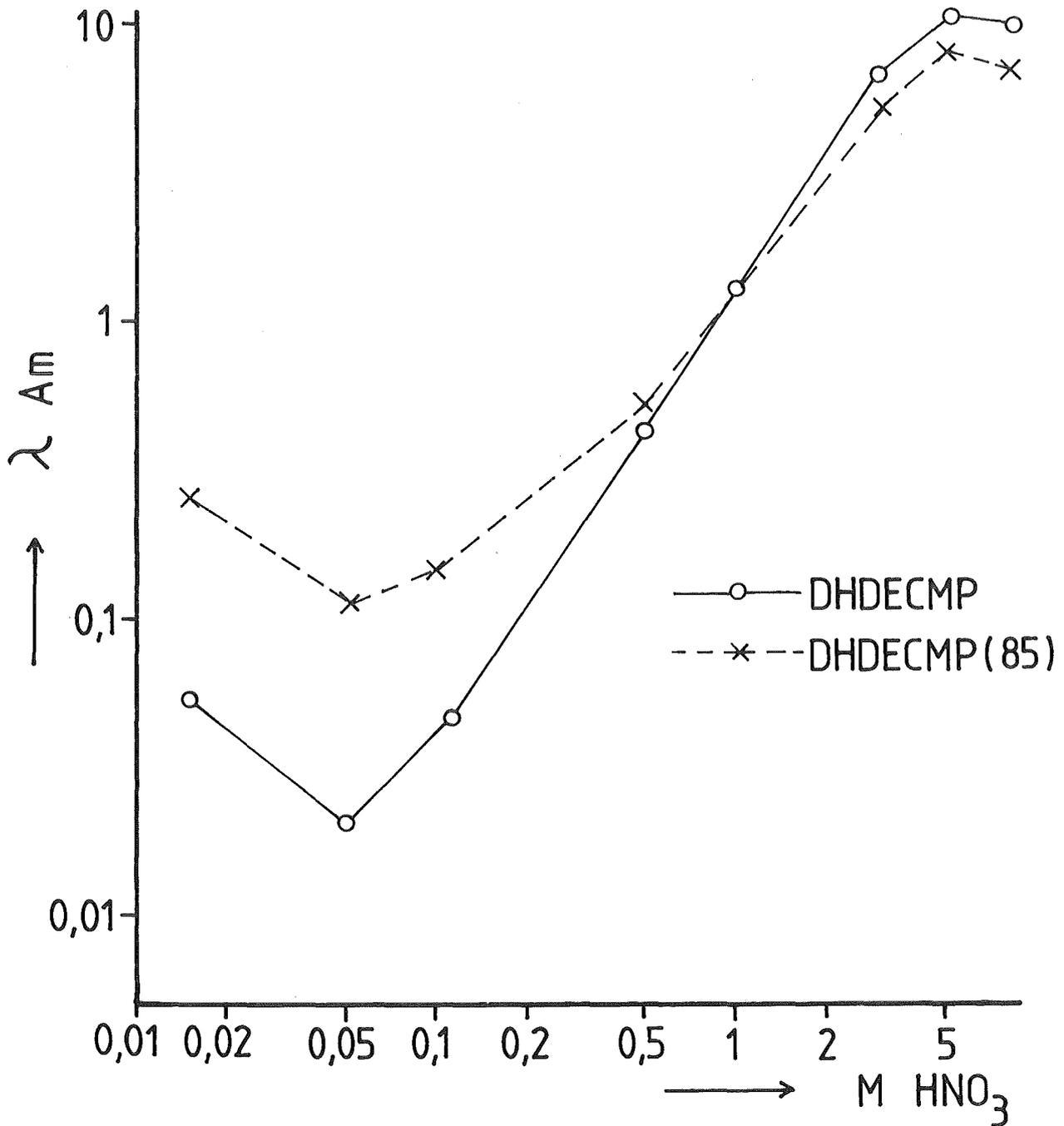
Bei grundsätzlicher Betrachtung des Reaktionssystems CMP/HNO_3 ist zu erwarten, daß die Reaktionsgleichung und der Einfluß der Säurekonzentration bei allen CMP dem in Kapitel 1.3, Fig. 2, dargestellten Verhalten im Prinzip gleicht. Zunächst ist zu beachten, daß neben Am^{3+} auch HNO_3 durch das Extraktionsmittel gebunden wird und so dessen effektive Konzentration herabsetzt.



Figur 3 λ_{Am} in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration



Figur 4 λ_{Am} in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration



Figur 5 λ_{Am} in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration

Tabelle 7 λ in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration (M) für eingesetzte CMP

CMP	0,01	0,05	0,1	0,5	1	3	5	8
DHDE(85)	0,261	0,117	0,150	0,539	1,35	5,78	8,79	7,77
DHDE	0,054	0,021	0,040	0,432	1,48	7,71	11,62	11,32
DHepDE	1,407	0,169	0,099	0,386	1,00	4,82	6,98	5,91
DODE	0,188	0,076	0,078	0,414	0,907	4,25	5,53	4,56
DODM	1,809	0,307	0,136	0,403	1,03	3,54	4,71	3,58
DHDP	0,036	0,021	0,028	0,244	0,863	3,70	4,87	4,20
DHDiP	0,008	0,007	0,011	0,125	0,464	1,47	1,23	1,03
DHDB	0,099	0,035	0,031	0,236	0,790	2,57	3,47	2,54

Trotzdem wird bei niedrigen HNO_3 -Molaritäten λ mit steigender Konzentration der Säure - und damit von NO_3^- - zunächst zunehmen. Ab etwa 4 - 5 M HNO_3 wird die effektive CMP-Konzentration so weit herabgesetzt sein, daß diese Zunahme kleiner wird, λ ein Maximum durchläuft und wieder abfällt.

Die in Fig. 3 - 5 dargestellten Meßergebnisse weichen hiervon jedoch ab. Der allgemeine Kurvenverlauf läßt sich grob in 3 Phasen einteilen. Ab 0,05 - 0,1 M HNO_3 bis ca. 4 M HNO_3 (Phase 2) und 4 - 8 M HNO_3 (Phase 3) entspricht der Kurvenverlauf den Voraussagen.

Zwischen 0,01 - 0,05 M HNO_3 ist jedoch eine Abweichung davon festzustellen (Phase 1). Trotz steigender HNO_3 -Konzentration sinkt λ zunächst ab, obwohl λ entsprechend der Reaktionsgleichung der Am-Extraktion deutlich zunehmen sollte.

Da eine Änderung der Reaktionsordnung bezüglich NO_3^- wegen der notwendigen Elektroneutralität nicht zu erwarten ist, kann man als Ursache für das anfängliche Absinken des Verteilungskoeffizienten λ die abnehmende Konzentration an freiem CMP (HNO_3 -Extraktion in org. Phase) und die dadurch in der wäßrigen Phase schwächer als die eingesetzte HNO_3 -Menge wachsende Nitrat-Konzentration ansehen. Erst bei HNO_3 -Konzentrationen von über 0,05 - 1 M in der wäßrigen Phase wird die Abnahme an freiem CMP überkompensiert und λ steigt an.

Mit Messungen von λ in Abhängigkeit der NO_3^- -Konzentration neutraler Lösungen, die ein solches Verhalten zwischen 0,01 und 1 M NO_3^- demnach nicht zeigen dürften, wäre diese Erklärung überprüfbar.

Die Aufschlüsselung der Ergebnisse nach den verschiedenen Substituenten am P- und N-Atom der CMP zeigt eine relativ gute Übereinstimmung des Kurvenverlaufs. Dabei läßt sich eine deutliche Systematik der erzielbaren λ -Werte bezüglich der Substituentenvariation feststellen.

So zeigt sich bei 3 M HNO_3 , daß Verlängerung der Substituenten sowohl am P-Atom (Hexyl \rightarrow Heptyl \rightarrow Octyl) als auch am N-Atom (Ethyl \rightarrow Propyl \rightarrow Butyl) eine kontinuierliche Abnahme von λ bewirkt, wobei die N-Substituenten einen größeren Einfluß zu haben scheinen (7,7 DHDE \rightarrow 2,57 DHDB, aber \rightarrow 4,25 DODE).

Dieser Rückgang ist vermutlich auf eine größere Raumerfüllung der Liganden zurückzuführen, die durch die größere Beweglichkeit der längeren Alkylketten verursacht wird. Der größere Einfluß der N-Substituenten ist mit der vergleichsweise größeren prozentualen Verlängerung der C-Zahl zu erklären (N: $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_4 = 100\%$
P: $\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_8: 33 \frac{1}{3}\%$)

Bei Vergleich von DODECMP mit DODMCMP zeigt sich bei Ersatz der Ethylgruppen durch Methylgruppen eine weitere Abnahme von λ (4,25 \rightarrow 3,54).

Der induktive Effekt der Substituenten auf das N-Atom und damit auf die Elektronenverteilung der Carbonylgruppe geht dabei offenbar zurück, so daß die Neigung zur Komplexbildung mit Metall-Ionen beeinträchtigt wird.

Der λ_{Am} -Wert bei Anwendung der DHDiP-Verbindung ist mit 1,47 deutlich schlechter als bei DHDnPCMP mit 3,54. Die vergleichsweise hohe Raumerfüllung der Isopropylgruppe wirkt sich auf die Extraktion wesentlich stärker aus als der gegenüber n-Propyl höhere induktive Effekt.

Ein niedrigerer Reinheitsgrad wirkt sich ebenfalls auf die Extraktion aus, wie der Vergleich von DHDECMP mit DHDECMP(85) zeigt. Besonders bemerkbar ist dies bei niederen HNO_3 -Konzentrationen von ca. 0,1 M, bei denen sich - vermutlich durch trotz Reinigung noch vorhandenen sauren Verunreinigungen - die Verteilungskoeffizienten fast um eine Größenordnung voneinander unterscheiden.

Eine vergleichende Betrachtung der λ -Werte bei niederen HNO_3 -Konzentrationen von 0,01 - 0,1 M HNO_3 liefert kein einheitliches Bild. Es lassen sich keine eindeutigen Beziehungen zwischen λ und der Substitutionsart feststellen. Alle untersuchten CMP weisen jedoch in einem bestimmten HNO_3 -Konzentrationsbereich Verteilungskoeffizienten < 1 auf und lassen daher grundsätzlich eine Rückextraktion von Americium zu.

Bei allen Werten waren die Variationskoeffizienten $< 10 \%$. In diesem Wert sind Pipettierfehler und die statistische Schwankung der Americium-Zerfallsrate enthalten. Ein systematischer Fehler durch eine mögliche Adsorption von Am an den Gefäßwänden wird demgegenüber als vernachlässigbar eingestuft.

3.2.3 Extraktionsvergleich von Americium mit Lanthaniden

Bei der Spaltung von U-235 in Kernreaktoren werden neben anderen Spaltprodukten die Lanthaniden Lanthan-139 bis Dysprosium-161 mit abnehmender Häufigkeit gebildet (s. Tab. 8). Sie gelangen beim PUREX-Prozeß ebenso wie die Transurane in den hochaktiven Abfall. Ähnliches chemisches Verhalten (bevorzugte Oxydationsstufe + 3) und ähnliche Ionenradien (90 - 100 pm, vgl. /12/ S. 125) bewirkten bei Extraktionsstudien mit synthetischem Abfall, daß diese Lanthaniden ebenfalls von DHDECMP extrahiert wurden /18, 19/.

Eigene Versuche sollten dieses Verhalten bei den acht zur Verfügung stehenden CMP klären. Dazu wurde Praseodym, eines der häufigeren Spalt-Lanthaniden, aus 3 M HNO_3 extrahiert. Zuvor wurde der Verteilungskoeffizient für Pr mit DHDECMP(85) bei HNO_3 -Konzentrationen von

0,01 M 0,1 M 1 M 3 M

bestimmt, um den grundsätzlichen Verlauf des Extraktionsverhaltens mit dem von Am zu vergleichen.

Von einem Verteilungskoeffizienten von ca. 10 bei 3 M HNO₃ ausgehend, müßte die Konzentration der Pr-Ausgangslösung zu ca. 0,01 (0,013) M/l gewählt werden, damit die wäßrige Phase photometrisch meßbar war.

Die Ergebnisse für λ_{Pr} in Abhängigkeit der HNO₃-Konzentration sind in den Tabellen 9 und 10 bzw. in Fig. 6 dargestellt. Sie zeigen ein ähnliches Verhalten wie in Kap. 3.2.2 für λ_{Am} festgestellt worden war. Von 0,01 - 0,1 M HNO₃ fällt λ_{Pr} zunächst deutlich ab (1,3 → 0,3), durchläuft ein Minimum und steigt bei weiter zunehmendem Säuregehalt von 0,1 - 3 M HNO₃ bis 13,3 an. Das Verhalten des Verteilungskoeffizienten bei variiertem HNO₃-Konzentration ist also nicht von der Art des extrahierten Metallions abhängig.

Die durch die verschiedenen CMP bei 3 M HNO₃ erzielten λ_{Pr} -Werte sind für jedes CMP um etwa Faktor 2 höher als der jeweilige λ_{Am} -Wert. Die Abhängigkeit der λ -Werte von der Art der Substituenten ist dadurch die gleiche wie in Kap. 3.2.2 für λ_{Am} festgestellt wurde. Mit zunehmender Substituentenlänge nimmt λ_{Pr} ab (DHDE = 13,3, DODE = 8,8 und DHDE = 13,3, DHDB = 6,6), wobei auch hier die Substituentenvariation am N-Atom einen größeren Einfluß auf λ hat. Die sterische Hinderung des DHDiPEMP gegenüber DHDnPCMP macht sich ebenfalls durch einen mit 3,7 gegenüber 6,6 deutlich kleineren Verteilungskoeffizienten bemerkbar. Ähnlich wie bei λ_{Am} ist der Einfluß des

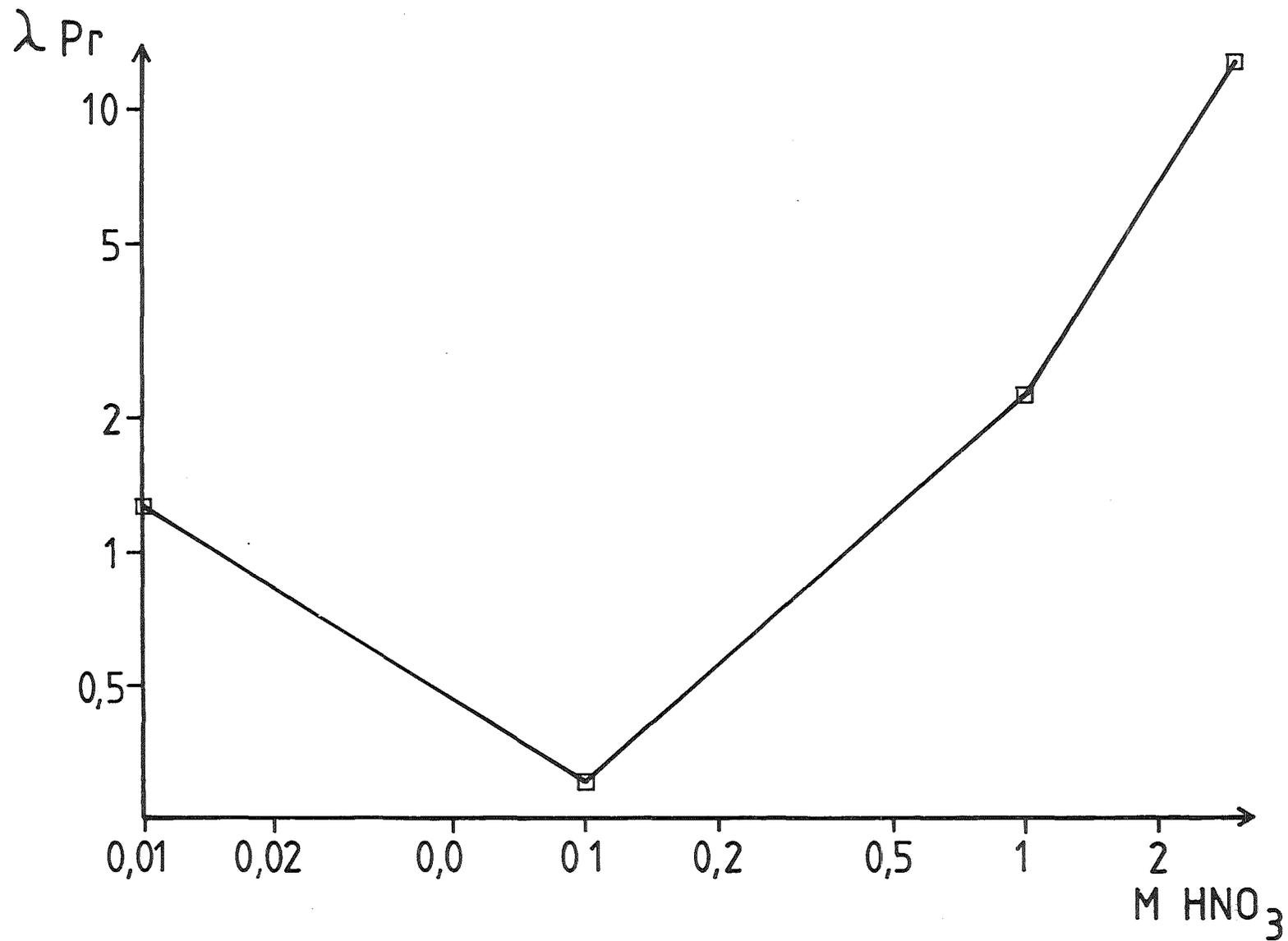
Tabelle 8: Spaltausbeuten ¹⁾ der Massen 139 - 161 /2/

Masse	Spaltausbeute	stabiles Endprodukt der β^- -Zerfallskette
139	6,356	La-139
140	6,207	Ce-140
141	5,787	Pr-141
142	5,839	Ce-142
143	5,963	Nd-143
144	5,493	Nd-144 ²⁾
145	3,939	Nd-145
146	2,998	Nd-146
147	2,270	Sm-147 ³⁾
148	1,674	Nd-148
149	1,084	Sm-149
150	0,6529	Nd-150
151	0,4196	Eu-151
152	0,2686	Sm-152
153	0,1620	Eu-153
154	0,0745	Sm-154
155	0,0320	Gd-155
156	0,0148	Gd-156
157	0,00613	Gd-157
158	0,00310	Gd-158
159	0,000993	Tb-159
160	0,00031	Gd-160
161	10^{-4}	Dy-161

1) Die Summe sämtlicher Spaltausbeuten aller Spaltprodukte = 200

2) α -Strahler mit $t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^{15}$ a

3) α -Strahler mit $t_{1/2} = 1,06 \cdot 10^{11}$ a



Figur 6 λ_{Pr} in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration

Tabelle 9 λ_{Pr} vs HNO_3 -Konzentration bei DHDECMP(85)

HNO_3	0,01 M	0,1 M	1 M	3 M
λ_{Pr}	1,3	0,3	2,3	12,8

Tabelle 10 λ_{Pr} bei verschiedenen CMP (3 M HNO_3)

	λ_{Pr}	λ_{Am}	$\lambda_{Pr}/\lambda_{Am}$
DHDE(85)	12,8	5,8	2,2
DHDE	14,0	7,7	1,8
DHepDE	8,8	4,8	1,8
DODE	8,5	4,3	2,0
DODM	8,8	3,5	2,5
DHDP	7,1	3,7	1,9
DHDiP	3,7	1,5	2,5
DHDB	6,6	2,6	2,5

Reinheitsgrades. Der Verteilungskoeffizient λ_{Pr} bei DHDECMP(85) ist mit 12,8 kleiner als 14,0 für DHDECMP.

Eine Ausnahme bildet λ_{Pr} bei DODMCMP, bei dem es mit 8,8 um 6 % höher ist als 8,5 bei DODECMP. Dieser Unterschied liegt jedoch im Bereich des möglichen Fehlers.

Die Variationskoeffizienten der photometrischen Messungen lagen bei allen Versuchen unter 5 %. In diesem Wert sind Pipettierfehler enthalten. Dazu muß die Ungenauigkeit der Konzentrationsbestimmung von 1 % berücksichtigt werden.

Da der Pr-Gehalt der organischen Phase nur indirekt durch Subtraktion ermittelt werden konnte, wirkt sich der Variationskoeffizient der Ergebnisse des Pr-Gehalts in der wäßrigen Phase darauf in der gleichen Höhe aus. Der Gesamtfehler kann damit zu ca. 7 % angegeben werden.

3.2.4 λ als Funktion der Beladung der wässrigen Phase

Für die wirtschaftliche Auslegung eines Extraktionsverfahrens sehr wichtig ist die Frage, wieviel an extrahiertem Stoff das Extraktionsmittel aufnehmen kann, ohne seine Extraktionsfähigkeit zu verlieren. Von ihrer Beantwortung hängen ab als verfahrenstechnische Größen das Volumenstromverhältnis der beiden Phasen, die Konzentration des Extraktionsmittels, die Zahl

der Trennstufen bzw. die Größe der Extraktionsapparate und damit wirtschaftliche Faktoren wie Betriebs- und Investitionskosten.

Im vorliegenden Fall der CMP/HAW-Extraktion ist also zu klären, wie weit die organische CMP-Phase Metallionen aufnehmen kann, ohne daß der Verteilungskoeffizient wesentlich kleiner wird als in den Vorversuchen bei sehr kleiner Beladung ermittelt wurde.

Von L. D. Mc ISAAC et. al. /19/ wurde bereits ein Beladungsversuch mit 30 Vol % DHDECMP(85) in Diisopropylbenzol und Lanthan als Metallion in 3 M HNO_3 durchgeführt. Die Beschränkung auf eine Säurekonzentration erscheint jedoch nicht erschöpfend, besonders im Hinblick auf das Extraktionsverhalten bei der Rückextraktion, die bei 0,01 M - 0,1 M HNO_3 stattfindet.

Deshalb wurde in eigenen Versuchen der Verteilungskoeffizient λ für DHDECMP(85) bei 0,1 M, 1 M und 3 M HNO_3 in Abhängigkeit wachsender Metallionen-Konzentration in der wäßrigen Phase aufgenommen. Da die theoretische Kapazität für Am (III) einer 33 Vol %igen Lösung eines CMP ($\cong 0,82$ M) nach der Reaktionsgleichung aus Kap. 1.3 0,27 M bzw. ca. 70 mg Americium/ml Lösung beträgt, wurde wegen der damit verbundenen Strahlenbelastung Americium hier durch Praseodym (III) ersetzt.

Die hergestellten wäßrigen Lösungen enthielten Pr der Konzentrationen:

0,013M 0,032M 0,125M 0,25M 0,5M 0,66M*

Wie im Kap. 3.2.3 wurde jedes Extraktionssystem doppelt angesetzt. Die Bestimmung von λ_{Pr} erfolgte analog der Beschreibung in 3.2.3. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 und 12 zusammengestellt.

In Fig. 7 sind die ermittelten λ_{Pr} -Werte in Abhängigkeit der Beladung der wässrigen Phase aufgetragen. Um deutlich zu machen, wo die für technische Anwendungen sinnvolle Kapazitätsgrenze des Extraktionsmittels liegt, wurde für 3 M HNO_3 - das ist die Konzentration im HAW - die organische gegen die wäßrige Pr-Gleichgewichtskonzentration in einem weiteren Schaubild aufgetragen (Fig. 8). In beiden Abbildungen sind die Ergebnisse aus /19/ zum Vergleich mit eingetragen.

* nur bei 3 M HNO_3

In Fig. 7 ist der Verlauf von λ_{Pr} vs. Beladung der wäßrigen Phase deutlich zu sehen. Man erkennt, daß bis zu einer Pr-Konzentration von 0,1 M in der wäßrigen Phase die Verteilungskoeffizienten in jeder der drei eingesetzten HNO_3 -Konzentrationen sich nicht oder kaum ändern.

In Fig. 8 wird diese Konzentrationsgrenze bei 3 M HNO_3 bestätigt, wo sich ab der Gleichgewichtskonzentration der organischen Phase von ca. 0,1 M - dem entspricht eine Anfangsbeladung von 0,124 M Pr in der wäßrigen Phase - das Konzentrationsverhältnis von organischer zu wäßriger Phase zu verschlechtern beginnt. Bei einer Gesamtkapazität der organischen Phase von 0,27 M Metall-Ionen entspricht die Grenzkonzentration von 0,1 M 37 % des Aufnahmevermögens. Dies bedeutet für einen technischen Einsatz des CMP für die TU-Extraktion aus dem HAW, daß das Extraktionsmittel nur bis 37 % seiner theoretischen Aufnahmekapazität beladen werden darf.

Für Pr-Konzentrationen über 0,1 M in der wäßrigen Phase beginnt λ bei 1 M und 3 M HNO_3 deutlich abzufallen. Der Grund dafür ist, daß durch die Extraktion des Pr zusammen mit HNO_3 kein freies CMP mehr in der organischen Phase vorhanden ist. Bei weiter steigender Pr-Konzentration in der wäßrigen Phase muß also HNO_3 bei der Extraktion verdrängt werden, was nur auf Kosten des λ_{Pr} möglich ist.

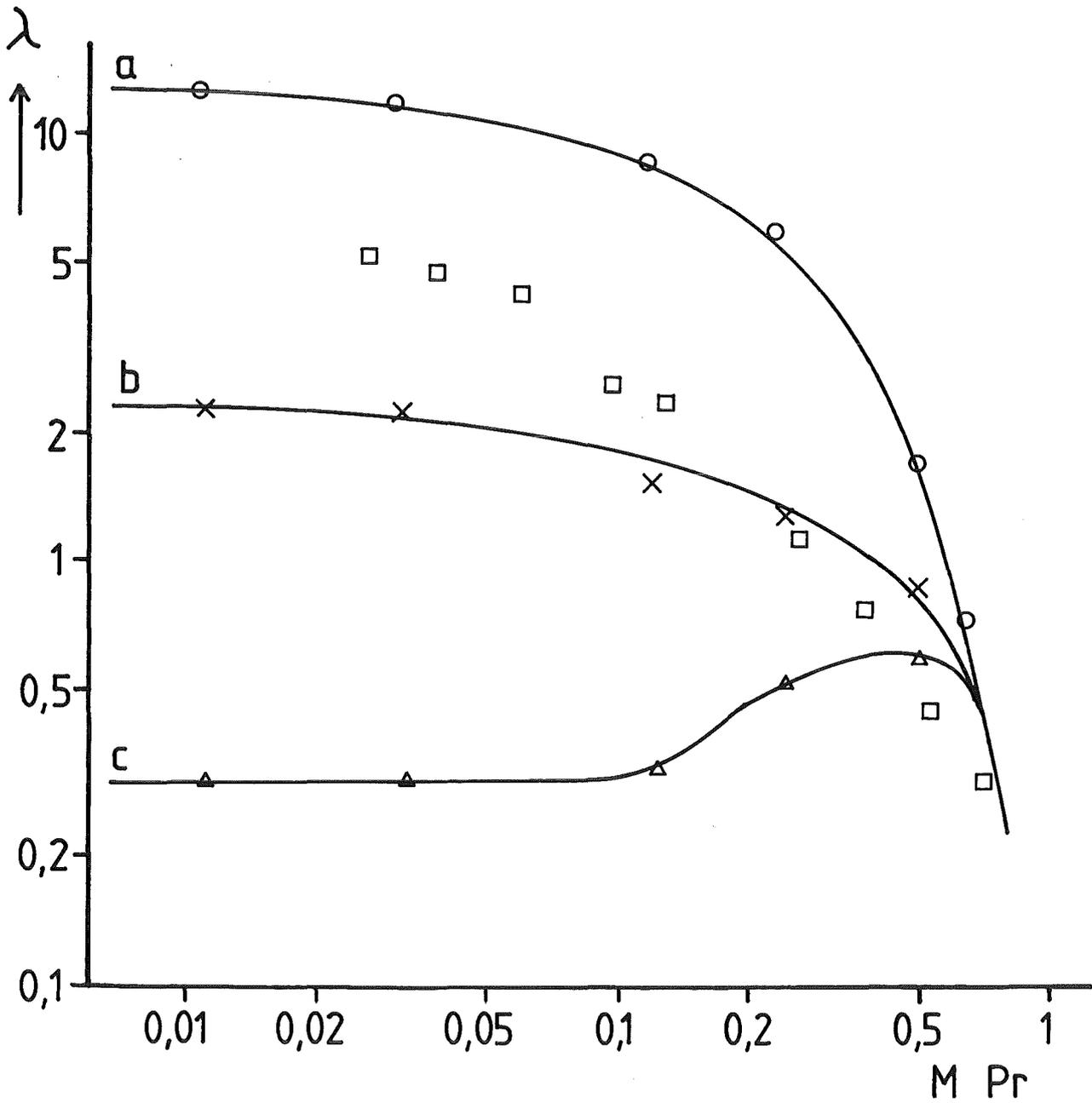
Bei 0,1 M HNO_3 steigt λ_{Pr} oberhalb einer Beladung von ca. 0,1 M Pr zunächst an, da bei steigender Pr-Konzentration auch die

Tabelle 11 λ_{Pr} vs Pr-Konzentration der wässrigen Phase bei DHDECMP(85) und verschiedenen HNO_3^- Konzentrationen

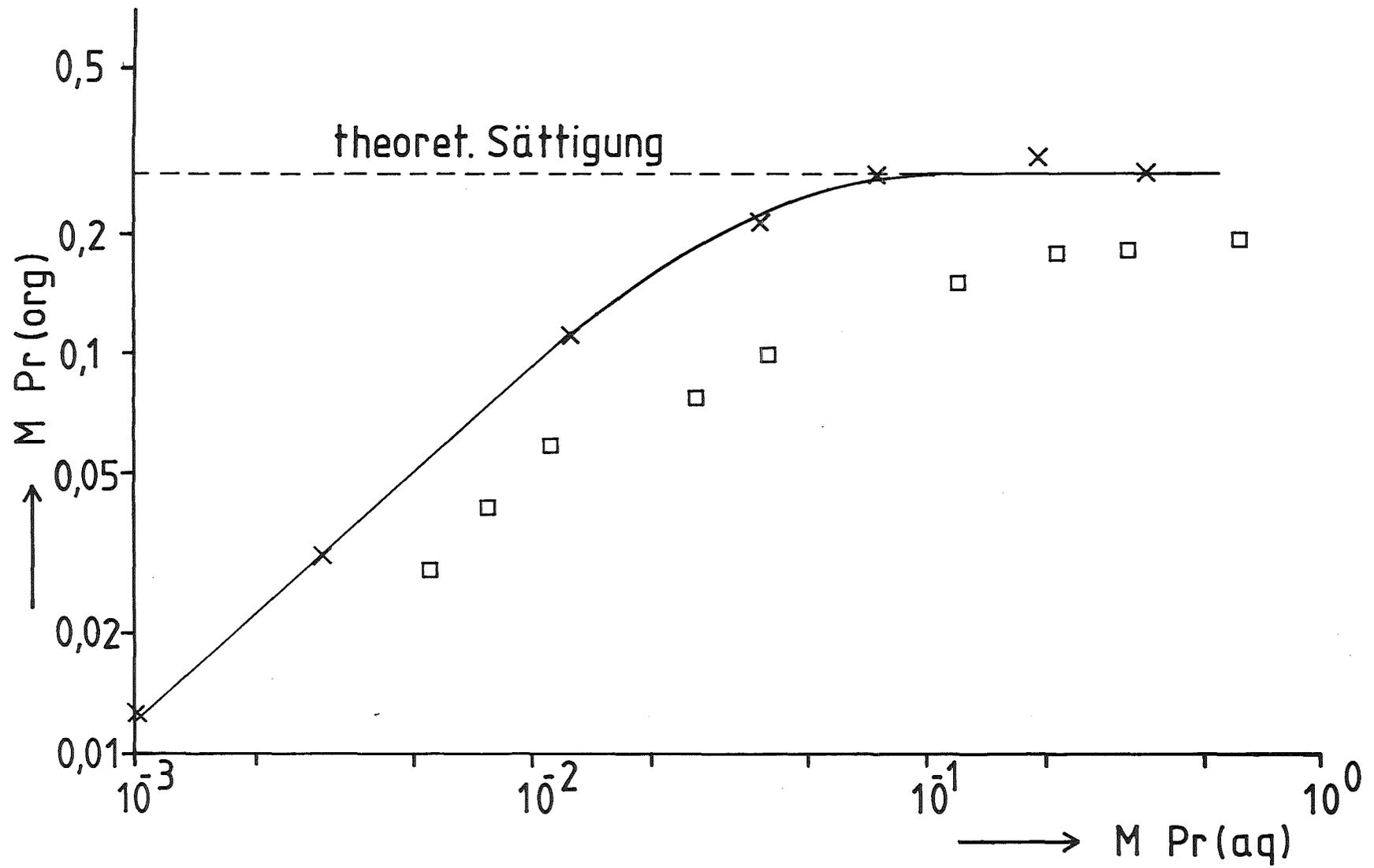
M Pr	0,1 M HNO_3	1 M HNO_3	3 M HNO_3
0,013	0,30	2,27	12,8
0,032	0,30	2,24	12,1
0,124	0,33	1,54	8,86
0,25	0,50	1,26	5,43
0,50	0,59	0,87	1,54
0,66	-	-	0,73

Tabelle 12 Gleichgewichtskonzentrationen in organischer und wässriger Phase für λ_{Pr} bei 3 M HNO_3

λ_{Pr}	12,8	12,1	8,86	5,43	1,54	0,73
C_{org} (M)	0,012	0,030	0,112	0,211	0,301	0,278
C_{aq} (M)	0,00094	0,0024	0,0126	0,0390	0,195	0,382



Figur 7 λ in Abhängigkeit von der Pr-Beladung der wässrigen Phase bei 3 M (a), 1 M (b) und 0,1 M HNO_3 (c)
 (\square = Literaturwerte nach /19/)



Figur 8 Gleichgewichts-Konzentrationen von Pr in wäßriger und organischer Phase bei zunehmender Pr-Beladung der wäßrigen Phase (\square = Literaturwerte nach /19/)

NO_3^- -Konzentration wächst ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, siehe 3.2.1) und nicht mehr von der Säure bestimmt wird. Bei einer technischen Rückextraktion der T.U-Nitrate aus der CMP-Phase muß also darauf geachtet werden, daß die Gesamt-Konzentration der NO_3^- -Ionen immer in dem Bereich minimalen λ_{Pr} bleibt (s.3.2.2).

Oberhalb einer Pr-Beladung von $> 0,7 \text{ M}$ ist bei jeder der 3 eingesetzten Säurekonzentrationen die theoretische Kapazitätsgrenze des CMP erreicht. Die λ_{Pr} -Kurven laufen in diesem Punkt zusammen, λ_{Pr} nimmt umgekehrt proportional zur Pr-Konzentration der wäßrigen Phase ab.

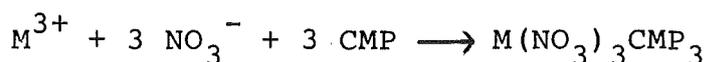
Da die Art der Analyse und der Berechnung dieselbe war wie in Kap. 3.2.3, wird auf die dortige Fehlerbetrachtung verwiesen. Der Gesamtfehler bei der Bestimmung der λ_{Pr} -Werte beträgt demnach ca. 7 %.

Eine vergleichende Betrachtung der Werte aus /19/ zeigt in Fig. 7 zwar ein von der Kurve a abweichendes Verhalten, dies ist jedoch auf das andere Lösungsmittel (DIPB) und auf das andere Metallion zurückzuführen. Ab einer Beladung der wäßrigen Phase von ca. 0.1 M nimmt auch hier λ deutlich ab. Bei sehr hohen Beladungen ab etwa 0,7 M nähert sich die Kurve dem Verlauf der eigenen Ergebnisse an.

In Fig. 8 wird deutlich, daß die theoretische Kapazität des Extraktionsmittels DHDECMP(85) von den Werten aus /19/ nicht erreicht wird.

3.3 Strukturuntersuchungen eines extrahierten Komplexes

Die stöchiometrische Zusammensetzung eines Aktiniden (III)- bzw. Lanthaniden (III)-CMP-Komplexes, der sich durch die Extraktion von Metall-Ionen aus HNO_3 -Lösungen bildet, wird durch die Reaktionsgleichung aus Kap. 1.3 bestimmt:



Um diesen Komplex zu untersuchen, muß er in reiner Form, d. h. ohne das organische Lösungsmittel und ohne Wasser bzw. HNO_3 , gewonnen werden. Man erreicht dies durch Auflösen einer der Reaktionsgleichung entsprechend stöchiometrischen Menge des Metall-Salzes in DHDECMP.

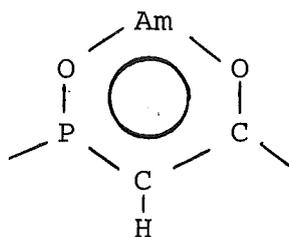
3.3.1 Isolierung des Komplexes

Es wurden 0,8251 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 2,1035 g DHDECMP in einem 50 ml-Rundkolben mit NS 14,5-Verschluß und seitlich angesetztem Hahn unter leichter Wärmezufuhr (60° im Wasserbad) und unter Schutzgas (Argon) aufgelöst. Das sich dabei abscheidende Kristallwasser wurde durch Evakuieren des Kolbens (10^{-2} Torr) über Nacht entfernt. Der La-DHDECMP-Komplex ist bei Raumtemperatur eine hochviskose Flüssigkeit, die glasartig erstarrt und sich nicht kristallisieren läßt.

3.3.2 Durchgeführte Analysen

Die Eigenschaft der CMP, auch aus stark sauren wäßrigen Lösungen Aktinide mit gutem Trennerfolg zu extrahieren, wurde bisher dem bifunktionalen Charakter des Molekül-Grundgerüsts zugeschrieben (siehe Kap. 1.3, Fig. 1).

L.D. Mc ISAAC et al. (19) diskutierten die Möglichkeit, daß sich durch Abspaltung eines Protons der Methylenbrücke zwischen Phosphoryl- und Carbonylgruppe ein delokalisiertes π -Elektronensystem ausbilden könnte:



Ein solches System müßte sich in einem ^1H -NMR-Spektrum durch eine starke chemische Verschiebung des verbleibenden Methylen-Protons erkennen lassen /45/.

Daher wurde von dem hergestellten La-DHDECMP-Komplex ein solches Spektrum aufgenommen und mit dem des reinen Komplexbildners verglichen. Der Komplex sowie das reine Extraktionsmittel wurden unter Schutzgas (Argon) in Dentero-Benzol (C_6D_6) aufgelöst und mit einem 300 MHz NMR-Spektrometer der Fa. Bruker gemessen.

Um zusätzliche Informationen über die Bindungsart zwischen Metall-Ion und DHDECMP zu erhalten, wurden von dem reinen DHDECMP und dem La-DHDECMP-Komplex IR-Spektren aufgenommen und miteinander verglichen. Eine zweizählige Bindung müßte sich durch eine Lockerung der $P = O$ - bzw. $C = O$ - Doppelbindung und damit durch eine Verschiebung der dazugehörigen Streckschwingungsbanden bemerkbar machen. Die Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer 283 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

3.3.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der NMR- und IR-Spektren sind in Fig. 9 - 12 und Tab. 16 und 17 dargestellt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von DHDECMP lassen sich die einzelnen Signale leicht den in Fig.13 nummerierten Protonen zuordnen /45/.

Die Protonen "1" zeigen ein Triplet bei 0,85 ppm. Die Methylen-Protonen "2" der Hexylkette sind durch den abnehmenden Abstand zur P-O-C-Gruppierung und der damit für jede Methylengruppe leicht unterschiedlichen chemischen Verschiebung in ein komplexes Multiplett bei 1,26 ppm aufgespalten.

Die Protonen "3" zeigen bereits eine deutlich größere chemische Verschiebung und sind getrennt von den anderen Methylenprotonen der Hexylkette wahrzunehmen. Ihre chemische Verschiebung liegt bei 1,59. Die Aufspaltung in ein Quintett wird durch die nicht äquivalenten Protonen der benachbarten Methylengruppen hervorgerufen.

Die Protonen "4" der an das O-Atom gebundenen Methylengruppe zeigen durch den Einfluß des Sauerstoffs eine starke chemische Verschiebung von 4,09 ppm. Das durch Kopplung mit den Nachbarprotonen resultierende Triplet wird durch Kopplung mit dem ^{31}P -Atom nochmals in ein Duplett aufgespalten. Die Überlagerung beider Kopplungen ergibt ein Quartett.

Fig. 9

NMR - Spektrum von DHDECMP

Lösungsmittel C_6D_6

300 MHz

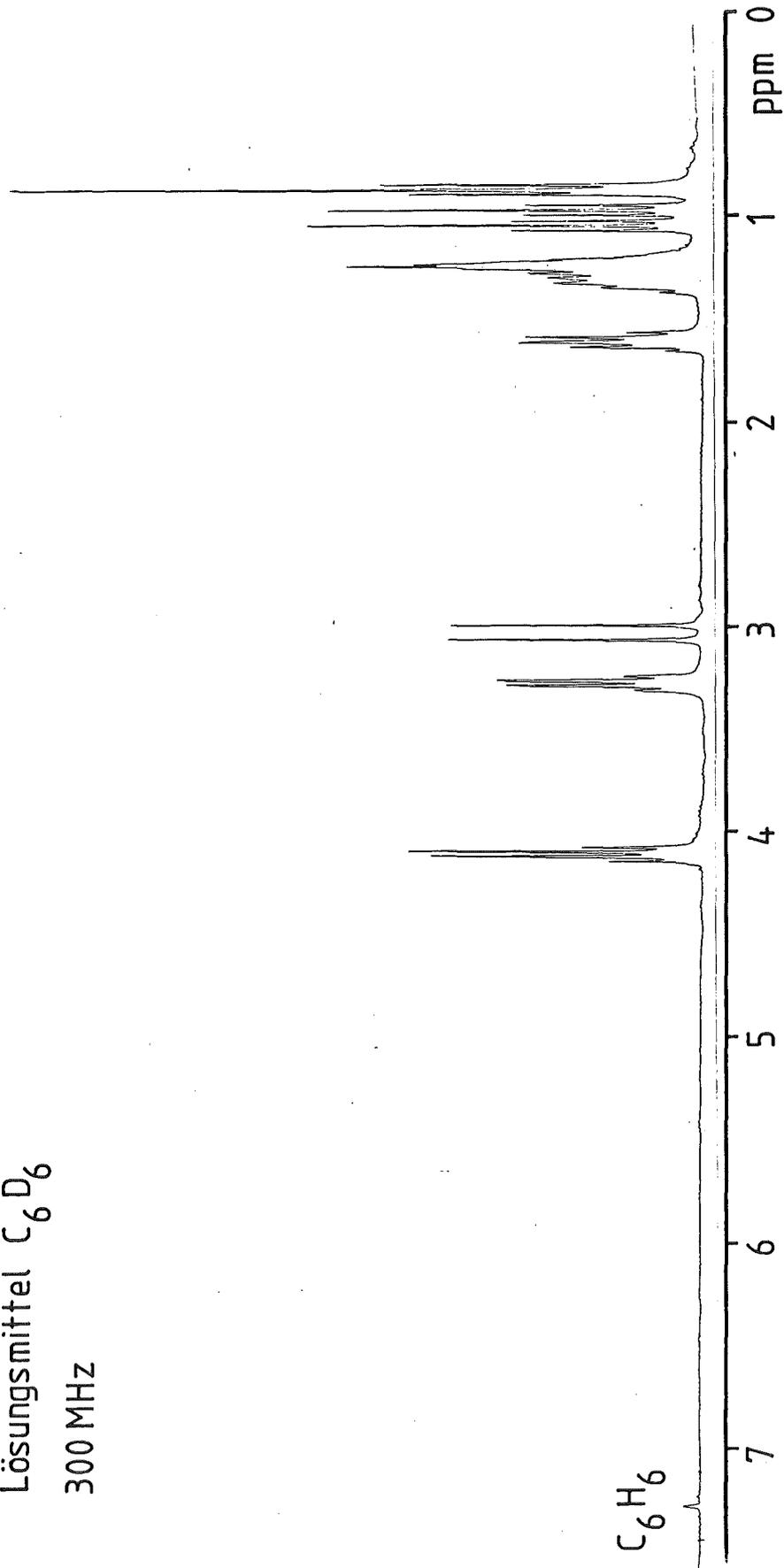
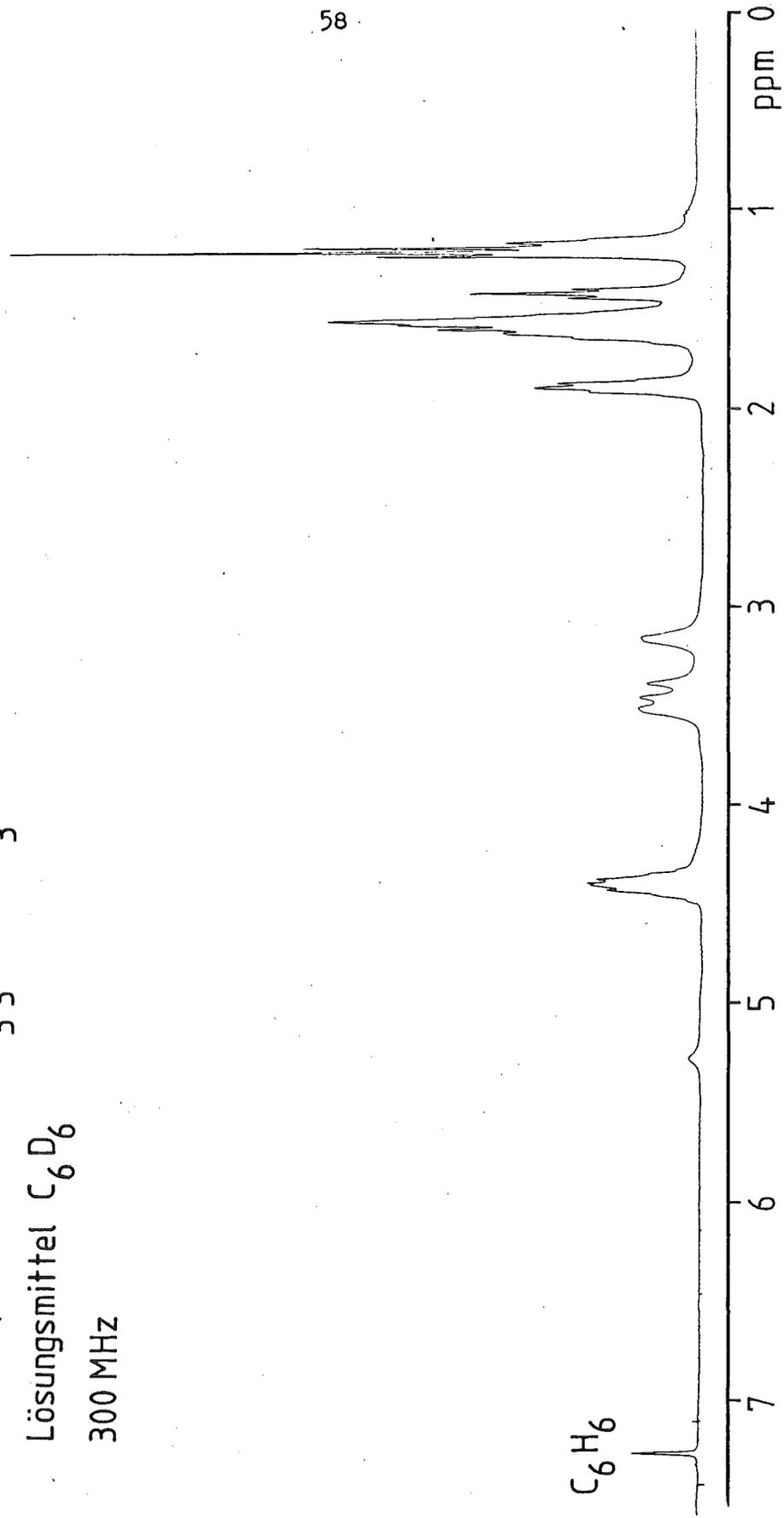


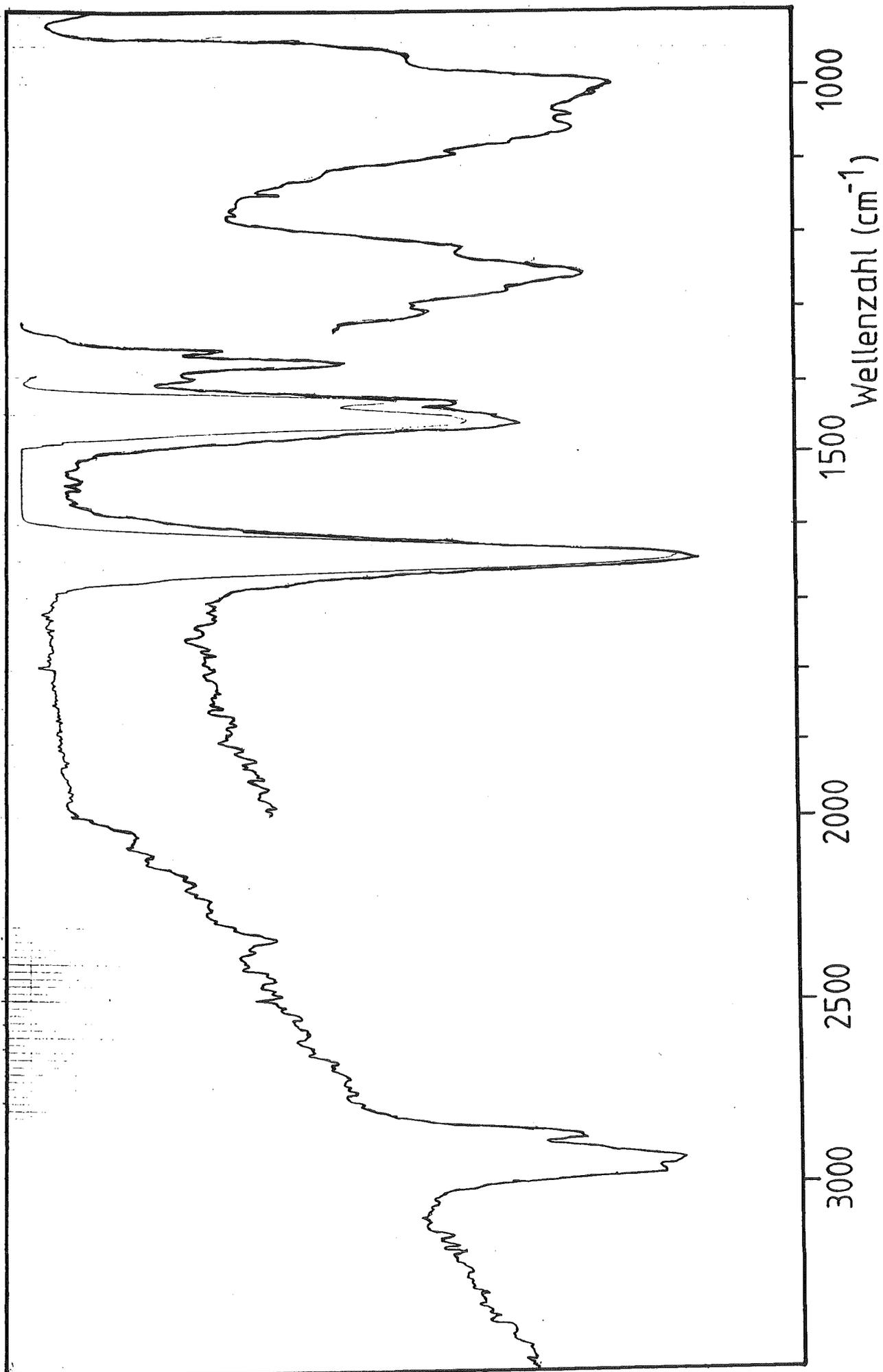
Fig.10

NMR - Spektrum von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{DHDECMP}$

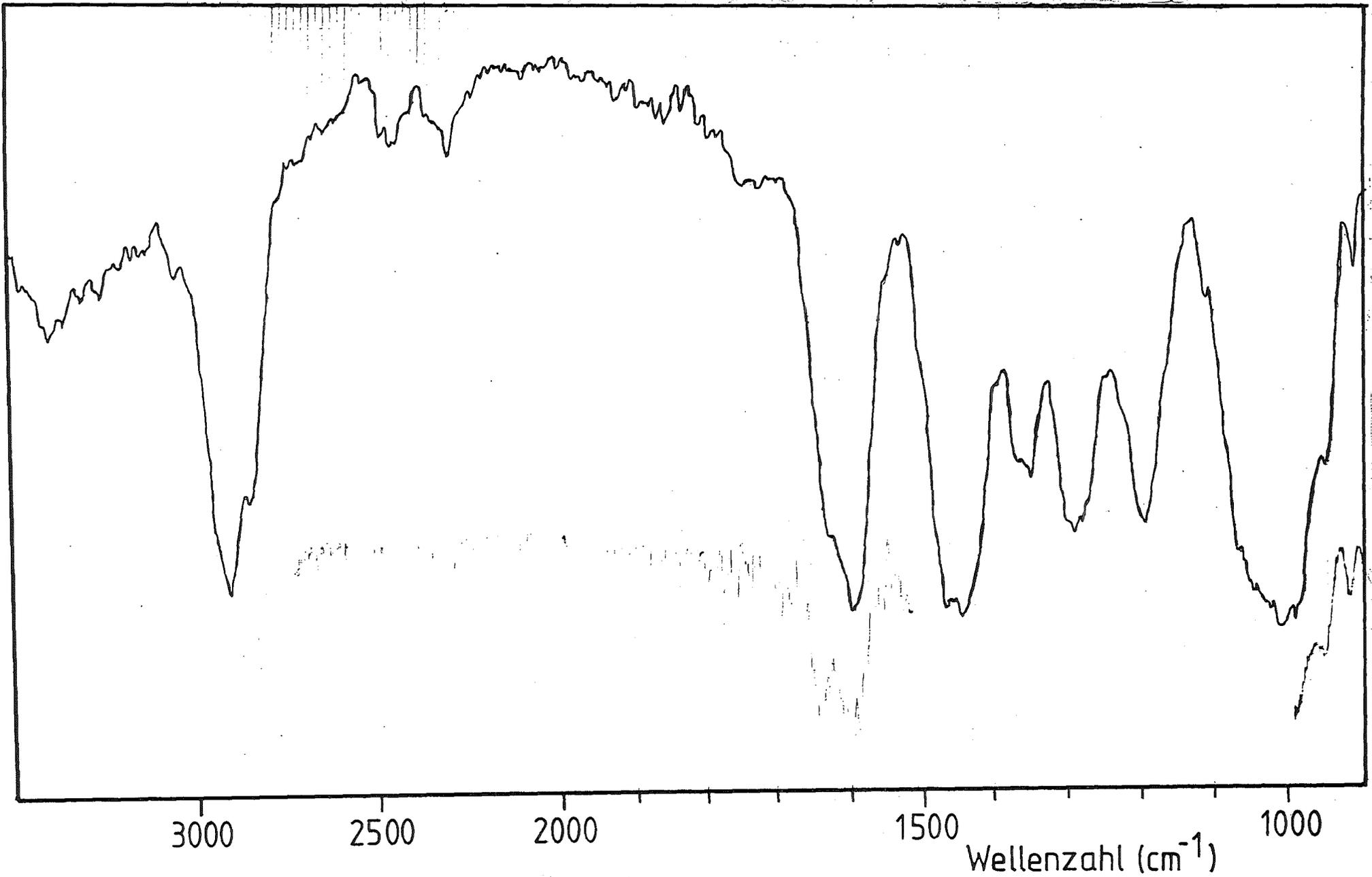
Lösungsmittel C_6D_6

300 MHz





Figur 11 IR-Spektrum von DHDECMP



Figur 12 IR-Spektrum von $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{DHDECMP}_3$

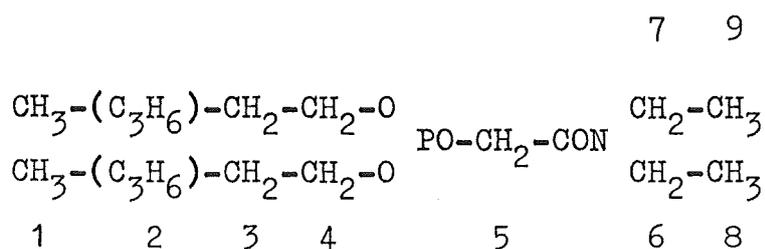


Fig. 13 Protonen in DHDECMP

Tabelle 13 Protonensignale in ^1H -NMR von DHDECMP und des La-DHDECMP-Komplexes

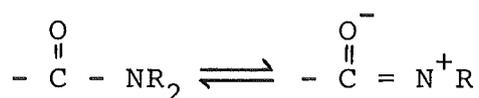
Protonen- nummer	Multiplizität	relative Intensität	chem. Verschiebung	
			DHDECMP	La-DHDECMP
1	Triplet	6	0,85	1,25
2	komplexes Multiplett	12	1,26	1,59
3	Quintett	4	1,59	1,92
4	Quartett	4	4,09	4,42
5	Duplett	2	2,95	3,18
6/7	Quartett (aufgesp.)	4	3,28	3,49
8	Triplet	3	0,96	
9	Triplet	3	1,03	1,45

Tabelle 14 Absorption von Phosphoryl- und Carbonyl-Streckschwingung bei DHDECMP und La-DHDECMP

	DHDECMP	La-DHDECMP
C = O	1645 cm^{-1}	1608 cm^{-1}
P = O	1255 cm^{-1}	1200 cm^{-1}

Die Protonen "5" der Methylenbrücke absorbieren bei 2,95 ppm. Die starke Aufspaltung des Signals ist auf Kopplung mit dem Kernspin des ^{31}P -Atoms zurückzuführen.

Die Protonen der N-Ethyl-Substituenten sind chemisch nicht äquivalent. Man erkennt dies an der Aufspaltung des Methylen-Quartetts bei 3,28 ppm (Protonen "6" und "7") und - noch deutlicher - an der vollständigen Trennung der durch jeweils eine Methylgruppe hervorgerufenen Triplets. Die unterschiedliche chemische Verschiebung wird dadurch verursacht, daß ein Ethylsubstituent durch behinderte Rotation um die C-N-Bindung im Mittel näher an der magnetisch anisotropen Carbonylgruppe liegt. Diese behinderte freie Drehbarkeit ist ein Indiz für die Ausbildung eines π -Elektronensystems an Carbonylgruppe und N-Atom (Amid-Effekt):

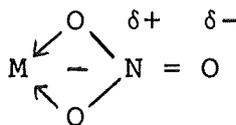


Bei Vergleich der NMR-Spektren des reinen DHDECMP und des La-DHDECMP-Komplexes sind folgende Effekte festzustellen:

Das Spektrum hat sich grundsätzlich nicht geändert, d. h. die Bindungszustände der Protonen bleiben gleich. Damit kann geschlossen werden, daß sich durch Protonenabsplattung an der Methylenbrücke ein aromatisches System mit dem La-Atom ausbildet, da man das Signal des verbleibenden Protons

in diesem Fall bei 6 - 8 ppm /45/ beobachten müßte (Abschirmung des äußeren Magnetfelds durch "Ringstrom" des aromatischen Systems) und die relative Peak-Intensität nur halb so groß wie in der Reinsubstanz wäre.

Als weitere Beobachtung ist festzustellen, daß sämtliche Signale des Komplexes im Vergleich zur Reinsubstanz um 0.21 - 0.4 ppm nach höherem Feld verschoben wurden. Als Grund für diese Erscheinung ist vermutlich die Abschirmung des äußeren Magnetfelds durch das La-Zentralatom und die magnetische Anisotropie der Nitrat-Liganden des Komplexes anzusehen:



In the IR-Spektren der beiden Proben sind die Schwingungsbanden der einzelnen Molekülgruppen deutlich zu erkennen. Die Absorption der C-H - Valenzschwingung (2920 cm^{-1}), der C-H - Deformationsschwingung (1450 und 1360 cm^{-1}) und der P-O-C - Valenzschwingung (1000 cm^{-1}) sind jeweils identisch.

Deutliche Verschiebungen zu tieferen Frequenzen sind bei den Absorptionsbanden der Phosphoryl- ($1255 \rightarrow 1200$) und Carbonylgruppe ($1645 \rightarrow 1608$) festzustellen. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß an der Bindung des Metall-Ions beide funktionelle Gruppen beteiligt sind, wobei die Carbonyl-Gruppe wegen der schwächeren Verschiebung ev. einen kleineren Beitrag leistet.

Die Verschiebungen wurden in einer während der Durchführung dieser Versuche veröffentlichten Arbeit von E. P. HOROWITZ et al. /8/ bestätigt, in der IR-Spektren von La-DHDECMP, La-DB(BP) (Dibutyl-Butylphosphonat) und La-DHOA (Dihexyl-Octanamid) miteinander verglichen wurden. Es zeigte sich, daß die Frequenzverschiebung der Phosphorylgruppe in La-DHDECMP und La-DB(BP) mit $\Delta\gamma = 55 \text{ cm}^{-1}$ gleich waren, die der Carbonylgruppe in La-DHOA mit $\Delta\gamma = 56 \text{ cm}^{-1}$ aber deutlich grösser war als bei La-DHDECMP mit 37 cm^{-1} .

Ein in derselben Arbeit vorgenommener Vergleich der Reaktionsentropien und -enthalpien der Am-Extraktion mit DHDECMP und DB(BP) aus 0.01 M HNO_3 zeigte nur um 5 % verschiedene Werte.

Aus beiden Ergebnissen wurde abgeleitet, daß es sich bei DHDECMP um einen nur über die Phosphorylgruppe bindenden Liganden handelt. Die Verschiebung der Carbonyl-Schwingungsfrequenz wird auf induktive Effekte der P=O - Metall-Bindung zurückgeführt. Die hohe Effektivität der Metallextraktion des DHDECMP aus starken Säuren soll dadurch zustandekommen, daß die Säureamid-Gruppe die Phosphorylgruppe gegen Angriffe von Säuremolekülen abschirmt.

3.4 Löslichkeit der CMP in wäßrigen Phasen

Die Verwendung von CMP ist wegen ihrer aufwendigen Herstellung und Reinigung sehr teuer. Daher ist es notwendig, die während eines HAW-CMP-Extraktionsverfahrens auftretenden CMP-Verluste weitestgehend einzuschränken.

Die Verluste hängen hauptsächlich von der Löslichkeit der CMP in wäßrigen Phasen ab. Diese Eigenschaft wurde bei den acht CMP (S. Kap. 3.1) untersucht.

Die organische CMP-Phase kommt bei dem eigentlichen Extraktionsschritt und bei der Reextraktion der Metall-Ionen mit sauren wäßrigen Lösungen in Kontakt. Als HNO_3 -Konzentrationen sind 3 M bei der Extraktion (Konzentration im HAW) und 0.1 M bei der Rückextraktion (s. Kap. 3.2.2, Fig. 3 - 5) zu erwarten. Daher wurde die Löslichkeit der CMP in Lösungen dieser beiden HNO_3 -Konzentrationen untersucht.

3.4.1 Durchführung der Versuche

Da die erwarteten Löslichkeiten bei ca. 0.1 mg/ml Lösung liegen, wurden zunächst als schnelle Analysenmethoden für geringe Mengen organischen Materials neben H_2O und HNO_3 die UV-Spektroskopie (UV-5270-Spektrophotometer, Fa. Beckman) und die Gas-Chromatographie (GC-M-Forschung S, Fa. Beckman) angewandt. Doch obwohl DHDECMP eine ausgeprägte Absorption bei 205 nm besitzt, konnte die UV-Spektroskopie wegen der bei ca. 200 nm erfolgenden Absorption von HNO_3 nicht für quantitative Messungen herangezogen werden. Auch mit Gas-Chromatographie wurden keine reproduzierbaren Ergebnisse erreicht, da sich DHDECMP auf der Kolonne durch Einwirkung von HNO_3 bei Temperaturen von $100^\circ - 260^\circ\text{C}$ zersetzte.

Es wurde deshalb auf die chemische Naßveraschung mit konzentrierter Perchlorsäure und anschließendem photometrischem Nachweis des entstandenen Phosphats zurückgegriffen /46, 47/.

Jede Kombination aus CMP (33 Vol % in Cumol) und HNO_3 wurde doppelt angesetzt. Je 3 ml der Säure und der CMP-Lösung wurden in verschließbaren Reagenzgläsern 30 min. auf einen Rotationsmischer (CUV-O-MOX, Fa. Hellma) geschüttelt. Von jeder wäßrigen Phase wurden zwei Proben von je 1 ml in einem Kolben aus Quarzglas mit 2 ml 70 %iger HClO_4 (Suprapur^R, Fa. Merck) versetzt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Das CMP wird dabei vollständig zu Wasser, Carbonat (CO_2) und Phosphat oxydiert. Der Lösung wurden anschließend 5 ml einer 5 %igen wäßrigen $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung zugegeben und auf 100 ml aufgefüllt. Der dabei entstandene Komplex $\text{H}_3\{\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4\}$ wurde bei 332 nm ($\epsilon = 1.3 \cdot 10^4$) photometrisch nachgewiesen (UV-5270-Spektrophotometer, Fa. Beckman)

Das Photometer wurde mit eingewogenem $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -Lösungen, die gemäß o.a. Vorschrift mit Molybdat-Lösung versetzt wurden, kalibriert (8 Meßpunkte von 10 - 90 $\mu\text{g P/ml}$). Die Methode wurde mit einer eingewogenen Menge DHDECMP (2.20 mg $\hat{=}$ 187 $\mu\text{g P}$) überprüft. Das Resultat lag mit 190 $\mu\text{g P}$ um 1.6 % über dem Sollwert.

3.4.2 Ergebnisse

Die für jede CMP- HNO_3 - Kombination erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 18 aufgelistet. Der Übersichtlichkeit wegen sind zusammengehörende CMP zu Gruppen zusammengefaßt. Die Ergebnisse für

Tabelle 15 Löslichkeiten der CMP in HNO_3 in $\mu\text{g/ml}$

	0,1 M HNO_3	Vk(%)	3 M HNO_3	Vk(%)
DHDECMP(85)	1929	13	1615	4
DHDECMP	154	33	282	12
DHepDECMP	128	33	205	12
DODECMP	54	41	39	29
DHDECMP	154	33	282	12
DHDPCMP	68	30	88	35
DHDBCMP	57	35	103	35
DODECMP	54	41	39	29
DODMCMP	360	9	567	5
DHDPCMP	68	30	88	35
DHDiPCMP	118	20	88	31

DHDECMP, DODECMP und DHDECMP kommen daher doppelt vor. Jeder Wert wurde aus Einzelmessungen berechnet (je 2 Proben aus 2 Ansätzen pro CMP-HNO₃ - Kombination) und ist in µg CMP/ml wäßrige Lösung angegeben.

Die Löslichkeiten der verschiedenen CMP in 0.1 M und 0.3 M HNO₃ liegen zwischen 40 - 2000 µg/g, das sind 0.01 - 0.6 % der eingesetzten CMP-Menge. Die Werte sind von der Substituentenlänge, dem Reinheitsgrad und der Säurekonzentration abhängig.

Mit zunehmender Länge der hydrophoben Substituenten sowohl am P- als auch am N-Atom sinkt die Löslichkeit in beiden Säuren ab und läßt sich in der Reihe DHDE → DODE und DHDE → DHDB auf 15 - 35 % des bei DHDECMP ermittelten Wertes senken. Verkürzung der N-Substituenten von DODE → DODM macht sich in einer starken Zunahme der Wasserlöslichkeit um fast eine Größenordnung bemerkbar. Die N-Methylgruppen vermögen die polare Säureamidgruppe kaum noch gegen H₂O-Moleküle abschirmen. Die Lösungsverhältnisse bei DHDnP und DHDiP sind praktisch gleich. Die Abschirm-Effekte der n-Propyl- und Isopropylgruppe unterscheiden sich offenbar nicht.

Der Löslichkeitsunterschied zwischen DHDECMP und DHDECMP(85) ist dagegen sehr stark. Der Löslichkeitsüberschuß von ca. einer Größenordnung gegenüber der reinen Verbindung stammt zum überwiegenden Teil von den 15 % Verunreinigungen in DHDECMP(85). Der Grund

liegt darin, daß es sich bei den Verunreinigungen durchweg um Moleküle kleineren Molekulargewichts als DHDECMP handelt, wie z. B. Dihexyl-Phosphorsäure, Trihexyl-Phosphat, Diethyl-Acetamid etc. /19/, die alle eine höhere Wasserlöslichkeit besitzen.

Die Löslichkeiten der CMP sind im Durchschnitt bei 3 M HNO_3 wegen der gegenüber 0.1 M HNO_3 höheren Wahrscheinlichkeit der Protonierung der CMP größer. Wegen der zum Teil sehr großen Variationskoeffizienten läßt sich jedoch keine genaue Aussage machen.

Die Variationskoeffizienten der Löslichkeitswerte sind mit 4 - 41 % sehr hoch und liegen um ein Vielfaches höher als aus der Analysenmethode zu erwarten wäre.

Der Analysenfehler setzt sich aus dem Fehler der verwendeten Glasgeräte (Pipetten und Meßkolben mit je 0.1 %), der Eichgerade (Korrelationskoeffizient $0.991 \approx 0.9$ %) und der Sollwertabweichung des Blindversuchs zusammen (1.5 %, siehe oben). Eine Verfälschung durch Phosphatgehalt der verwendeten Chemikalien wurde nicht berücksichtigt, da mit der Referenzmethode gemessen wurde. Zufällige Verunreinigungen einzelner Glasgefäße wurden durch mehrfaches Spülen mit bidestilliertem Wasser weitgehend zurückgedrängt und werden auf ca. 1 % geschätzt. Der statistische Fehler beläuft sich damit auf 2.0 %.

Die hohen Variationskoeffizienten der Ergebnisse kamen vor allem durch die starke Schwankung der Instrumentenanzeige zustande, welche aus den fast durchweg an der Nachweisgrenze liegenden Konzentrationen resultierten und eine Bestimmung von Peak-Höhe und -Fläche sehr erschwerten.

3.5 Anwendung der CMP auf eine hochaktive Abfallösung

Die CMP werden als mögliche Extraktionsmittel für Aktinide aus dem HAW angesehen. Synthetischer HAW mit etwa der gleichen Zusammensetzung wie der, welcher bei der Aufarbeitung von LWR-Standardbrennstoffen anfällt, bildete die Grundlage für halbtechnische Extraktionsversuche mit DHDECMP(85)-Lösungen /19, 21/.

Um die Extraktionseigenschaften unter hochaktiven Bedingungen zu testen, wurden CMP, die aufgrund der bisher durchgeführten Versuche (Kap. 3.2 - 3.4) ausgewählt wurden, erstmals auf eine hochaktive Abfallösung eines MOX-Brennstoffs angewandt. Die Anfangsanreicherung eines solchen Brennstoffs mit spaltbarem Plutonium statt mit Uran-235 machte sich durch einen deutlich höheren Transuran-Gehalt bemerkbar (/1/ und Kap. 2.2), der durch die Nachbildung von Am-241 aus Pu-241 während der Kühlzeit von ca. 4 Jahren weiter zunahm.

Dadurch waren die verwendeten CMP einer besonders hohen Energiedosis durch den α -Zerfall der extrahierten Radionuklide ausgesetzt.

3.5.1 Planung des Experiments

Die Versuche dienten dem Ziel, mit ausgewählten CMP den Transuran-Gehalt einer HAW-Lösung möglichst weit zu reduzieren und die extrahierten Stoffe durch eine Rückextraktion weitgehend wieder aus der organischen Phase zu entfernen.

Zu den Versuchen wurden wegen der zeitraubenden Arbeit nicht alle zur Verfügung stehenden CMP herangezogen. Es wurden daher gezielt einige CMP ausgewählt. Die Auswahlkriterien waren:

- λ_{Am} bei 3 M HNO_3
- Löslichkeit in HNO_3 -Lösungen

Von den vier Verbindungen mit den höchsten Verteilungskoeffizienten DHDECMP, DHDECMP(85), DHDepDECMP und DODECMP (s. Kap. 3.2.2, Tab. 7) schied DHDECMP(85) wegen seiner Verunreinigungen wieder aus. DHepDECMP zeigte zwar im Bereich von DHDECMP liegende Wasserlöslichkeitswerte, hatte jedoch einen deutlich kleineren Verteilungskoeffizienten und kann daher nicht als Alternative zu DHDECMP angesehen werden. DODECMP löst sich dagegen um 80 % weniger in HNO_3 -Lösungen und ist dadurch für einen Einsatz interessant, obwohl es ein im Vergleich zu DHDECMP um 45 % schlechteres Extraktionsmittel ist. Es kamen also folgende CMP zur Anwendung.

DHDECMP

DODECMP

Im Interesse eines guten Trennerfolgs und um damit den Radiolyse-Effekt durch höhere Beladung des Extraktionsmittels zu erhöhen, wurde als Verdünnungsmittel der CMP statt reinen Cumols eine Mischung aus Cumol und Kerosin verwendet (s. Kap. 1.3). Das Mischungsverhältnis mußte so gewählt werden, daß sich bei der Extraktion keine zweite organische Phase bildet.

Bei der Anwendung von CMP auf saure HAW-Lösungen wird auch HNO_3 selbst mitextrahiert. Bei einer nachfolgenden, einmaligen Rückextraktion mit 0.1 M HNO_3 würde sich dadurch die HNO_3 -Konzentration auf ca. 0.7 M erhöhen /26/, den Verteilungskoeffizienten der Metallionen heraufsetzen und damit einen ungenügenden Trenneffekt bewirken. Aus diesem Grund wurde die Rückextraktion im Gegensatz zur Extraktion in 2 Stufen durchgeführt. Als zusätzliche Maßnahme zur Verringerung des Säuregehalts der organischen Phase wurde in der 2. Stufe das doppelte Volumen wäßriger Phase angesetzt.

Um Radiolyseeffekte vergleichen zu können, wurden Fraktionen der DHDECMP- und DODECMP-Phase nach der Extraktion im Abstand von 2, 4, 7 und 10 Tagen einer Rückextraktion unterworfen und somit verschieden lang der Strahlung extrahierter Radionuklide ausgesetzt. Bei der Radiolyse von CMP entstehen saure Species (/19/, vgl. Kap. 1.3), die eine Rückextraktion mit 0.1 - 0.01 M HNO_3 nicht zulassen und deren Bildung sich damit durch einen höheren Verteilungskoeffizienten bemerkbar machen müßte.

3.5.2 Experimentelle Durchführung

Die Extraktionsversuche mit der hochaktiven Abfalllösung wurden in heißen Zellen mit fernbedienten Manipulatoren durchgeführt. Sämtliche Arbeitsgänge waren daher im Vergleich zur Laborarbeit mit inaktiven Stoffen stark erschwert.

Die hochaktive Abfalllösung wurde aus dem MOX-Brennstoff 4 (vgl. Kap. 2.2.1) hergestellt. Aus einer Lösung dieses Brennstoffs in 8 M HNO_3 (14 ml mit 127.6 mg Brennstoff/ml) wurden durch Anionenaustausch (20 g Dowex 1x10, 200 - 400 mesh, in Glaskolonne mit 2 cm Innendurchmesser) Uran (VI) und Plutonium (IV) als Nitratokomplex abgetrennt und der die Transurane und Spaltprodukte enthaltene Durchlauf eingedampft. Der Rückstand betrug 232.5 mg, das sind 6.5 % der ursprünglichen Brennstoffmenge bei Berücksichtigung der unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnisse im Brennstoff (UO_2) und Rückstand ($\text{M(III)(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Durch Auflösen des Rückstands in 30 ml 3 M HNO_3 resultierte eine hochaktive Abfalllösung mit einer Konzentration von 7.75 mg Rückstand/ml Lösung. Dieselbe Probe hätte nach einer PUREX-Aufarbeitung (Abbrand 33.9 GWd/t $\hat{=}$ 3.45 Atom-%, 300 g U/i in der Trennkolonne) einen HAW mit ca. 10 mg Abfallstoffe/ml ergeben, womit die selbst hergestellte Abfalllösung der eines PUREX-Prozesses etwa entspricht.

Zur nachfolgenden Extraktion wurden die CMP in einem Lösungsmittelgemisch aus Cumol und

Kerosin aufgelöst. Um das optimale Mischungsverhältnis (keine zweite organische Phase bei der Extraktion) zu ermitteln, wurden jeweils gleiche Volumina von 5 M HNO_3 und Lösungen beider CMP in Cumol/Kerosin-Mischungen der Verhältnisse 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 miteinander 5 min. auf einem Rotationsmischer geschüttelt.

Tabelle 16: Bildung einer zweiten organischen Phase bei Extraktionen von CMP in verschiedenen Cumol/Kerosin-Mischungen

Cumol/ Kerosin	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
DHDECMP	-	-	-	+	+
DODECMP	-	-	-	+	+

Bei Cumol/Kerosin-Verhältnissen von 1:4 und 1:5 bildete sich eine zweite organische Phase. Weil der erzielbare λ -Wert mit zunehmendem Anteil der aliphatischen Lösungsmittelkomponente steigt (vgl. Kap. 1.3), ist das optimale Mischungsverhältnis für beide CMP

$$\text{Cumol/Kerosin} = 1:3$$

Zur Extraktion wurde die Abfallösung in 2 x 15 ml geteilt und in je einem 300 ml-Erlenmeyerkolben mit den volumengleichen organischen Phasen (33 Vol. % DHDECMP bzw. DODECMP in o.a. Lösungsgemisch) vermischt. Dazu wurden die Kolben je

2 min. mit den Manipulatoren kräftig geschüttelt. Zur Phasentrennung wurden die Gemische in Zentrifugengläser überführt und zentrifugiert. Es konnten jeweils 12 ml reine Phase abgetrennt werden. Von jeder Phase wurde eine Probe von 200 µl zur Analyse entnommen. Anschließend wurde jede organische Phase zu je 4 x 3 ml aufgeteilt.

Die Rückextraktion wurde je 3 ml der organischen Phase nach verschiedenen Standzeiten von 2, 4, 7 und 10 Tagen in einem verschließbaren Reagenzglas mit dem gleichen Volumen 0.1 M HNO_3 versetzt und auf einem Rotationsmischer geschüttelt. Nach der Phasentrennung durch Zentrifugieren wurden 2 ml der organischen Phase abgetrennt und nochmals mit HNO_3 geschüttelt (doppeltes Volumen = 4 ml). Nach erneutem Zentrifugieren wurden von der organischen Phase je 200 µl Probe zur Analyse entnommen.

Die an verschiedenen Stellen des Arbeitsganges entnommenen Proben wurden je nach der jeweiligen Lösung mit eingewogenen Volumina (5 ml) von bidestilliertem Wasser bzw. mit Cumol verdünnt, um volumenbezogene spezifische Aktivität zu senken und eine Weiterverarbeitung in Handschuhboxen zu ermöglichen.

Die Analyse der Proben erfolgte wegen der zu erwartenden Multinuklidgemische durch α - bzw. γ -Spektrometrie (α -Spektrometer "Mikras", Fa. Frieseke & Hoepfner, γ -Spektrometer IN 90 mit integrierter Peak-

Auswertung, Fa. Intertechnique) und α -Zählung (Methan-Durchfluß-Zählrohr FHT 650 B, Fa. Frieseke & Hoepfner). Für α - und γ -Spektrometrie wurden für jede Probe je 4 Meßpräparate hergestellt. Da die Meßpräparate des α -Spektrometers auch für das Zählrohr der α -Zählung geeignet waren, erhielt dieser den Vorzug vor der Flüssigszintillation, wie sie in früheren Versuchen verwendet wurden (vgl. Kap. 3.2).

3.5.3 Ergebnisse

Aus den Ergebnissen der α -Zählung und -Spektrometrie (Tabellen 18 - 20) läßt sich erkennen, daß sich Americium und auch Curium, wie aus den Versuchen mit einer stark verdünnten Am-Lösung zu erwarten war, gut mit CMP aus hochaktiven Abfallösungen extrahierbar sind. Die Verteilungskoeffizienten liegen für Am bei 8.7 (DHDECMP) und 6.0 (DODECMP), für Cm bei 8.0 (DHDECMP) und 4.8 (DODECMP). Die etwas kleineren Verteilungskoeffizienten von Curium sind auf den etwas kleineren Ionenradius zurückzuführen (Am(III):99.0 pm, Cm(III):98.6 pm /12/).

Lösungsmittelgemische aus Aliphaten und Aromaten bewirken nach /15/ und /19/ für Am höhere Verteilungskoeffizienten, als es bei Verwendung der reinen aromatischen Lösungsmittel-Komponente der Fall ist. Dieser Lösungsmittel-Effekt tritt auch bei diesem Versuch auf. Das Cumol-Kerosin-Gemisch bewirkt als Lösungsmittel für die beiden verwendeten CMP

Tabelle 17 Ergebnisse der α -Spektrometrie

Nummer	Aktivität (dpm/ml)	Vk (%)	Anteil Am-241 (Akt.-%)	Anteil Cm-244 (Akt.-%)	Konz. Am-241 ($\mu\text{g/ml}$)	Konz. Cm-244 ($\mu\text{g/ml}$)
1	$1,78275 \cdot 10^9$	0,3	20,935	79,065	49,192	7,715
2	$1,5636 \cdot 10^9$	1,5	21,407	78,593	44,118	6,726
3	$1,4723 \cdot 10^9$	2,2	21,307	78,693	41,347	6,342
4	$0,18667 \cdot 10^9$	1,2	17,062	82,938	4,198	0,847
5	$0,29272 \cdot 10^9$	1,7	18,024	81,976	6,954	1,313
6	$5,3702 \cdot 10^7$	3,5	39,249	60,751	2,778	0,179
7	$1,8925 \cdot 10^7$	0,8	34,455	65,545	0,859	0,068
8	$5,5350 \cdot 10^7$	1,8	33,091	66,906	2,414	0,203
9	$2,0669 \cdot 10^7$	2,3	38,997	61,003	1,062	0,069
10	$5,7427 \cdot 10^7$	5,7	33,309	66,691	2,521	0,210
11	$2,2342 \cdot 10^7$	3,6	36,385	63,615	1,072	0,078
12	$5,1349 \cdot 10^7$	7,9	34,104	35,896	2,308	0,185
13	$1,7995 \cdot 10^7$	3,8	34,721	65,279	0,824	0,064

Tabelle 18 Nummerierung der Probenlösungen

	Lösung vor Extraktion	Hinextraktion		Rückextraktion			
		org. Phase	aq. Phase	2d	4d	7d	10d
DHDECMP	1	2	4	6	8	10	12
DODECMP		3	5	7	9	11	13

Tabelle 19 λ_{Am} und λ_{Cm} bei Hin- und Rückextraktion
(3 M bzw. 0,1 M HNO_3) mit DHDECMP und
DODECMP

	3 M HNO_3	0,1 M HNO_3				
		2d	4d	7d	10d	
λ_{Am}	DHDECMP	8,7	0,067	0,058	0,061	0,055
	DODECMP	6,0	0,021	0,026	0,027	0,020
λ_{Cm}	DHDECMP	8,0	0,027	0,031	0,032	0,028
	DODECMP	4,8	0,011	0,011	0,012	0,010

im Vergleich zu dem in den Vorversuchen verwendeten Cunol höhere λ_{Am} -Werte (s. Kap. 3.2.2, Tab. 7). Die Steigerung ist bei DODECMP (4.25 6.0) stärker ausgeprägt als bei DHDECMP (7.7 8.7), was vermutlich auf die bessere Solvation der längeren Octyl-Substituenten durch Kerosin-Moleküle zurückzuführen ist.

Die Energiedosis, welcher das Extraktionsmittel während des Zeitraums zwischen Extraktion und Reextraktion ausgesetzt war, kommt durch die Untergrundstrahlung in der heißen Zelle (β^- - und γ -Strahlung, außerdem Bremsstrahlung durch β^- -Absorption) und die α -Strahlung der gebundenen Radionuklide zustande. Der Beitrag durch β^- - und γ -Strahlung kann durch die geringe Wechselwirkung und Strahlungsenergie im Vergleich zur α -Strahlung vernachlässigt werden.

Die von den gebundenen Radionukliden emittierten α -Teilchen werden wegen ihrer geringen Reichweite praktisch vollständig in der Lösung absorbiert. Die dadurch erzeugte Energiedosisleistung errechnet sich aus der Aktivität der Lösung und den Zerfallsenergien der α -Strahler nach Umrechnung von MeV in J /2/ zu

$$\begin{aligned} &85.8 \text{ J} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \text{ (DHDECMP) und} \\ &81.3 \text{ J} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \text{ (DODECMP)} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Rückextraktion zeigen, daß durch das zweimalige Anwenden 0.1 M HNO_3 der Gehalt von Am und Cm in

beiden CMP-Phasen erwartungsgemäß reduziert werden konnte. Der erreichte Rückextraktionsgrad - der Einfachheit halber wie der Verteilungskoeffizient mit λ bezeichnet - ist für Cm wie bei der Extraktion bei beiden CMP kleiner als für Am.

Die ermittelten Werte lassen keine Tendenz in Abhängigkeit von der Zeitdauer zwischen Extraktion und Reextraktion erkennen und streuen zwischen 7 - 15 % um ihren jeweiligen Mittelwert. Die Abhängigkeit von λ von der im Extraktionsmittel absorbierten Energiedosis, die ein Maß für die radiolytische Zusetzung darstellt, ist demnach kleiner als die Streuung der ermittelten Ergebnisse. Sie wäre durch eine erschöpfende Reextraktion von Am bzw. Cm zu quantifizieren, was jedoch wegen der geringen Probenmenge im Rahmen dieser Versuche nicht mehr durchführbar war.

Die λ_{Am} -Werte von DHDECMP und DODECMP können also mit 0.060 und 0.024 angegeben werden. Obwohl wegen der unterschiedlichen Durchführung der Versuche ein direkter Zahlenvergleich nicht zulässig ist, ließen die Ergebnisse in Kap. 3.2.2 für die Verteilungskoeffizienten von Americium zwischen 0.1 M HNO_3 und DHDECMP bzw. DODECMP mit 0.040 und 0.078 eigentlich einen anderen Trend erwarten. Als Erklärung für dieses überraschende Resultat, scheidet die Radio-lyse der CMP aus, da sie sich bei beiden Verbindungen ausgewirkt haben müßte

und außerdem keine Zeitabhängigkeit der λ -Werte erkennbar war. Als Erklärung bleibt, daß DHDECMP während des Extraktionsvorgangs einer stärkeren Hydrolyse durch die saure wäßrige Phase unterworfen war als DODECMP und die gebildeten sauren Hydrolyseprodukte die Rückextraktion beeinträchtigen.

Die γ -Spektrometrie ergab Resultate für Americium, das Lanthanid Europium und das Alkalimetall Cäsium (Tab. 20 und 21). Es konnte jedoch nicht jede Probe ausgewertet werden, da die γ -Aktivitäten von Americium und Europium sehr klein waren und an der Nachweisgrenze lagen. Deshalb ist es auch nicht überraschend, daß sich die Ergebnisse für Americium von denen der α -Spektrometrie stark unterscheiden ($\lambda_{Am} = 1.3$ bei Extraktion). Besonders fällt dabei auf, daß die Aktivitätssumme von organischer und wäßriger Phase doppelt so groß ist wie die Aktivität der Lösung vor der Extraktion, was einen Fehler von mindestens 50 % impliziert. Der gleiche Effekt zeigt sich bei Europium, so daß auf eine weitergehende Ergebnisdiskussion dieser beiden Elemente verzichtet wird. Man kann daraus nur den Schluß ziehen, daß Europium als Lanthanid, wie aus Kap. 3.2.3 und aus seinem Innenradius (95.0 pm) zu erwarten war, mit einem ähnlichen, wenn auch um ca. 15 % kleineren Verteilungskoeffizienten extrahiert wird.

Tabelle 20 Ergebnisse der γ -Spektrometrie

Fehlende Zahlenwerte zeigen an, daß das betreffende Nuklid nicht identifiziert werden konnte

Nummer	Am-241	Eu-154	Cs-134	Cs-137
1	$1,22 \cdot 10^{17}$	$7,88 \cdot 10^{15}$	$4,57 \cdot 10^{15}$	$2,74 \cdot 10^{17}$
2	$1,35 \cdot 10^{17}$	$8,89 \cdot 10^{15}$	$8,26 \cdot 10^{12}$	$5,47 \cdot 10^{14}$
3	$1,28 \cdot 10^{17}$	$7,98 \cdot 10^{15}$	-	$4,19 \cdot 10^{14}$
4	$1,03 \cdot 10^{17}$	$8,03 \cdot 10^{15}$	$3,99 \cdot 10^{15}$	$2,44 \cdot 10^{17}$
5	-	$1,51 \cdot 10^{15}$	$4,67 \cdot 10^{15}$	$2,84 \cdot 10^{17}$
6	-	-	-	-
7	-	-	-	-
8	$3,29 \cdot 10^{15}$	$2,10 \cdot 10^{14}$	-	-
9	-	-	-	-
10	$4,72 \cdot 10^{15}$	$2,50 \cdot 10^{14}$	-	-
11	-	-	-	-
12	-	-	-	-
13	-	-	-	-

Tabelle 21 γ -spektrometrisch ermittelte Verteilungskoeffizienten für Hin- und Rückextraktion mit DHDECMP und DODECMP

	DHDECMP		DODECMP	
	Extr.	Rückextr.	Extr.	Rückextr.
Am	1,31	0,021	0,036	-
Eu	1,11	0,024	0,029	5,28
Cs	0,0021	-	-	0,0015

Cäsium wird als einwertiges Alkalimetall-Ion von beiden CMP praktisch nicht extrahiert, was sich in den Verteilungskoeffizienten von $1.5 - 2.2 \cdot 10^{-3}$ ausdrückt.

4. Schlußbetrachtung

Die Analyse des Americium in Kernbrennstofflösungen und die Untersuchung von Verbindungen des Typs der Carbamylmethylenphosphonate (CMP) zur Extraktion von Americium aus HAW haben die Erwartungen erfüllt.

Der Vergleich der durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse ermittelten Werte des Am-Aufbaus in einem Druckwasserreaktor mit den entsprechenden Ergebnissen aus KORIGEN hat dieses Rechenprogramm bestätigt. Bei einzelnen Ergebnissen bestehen zwar Unterschiede von mehr als 20 %, man muß jedoch beachten, daß z. B. lokale Schwankungen des Neutronenflusses durch KORIGEN nicht berücksichtigt werden können und auch kleine Ungenauigkeiten der verwendeten für Wirkungsquerschnitte und Halbwertszeiten einzelner Nuklide bei der Berechnung jahrelangen Aufbaus relativ große Abweichungen hervorrufen können. Insgesamt sind die KORIGEN-Ergebnisse als Grundlage zur Abschätzung des Am-Aufkommens im Brennstoffkreislauf geeignet; das gilt vor allem für die Nachbildung von Am-241 aus Pu-241 während der Lagerzeit. Die zunehmende Verwendung von MOX-Brennstoffen und die derzeitige Verzögerung der Wiederaufarbeitung in der Bundesrepublik Deutschland läßt für die nächsten Jahrzehnte eine erhebliche Zunahme der Americium-Menge im Kernbrennstoffkreislauf erwarten. Die Idee der "nuklearen Veraschung", d. h. die Rückführung und Spaltung von Am in Reaktoren, verliert dadurch sicher nicht an Aktualität.

Voraussetzung für die nukleare Veraschung ist eine weitgehende Abtrennung des Am und anderer Transurane vom HAW. Der Vergleich mehrerer CMP-Verbindungen mit DHDECMP, einem bisher erfolgsversprechenden Extraktionsmittel für diesen Zweck, zeigte

Alternativen für diesen meistuntersuchten CMP-Typ. Die Abhängigkeit der Am-Verteilungskoeffizienten von der HNO_3 -Konzentration ergab, daß, wie zu Beginn erwartet, alle der getesteten CMP (mit Ausnahme des Dihexyl-Diisopropyl-Derivats) als Extraktionsmittel geeignet sind. Das bei allen Verbindungen auftretende Minimum der Verteilungskoeffizienten zwischen 0.01 M - 0.1 M HNO_3 war dabei überraschend und sollte bei verfahrenstechnischer Auslegung eines CMP-Verfahrens berücksichtigt werden.

Daß mittels CMP keine Trennung von Transuran-Aktiniden und Spalt-Lanthaniden möglich ist, war eingangs erwartet und wurde durch die Ergebnisse für Praseodym und Europium erhärtet. Für einen CMP-Prozeß bedeutet das zweifellos einen Nachteil, da zur Reindarstellung der Transurane ein zusätzlicher Verfahrensschritt notwendig wird. Inwieweit dadurch die Konkurrenzfähigkeit der CMP gegenüber anderen Extraktionsmitteln geschmälert wird, müßte durch Studien an Pilot-Anlagen und Wirtschaftlichkeitsberechnungen geklärt werden. Beachtung verdient in diesem Zusammenhang auch die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit der Beladung der wäßrigen Phase, wonach eine erfolgreiche Extraktion bis zu einer Gesamtkonzentration von ca. 0.1 M extrahierbarer Stoffe bzw. bis zu 35 - 40 % der theoretischen Extraktionsmittelkapazität durchgeführt werden kann.

Die Strukturuntersuchungen eines La-DHDECMP-Komplexes durch IR- und NMR-Spektroskopie konnten die Theorie von McISAAC et al. /19/ eines aromatischen Metall-CMP-Systems nicht unterstützen, jedoch lassen sich trotz der Bestätigung der IR-Resultate durch HOROWITZ et al. /18/ keine genauen Aussagen über die tatsächliche Bindungsart machen. Weitere

Untersuchungen in /18/ über die Reaktionsenthalpien und -entropien des Extraktionsvorgangs scheinen zwar die Interpretation der einzähnigen Bindung über den Phosphoryl-Sauerstoff zu erhärten, eine endgültige Klärung, ob Metall-CMP-Komplexe einzähnig oder zweizähnig sind, läßt sich wahrscheinlich nur durch eine Röntgenstrukturanalyse eines kristallisierbaren Komplexes erreichen (z. B. mit Dimethyl-N,N-Dimethyl-CMP als Ligand).

In der Frage der Wasserlöslichkeit, einem der wichtigsten wirtschaftlichen Kriterien für den Einsatz der CMP, zeigte sich der Vorteil der ausgewählten Verbindungen in besonderem Maß. DHDECMP hatte gegenüber den längerkettig substituierten Verbindungen die höchste Löslichkeit. Außerdem war der Einfluß der Reinheit besonders evident, wie der Vergleich von DHDECMP mit DHDECMP(85) ergibt. Letzteres ließe durch seine ca. zehnmal höhere Wasserlöslichkeit erheblich größere Verfahrensverluste erwarten. In welchem Maß die durch intensivere Reinigung der Extraktionsmittel verursachten höheren Preise durch niedrigere Verluste ausgeglichen werden können, muß durch Wirtschaftlichkeitsstudien geklärt werden.

DODECMP kann durch die niedrigste Wasserlöslichkeit aller gemessenen CMP als echte Alternative zu DHDECMP angesehen werden, was durch die Extraktion an originalen HAW bestätigt wurde. DODECMP hat sowohl bei der Extraktion als auch bei der Rückextraktion niedrigere λ_{Am} -Werte als DHDECMP. Setzt man in beiden Fällen eine Abtrennung des Am von mehr als 99.9 % voraus, bedeutete das für DODECMP 4 und für DHDECMP 3 Trennstufen bei der Extraktion und 3 bzw. 4 Stufen bei der Rückextraktion. Die Investitionskosten im Anlagenbau wären demnach etwa

gleich. Demgegenüber stehen jedoch wesentlich geringere Verfahrensverluste durch die geringere Wasserlöslichkeit und damit geringere Betriebskosten. Zu erwähnen ist ferner, daß DODECMP etwas stabiler als DHDECMP gegenüber der Hydrolyse durch die wäßrige Phase zu sein scheint. Wie nach früheren Radiolyse-Versuchen an DHDECMP vermutet /20/, zeigten außerdem beide CMP nach einer Energiedosis von insgesamt ca. 20 kJ/l (α -Strahlung extrahierter Radionuklide) keine merklichen Änderungen ihres Extraktionsverhaltens, was ebenfalls eine wichtige Voraussetzung zum Einsatz dieser Extraktionsmittel in hochradioaktiven Medien ist.

CMP sind zu einer Abtrennung von Transuranen aus dem HAW der Brennelement-Wiederaufarbeitung in besonderem Maß geeignet. Es wäre wünschenswert, wenn damit das Konzept "nukleare Veraschung" ein Stück seiner Realisierung näherkäme.

5. Anhang5.1 Arbeitsvorschrift: Ionenaustauschverfahren zur
Abtrennung des Am von Brennstofflösungen /43, 44/

- a) In eine Kolonne (\varnothing 5 mm, PE-Fritte) werden 0.6 g Dowex 1 x 8 (200 - 400 mesh) in 10 M HCl eingeschwenkt.
- b) Die Probe wird eingetrocknet, in 1 ml 10 M HCl aufgenommen und auf die Kolonne gegeben. Anschließend wird mit 1 ml und 2 ml 10 M HCl nachgewaschen.
- c) Das Eluat wird eingetrocknet und in 200 μ l 0.05 M HCl wiederaufgenommen.
- d) In eine zweite Säule (\varnothing 3 mm) wird ca. 0.5 g Dowex 50 x 8 (200 - 400 mesh) eingeschwenkt. Aufeinanderfolgend wird gewaschen mit 1 ml 12 M HCl, 3 ml H₂O, 1 ml 12 M NH₄OH, H₂O bis zur Neutralität, 2 ml α -Hydroxyisobuttersäure (α -HIBS, pH = 4.6).
- e) Auf die Säule wird aufgegeben: 200 μ l 0.05 M HCl, Probenlösung, 300 μ l 0.05 M HCl. Mit α -HIBS (pH = 4.6) wird eluiert, bis die zunächst auftretende α -Aktivität (CM) abfällt. Dann wird die Fraktion gewechselt. Erneut ansteigende α -Aktivität zeigt Am an. Nach dessen Verschwinden wird die Fraktion erneut gewechselt, die Am-Fraktion eingetrocknet und auf einem Spiegelbrenner gegläht, um organische Verunreinigungen zu vernichten. Anschließend wird mit so viel 1 M HNO₃ wiederaufgenommen, daß die Am-Konzentration etwa 5 - 10 μ g/g beträgt.
- f) Der Nachweis der α -Aktivität erfolgt mit einem an der Kolonnenspitze angebrachten Halbleiterdetektor.

5.2 Konzentration von Pu-241 in g/t Brennstoff
zum Entladezeitpunkt

Probe	1	2	3	4	5
c_p	104,25	92,181	116,11	253,13	376,18

5.3 Anfangszusammensetzung der MOX-Proben (Gew.-%)

Probe	4	5
U-235	0,61	0,60
U-238	85,31	83,96
O	11,90	11,84
Pu-239	1,69	2,70
Pu-240	0,40	0,64
Pu-241	0,08	0,12
Pu-242	0,01	0,02
Am-241	0,005	0,01

6. Literatur

- /1/ M. Wantschik Bestimmung der Curiumbildung im LWR und Vergleich mit Berechnungen
KfK-3316
- /2/ W. Seelmann-Eggebert Karlsruher Nuklidkarte
G. Pfennig, H. Münzel 5. Auflage 1981
H. Klewe-Nebenius Verlag Gerspach, München
- /3/ H.C. Claiborne Effect of Actinide Removal on the Long Term Hazard of High Level Waste
ORNL/TM-4724
- /4/ C. Madic, C. Kertesz, Application of Extraction Chromato-
R. Sonntag, G. Koehly graphy to the Recovery of Np, Pu and
Am from an Industrial Waste
Sep. Sc. Techn. 15 (4) 1980 S. 745
- /5/ W.D. Bond, R.E. Leuze Feasibility Studies of the Partitioning
of Commercial HLW Generated in Spent
Nuclear Fuel Reprocessing
Annual Progress Report 1974
ORNL-5012
- /6/ B. Gorski, G. Pfrepper, Gegenwärtiger Stand der Technologie der
W. Heyne, D. Nebel Abtrennung von T.U. und einzelnen Spalt-
produktelementen aus hochaktiven Lösungen
Isotopenpraxis 14 (1978) S. 137
- /7/ G. Höhlelein Das Projekt Aktiniden (PACT)
KfK-Nachrichten 1/72, S. 1
- /8/ G. Koch, Z. Kolarik, Recovery of Transplutonium Elements
H. Haug Elements from Fuel Reprocessing HLW
Solutions
Symposium on the Management of Radio-
active Wastes, S. 1081
Paris, 27.11.1972, OECD Nuclear Energy Agency (Ed.)
- /9/ J. Akatsu Recovery of Am and Pu from α -bearing Wastes
Radiochem. Radioan. Letters 19/1 (1974),
S. 25
- /10/ W.D. Bond, R.E. Leuze Removal of Actinides from HLW Generated in
the Reprocessing of Commercial Fuels
"Transplutonium Elements" ed. by
W. Müller, R. Lindner by
North Holland Publishing Company,
Amsterdam 1976
- /11/ W. Boccia, L. Fritelli, Considerations on Nuclear Transmutation
F. Gera, G. Grossi, for the Elimination of Actinides
A. Moccia, L. Tondinelli IAEA-SM-207/86

- /12/ C. Keller The Chemistry of Transuranium Elements
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1971
- /13/ J.O. Liljecin, J. Rydberg Reducing the Long Term Hazard of Reactor
G. Skarnemark Waste through Actinide Removal and
Destruction in Nuclear Reactors
Sep. Sc. Techn. 15(4) 1980, S. 789
- /14/ N.C. Schroeder, Purification and Properties of Dihexyl-N,N-
L.D. McIsaac, diethylcarbamylmethylenphosphonate
D.H. Meikrantz, J. Inorg. Nucl. Chem. 42 (1980), S. 1029
J.F. Krupa, J.D. Baker
- /15/ W.W. Schulz Bidentate Organophosphorous Extractants.
Purification, Properties and Applications
to Removal of Actinides from Acidic Waste
Solutions
ARH-SA-263
- /16/ W.J. McDowell Separations Chemistry Research and
Development
ORNL-5172
- /17/ G.T. Bahner, R.R. Shoun Impurities that Cause Difficulty in
W.J. McDowell Stripping Actinides from Commercial
Tetraalkyl (carbamylmethyl) phosphonates
ORNL/TM-5878
- /18/ E.P. Horowitz The Extraction of Selected Transplu-
A.C. Muscatello, tonium(III) and Lanthanide(III) Ions
D.G. Kalina, L. Kaplan by DHDECMP from Aqueous Nitrate Media
Sep. Sc. Techn. 16(4) 1981, S. 417
- /19/ L.D. McIsaac, J.D. Baker, Study of Bidentate Compounds for Separation
J.F. Krupa, N.C. Schroeder, of Actinides from Commercial LWR Reprocessing
G. La Pointe Waste
ICP-1180
- /20/ W.W. Schulz, Removal of Actinides from Nuclear Fuel
L.D. McIsaac Reprocessing Waste Solutions with
Bidentate Organophosphorous Extractants
Transplutonium 1976, S. 433
Eds. W. Müller, R. Lindner
North Holland Publishing Company, Amsterdam
- /21/ J.D. Baker, L.D. McIsaac, Experimental Mixer-Settler Actinide-
J.F. Krupa, D.H. Mei- Partitioning from ICPP Acidic Wastes
krantz, N.C. Schroeder ICP-1182
- /22/ J.W. O'Laughlin Some Neutral Bifunctional Organophosphorous
Components as Solvent Extractants
"Progress in Nuclear Energy, Series IX,
Analytical Chemistry"
Eds.: Stewart, Elion, Pergamon Press
New York, 1966

- /23/ O.L. Keller jr. The Chemistry of Pu, Am and Cm in the Nuclear Fuel Cycle
Radiochimica Acta
V 25 (1978), S. 211
- /24/ F.J. Miner Chemistry Research and Progress Report
for July 77 - April 78
RFP-2803
- /25/ J.D. Navratil Chemistry Research and Development
RFP-2774
- /26/ D.W. Tedder, J.O. Blomeke Actinide Partitioning and Transmutation
Program
Progress Report for July 1 - Sept. 30, 1977
ORNL/TM-6174
- /27/ W.W. Schulz Bidentate Organophosphorous Solvents-
Extraction of Am-Pu from Hanfords PRF
Waste Stream
Trans.Am. Nucl. Soc.
V 21 (1975), S. 262
- /28/ R.D. Fox Semiannual Report (Process development)
Atlantic Richfield Company
ARH-ST-118B
- /29/ J.D. Navratil, Extraction Behaviour of Am and Pu with
L. Martella Mixed Solvent Extractants
CONF-810520
RFP-3187
- /30/ W.D. Bond Chemical Aspects of Nuclear Waste
Treatment
CONF-801226
- /31/ H.R. Maxey, Removal of Actinides from ICPP Fuel
D.B. Chamberlain, Reprocessing Wastes-Engineering
G.J. McManus, E.L. Colton, Studies Terminal Report
R.L. Nebeker ENICO-1057
- /32/ J.D. Navratil, Removal of Actinides from Selected
G.H. Thompson Nuclear Fuel Wastes
Nucl. Techn. 43 (1979) S. 136
- /33/ G.T. Bahner, R.R. Shoun, Unpublished
W.J. McDowell
- /34/ R.R. Shoun, W.J. McDowell Unpublished

- /35/ P.G. Hagan, J.D. Navratil Secondary Recovery of Pu and Am from Process Waste Streams by Solvent Extraction 175th ACS Nat. Meeting 12.-17.3.1978 in Anaheim, California
AEB-CONF-079-012
- /36/ C.M. Slansky, Ed. Waste Management Development Technology Process Report, July - Sept. 1976
ICP-1106
- /37/ R.R. Shoun, W.J. McDowell Bidentate Organophosphorous Compounds as Extractants from Acidic Waste Solutions. A Comparative and Systematic Study
B. Weaver
CONF-770907-3
- /38/ L.L. Martella, Waste Management Analysis for the Nuclear Fuel Cycle
J.D. Navratil
I. Actinide Recovery from Aqueous Salt Wastes
RFP-2812
- /39/ W.D. Bond, R.E. Leuze Removal of Am and Cm from HLW Actinide Separations
ACS Symposium Series 117
Honolulu (1979) S. 441
- /40/ J.D. Navratil, L.L. Martella, G.H. Thompson Americium Recovery at Rocky Flats Actinide Separations
ACS Symposium Series 117
Honolulu (1979) S. 455
- /41/ B. Ganser, M. Wantschik, Mass Spectrometric Isotope Dilution Analysis of Am and Cm
L. Koch
To be published at the 9th Int. MS Conference of Vienna, 30.8.-3.9.1982
- /42/ G. Koch Die chemische Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe
Chemiker-Zeitung, 101. Jahrg. (77) S. 64
- /43/ L. Koch Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von U und Pu
Radiochimica Acta 12 (1969), S. 160
- /44/ L. Koch, G. Cottone, ¹⁴⁸Nd-analyse zur Abbrandbestimmung von Kernbrennstoffen
W. Geerlings
Radiochimica Acta 10 (1968) S. 122
- /45/ D.H. Williams, Spektroskopische Methoden zur Struktur-
J. Fleming
aufklärung
Thieme-Verlag, Stuttgart, S. 80-161
- /46/ Int. Union of Pure and Applied Chemistry Tables of Spectrophotometric Data of Comp. Used for the Colorimetric Det. of Elements
London, Butterworths, 1963