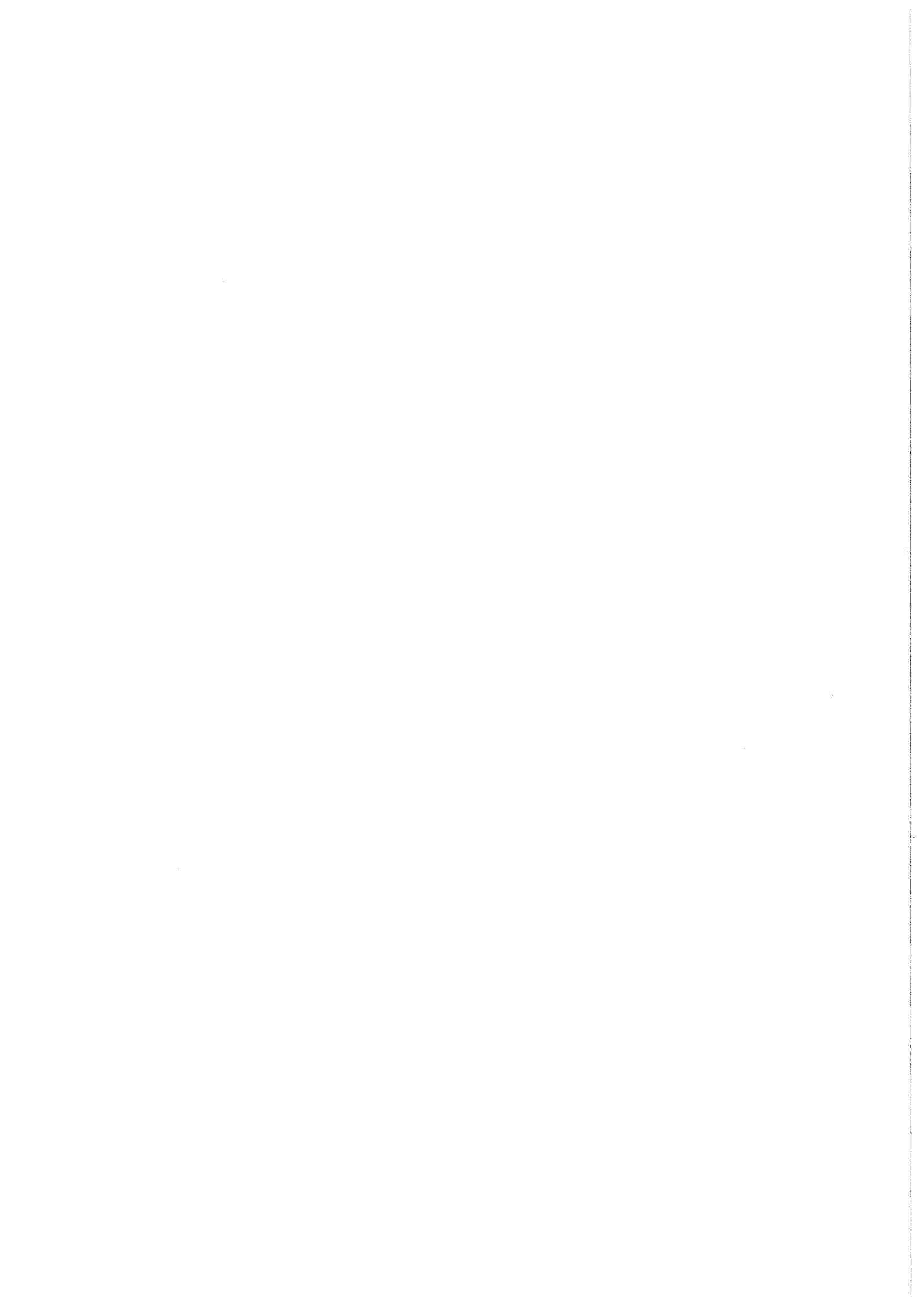


KfK 4521
Februar 1989

**Modelluntersuchungen
zur Spurenanalyse von
Iod, Uran und Technetium in
natriumchlorid gesättigten
Auslauglösungen von
endgelagertem radioaktivem
Abfall**

U. Jegle
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4521

Modelluntersuchungen zur Spurenanalyse von Iod, Uran und
Technetium in natriumchlorid gesättigten Auslauglösungen
von endgelagertem radioaktivem Abfall

Ulrike Jegle

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

MODELLUNTERSUCHUNGEN ZUR SPURENANALYSE VON IOD, URAN UND TECHNETIUM IN NATRIUMCHLORID GESÄTTIGTEN AUSLAUGLÖSUNGEN VON ENDGELAGERTEM ABFALL

KURZFASSUNG

Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Entwicklung eines zeit- und kostensparenden chromatographischen Verfahrens, das die Matrixabtrennung und die angeschlossene Analyse der wichtigsten Spezies aus Auslauglösungen verglasten radioaktiven Abfalls erlaubt. Uran, Iod und Technetium wurden für das zu erarbeitende Modellverfahren ausgewählt.

Um reproduzierbare Ausgangsbedingungen für die Matrixabtrennmethode garantieren zu können, mußte der Instabilität von Iodidlösungen durch eine reduktive Vorbehandlung der simulierten Auslauglösungen Rechnung getragen werden.

Iodid und Pertechetat wurden in einem ersten Schritt an dem stark basischen Anionenaustauscherharz AG 1X 8 von der Matrix abgetrennt und durch selektive Elution voneinander separiert. Die mit der Natriumchloridmatrix eluierten Uranylionen wurden in einem zweiten Schritt, ebenfalls durch Adsorption an dem stark basischen Harz, von dem überschüssigen Natriumchlorid abgetrennt.

Zur Analyse des Iodids erwies sich die Ionenselektive Elektrode als geeignet. Pertechetat wurde mittels der Flüssigszintillation analysiert. Uran konnte mittels ICP-AES bestimmt werden.

Da bei der Methodenentwicklung die Gegebenheiten einer realen Auslauglösung in Betracht gezogen wurden, sind bei der Übertragung des Modellverfahrens auf reale Lösungen keine Schwierigkeiten zu erwarten.

MODEL INVESTIGATIONS FOR TRACE ANALYSIS OF IODINE, URANIUM,
AND TECHNETIUM IN SATURATED SODIUM CHLORIDE LEACHING
SOLUTIONS OF STORED RADIOACTIVE WASTE

SHORT ABSTRACT

This paper describes the development of a time and cost saving chromatographic technique, which allows the matrix to be separated and the most important species to be analyzed in a leaching solution of vitrified radioactive waste. Uranium, iodine, and technetium were chosen for the model technique to be elaborated.

In order to be able to guarantee reproducible starting conditions for the method of matrix separation, the instability of iodide solutions had to be taken into account by first reducing the simulated leaching solutions.

In a first step, iodide and pertechnetate were separated from the matrix by the strongly basic AG 1X 8 anion exchange resin and then separated from each other by selective elution. The uranyl ions eluted with the sodium chloride matrix were separated from the excess of sodium chloride in a second step, again by adsorption to the strongly basic resin.

The ion-selective electrode was found to be a suitable tool for iodide analysis. Pertechnetate was analysed by means of liquid scintillation. Uranium was determined by ICP-AES.

As the conditions of a realistic leaching solution were taken into account in the development of the method, no difficulties are expected to arise when the model technique will be applied to real solutions.

ZUSAMMENFASSUNG

Hoch radioaktiver Abfall soll in naher Zukunft direkt oder in verglaster Form in Salzstöcken endgelagert werden. Der größte denkbare Störfall, ein Wassereintrich in den Salzstock, wird in Auslaugversuchen sowohl mit verglastem Abfall als auch mit Brennelementen simuliert. Die Kenntnis über Art und Zusammensetzung dieser Auslauglösung ermöglicht eine Abschätzung des Gefahrenpotentials, das im Falle eines Wassereintrichs von endgelagertem radioaktivem Abfall ausginge.

Die bisher zur Analyse von Auslauglösungen angewendeten Verfahren waren sowohl in chemischer Hinsicht wie auch unter dem Aspekt des Zeit- und Materialbedarfs äußerst aufwendig. Für Elemente, wie zum Beispiel Technetium, standen bisher keine Analysetechniken zur Verfügung, die die Bestimmung in Auslauglösungen ohne langwierige Vorbehandlungen ermöglicht hätten. Die hohen Salzkonzentrationen der Auslauglösungen erwiesen sich im Falle aller bisher verwendeten Analysetechniken, neben der geringen Konzentrationen der zu analysierenden Spezies, als das Kernproblem.

Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Entwicklung eines zeit- und kostensparenden chromatographischen Verfahrens, das die Matrixabtrennung und die angeschlossene Analyse der wichtigsten Spezies direkt in der Auslauglösung erlaubt. Da eine systematische Bearbeitung der Analyse von Auslauglösungen notwendig war, wurde ausschließlich mit, was Konzentration und Zusammensetzung der Lösungen anbetraf, kontrollierbaren Modelllösungen gearbeitet.

Uran, Iod und Technetium wurden für das zu erarbeitende Modellverfahren ausgewählt. Der Auswahl lagen physikalische und chemische Kriterien sowie die chemische und radiochemische Toxizität der Elemente zu Grunde. Zur Bestimmung ihrer

in gesättigter Natriumchlorid vorliegenden Spezies, UO_2^{2+} , I^- und TcO_4^- , wurde ein Matrixabtrennverfahren entwickelt und geeignete Analysetechniken ausgewählt.

Um reproduzierbare Ausgangsbedingungen für die Matrixabtrennmethode garantieren zu können, mußte der Instabilität von Iodidlösungen durch eine reduktive Vorbehandlung der simulierten Auslauglösungen Rechnung getragen werden.

Die Selektionsmethoden für Uranylionen und Pertechnetat wurden mit Orientierung auf das erstellte Matrixabtrennverfahren für Iodid ausgearbeitet, um die Analyse der Spezies aus einem Probenaliquot zu ermöglichen. Iodid und Pertechnetat wurden in einem ersten Schritt an dem stark basischen Anionenaustauscherharz AG 1X 8 von der Matrix abgetrennt und durch selektive Elution voneinander separiert. Die mit der Natriumchloridmatrix eluierten Uranylionen wurden in einem zweiten Schritt, ebenfalls durch Adsorption an dem stark basischen Harz, von dem überschüssigen Natriumchlorid abgetrennt.

Zur Analyse des Iodids erwies sich die Ionenselektive Elektrode als geeignet. In Kombination mit dem Matrixabtrennverfahren betrug die Nachweisgrenze für Iodid $1 \mu\text{g}$ pro 3 ml aufgegebener simulierter Auslauglösung. Die für die Bestimmung von Pertechnetatspuren untersuchte Stripping-Voltammetrie erwies sich aus zwei Gründen als nicht brauchbar. Zum einen war der lineare Meßbereich zu eng. Zum anderen störten kleinste Mengen an den Lösungsmitteln, die für die Elution des Pertechnetat vom Austauscherharz geeignet waren. Pertechnetat wurde deshalb mittels der Flüssigszintillation analysiert. Technetiummengen von $0,009 \mu\text{g}$ waren aus 3 ml simulierter Auslauglösung bestimmbar. Zur Uranyldetektion konnte ein System, das die Fluorimetrie mit einer HPLC-Trennung koppelt, auf Grund der von der HPLC

resultierenden Störungen durch ausgewaschene organische stark fluoreszierende Substanzen aus der HPLC-Säule, nicht eingesetzt werden. Uran konnte jedoch mittels ICP-AES bis zu 0,8 µg/ml Eluat analysiert werden.

Die Kombination der für die Spezies erarbeiteten Teilverfahren ermöglichte die Matrixabtrennung und Analyse der Spezies Uranylionen, Iodid und Pertechetat aus einer Lösung, ohne daß es zu einer gegenseitigen Beeinflussung kam.

Das Gesamtverfahren kann, ebenso wie die Teilschritte, ohne Modifikation durch Erhöhen des Aufgabevolumens zur Anreicherung der Spezies aus der Aufgabelösung benutzt werden.

Da bei der Methodenentwicklung die Gegebenheiten einer realen Auslauglösung in Betracht gezogen wurden, sind bei der Übertragung des Modellverfahrens auf reale Lösungen keine Schwierigkeiten zu erwarten.

MODEL INVESTIGATIONS FOR TRACE ANALYSIS OF IODINE, URANIUM,
AND TECHNETIUM IN SATURATED SODIUM CHLORIDE LEACHING
SOLUTIONS OF STORED RADIOACTIVE WASTE

ABSTRACT

In the near future, high-level radioactive waste is to be stored permanently in salt domes either as primary waste or as vitrified waste. The maximum credible accident, which is an inrush of water into the salt dome, is being simulated in leaching tests both with vitrified waste and with fuel elements. If the type and composition of this leaching solution is known, the hazard potential can be estimated which radioactive waste in a repository would constitute in case of a water inrush.

The methods so far used to analyze leaching solutions have been extremely expensive with respect both to the chemistry involved and the time and material required. For some elements, such as technetium, no analytical techniques have so far been available which would have allowed assays to be made in leaching solutions without requiring lengthy preparation. The high salinity of the leaching solutions turned out to be the main issue in all analytical techniques used so far, next to the low concentrations of the species assayed for.

This paper describes the development of a time and cost saving chromatographic technique, which allows the matrix to be separated and the most important species to be analyzed right in the leaching solution. As analyses of leaching solutions had to be investigated systematically, only model solutions were used which could be controlled in terms of concentration and composition.

Uranium, iodine, and technetium were chosen for the model

technique to be elaborated. This choice was based on criteria of physics and chemistry and also on the chemical and radiochemical toxicity of the elements concerned. To determine their species, UO_2^{2+} , I^- , and TcO_4^- , present in saturated sodium chloride, a matrix separation method was developed and suitable analytical techniques were chosen.

In order to be able to guarantee reproducible starting conditions for the method of matrix separation, the instability of iodide solutions had to be taken into account by first reducing the simulated leaching solutions.

The methods of selecting uranyl ions and pertechnetate were elaborated in view of the matrix separation technique for iodide in order to permit the species to be analyzed from one aliquot of a sample. In a first step, iodide and pertechnetate were separated from the matrix by the strongly basic AG 1X 8 anion exchange resin and then separated from each other by selective elution. The uranyl ions eluted with the sodium chloride matrix were separated from the excess of sodium chloride in a second step, again by adsorption to the strongly basic resin.

The ion-selective electrode was found to be a suitable tool for iodide analysis. In combination with the matrix separation technique, the limit of detection for iodide was 1 μg per 3 ml of simulated leaching solution used. The stripping voltammetry method used to determine traces of pertechnetate was not found to be useful, for two reasons. On the one hand, the linear range of measurement was too narrow. On the other hand, the process was upset by even minute amounts of the solvents suitable for elution of pertechnetate from the exchange resin. Pertechnetate therefore was analysed by means of liquid scintillation. Technetium quantities of 0,009 μg could be determined from 3 ml of simulated leaching solution. For uranyl detection,

it was not possible to use a system coupling fluorimetry and HPLC separation, because of the disturbances caused by the HPLC method as a consequence of highly fluorescent organic substances eluted from the column. However, it was possible to assay for uranium by the means of ICP-AES up to 0,8 µg/ml of eluate.

The combination of the separate techniques elaborated for the species permitted matrix separation and analysis of the uranyl ion, iodide, and pertechnetate species from one solution to be carried out without any interference.

Like its partial steps, the entire method can be used to enrich the species from the feed solution without requiring any modification in the form of a larger feed volume.

As the conditions of a realistic leaching solution were taken into account in the development of the method, no difficulties are expected to arise when the model technique will be applied to real solutions.

	Seite
1. ALLGEMEINER TEIL	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Aufgabenstellung	4
1.3. Auswahlkriterien für die zu bestimmenden Elemente	6
1.3.1. Vorkommen und Toxizität	6
1.3.1.1. Uran	6
1.3.1.2. Technetium	7
1.3.1.3. Iod	8
1.3.2. Löseverhalten	8
1.3.2.1. Uran	8
1.3.2.2. Technetium	9
1.3.2.3. Iod	9
2. EXPERIMENTELLER TEIL UND GRUNDLAGEN	11
2.1. Reagenzien	11
2.1.1. Käufliche Reagenzien	11
2.1.2. Technetiumgenerator	12
2.2. Charakterisierung von instabilen Iodid- lösungen	14
2.2.1. Iodidabbau	15
2.2.2. Bestimmung der Iodidabbauprodukte	17
2.2.2.1. Ausgasversuche zur Iodbestimmung	17
2.2.2.2. Absorptionsspektrometrische und voltam- metrische Versuche zur Iodatbestimmung	18
2.3. Reduktive Vorbehandlung der Aufgabelösung	21
2.4. Direkte Iodidbestimmung	23
2.5. Chromatographische Matrixabtrennung	25
2.5.1. Chromatographie	25
2.5.1.1. Prinzip der Chromatographie	25
2.5.1.2. Aufbau der Ionenchromatographie und des Leitfähigkeitsdetektors	27
2.5.1.3. Unterschiede im Aufbau von HPLC und IC	30

	Seite	
2.5.1.4.	Prinzip und Wirkungsweise des amperometrischen Detektors	31
2.5.1.5.	Prinzip und Wirkungsweise des UV-VIS-Detektors	33
2.5.1.6.	Prinzip und Wirkungsweise des Fluoreszenzdetektors	35
2.5.2.	Methode zur Matrixabtrennung und Trennung von Iodid und Pertechnetat	37
2.5.3.	Methode zur Matrixabtrennung von Uran	40
2.5.4.	Optimierung	41
2.6.	Chloridbestimmung mittels IC und Leitfähigkeitsdetektion	44
2.7.	Iodidbestimmung mit der Ionenselektiven Elektrode	46
2.7.1.	Prinzip und Wirkungsweise der Ionenselektiven Elektrode	46
2.7.2.	Durchführung der Messung	51
2.8.	Technetiumanalytik	51
2.8.1.	Prinzip und Wirkungsweise der inversen Pulsvoltammetrie	51
2.8.2.	Bestimmung von Pertechnetat mit der inversen differenziellen Pulsvoltammetrie	55
2.8.3.	Pertechnetatbestimmung mittels Szintillationsmessungen	59
2.8.3.1.	Prinzip der Flüssigszintillation	60
2.8.3.2.	Aufbau eines Flüssigszintillationspektrometers	64
2.8.3.3.	Bestimmung des Technetium-99-g mittels Flüssigszintillation	65
2.8.3.4.	Prinzip und Wirkungsweise der Gamma-szintillationsmessung	66
2.8.3.5.	Aufbau eines NaI(Tl)-Szintillationszählers	68
2.8.3.6.	Bestimmung des Technetium-99-m mittels Gammaszintillationszählung	69

	Seite	
2.8.4.	Technetiumbestimmung mittels ICP-AES	70
2.8.4.1.	Durchführung der Messung	70
2.9.	Urananalytik	72
2.9.1.	Uranbestimmung mittels Fluorimetrie und UV-VIS-Detektion nach Abtrennung durch HPLC	73
2.9.1.1.	Aufbau des eingesetzten HPLC-Systems	74
2.9.1.2.	Durchführung der Messung	75
2.9.2.	Uranbestimmung mittels ICP-AES	78
2.9.2.1.	Prinzip und Wirkungsweise der ICP-AES	78
2.9.2.2.	Aufbau eines AES-Spektrometers	80
2.9.2.2.1.	Anregungsquelle	80
2.8.2.2.2.	Optische Einheit	82
2.9.2.3.	Durchführung der Messung	82
2.9.3.	Uran-233 - Nachweis mittels α -Zählung	85
2.9.3.1.	Prinzip und Wirkungsweise eines Propor- tionalzählers	85
2.9.3.2.	Durchführung der Messung	87
3.	FEHLERBETRACHTUNG	88
3.1.	Standardabweichung	88
3.2.	Nalimov-Ausreißertest	90
3.3.	Lineare Regression	91
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	93
4.1.	Stabilität der Auslauglösung	93
4.2.	Reduktive Vorbehandlung der Auslaug- lösung	96
4.3.	Analyse der Auslauglösung	99
4.3.1.	Direkte Iodidanalyse	99
4.3.2.	Matrixabtrennung von Iodid	102
4.3.2.1.	Iodidabtrennung aus saurer Lösung	103
4.3.2.2.	Iodidabtrennung aus neutraler Lösung	105

	Seite
4.3.3. Technetium	110
4.3.3.1. Diskussion geeigneter Analysetechniken	110
4.3.3.1.1. Inverse Voltammetrie	111
4.3.3.1.2. Atomemissionsspektrometrie	113
4.3.3.1.3. Flüssigszintillation	114
4.3.3.2. Matrixabtrennung für Pertechne- tat	116
4.3.4. Uran	123
4.3.4.1. Diskussion geeigneter Bestimmungs- methoden	123
4.3.4.1.1. Fluorimetrie/HPLC	124
4.3.4.1.2. Atomemissionsspektrometrie	128
4.3.4.1.3. Alphazähltechnik	128
4.3.4.2. Matrixabtrennverfahren für Uran(VI)	129
4.3.4.2.1. Reduktive Vorbehandlung der Uranyl- aufgabelösung	129
4.3.4.2.2. Erster Abtrennschritt	131
4.3.4.2.3. Matrixabtrennschritt	134
4.3.4.2.4. Verknüpfung der Teilschritte zur Matrixabtrennung von Uranylionen	140
4.3.5. Kombination der einzelnen Matrixabtrenn- verfahren der Spezies Iodid, Pertechne- tat und Uranylionen	143
4.3.6. Zusammenfassung aller Analyseergebnisse	148
5. AUSBLICK	150
6. LITERATURVERZEICHNIS	152
7. ANHANG	162

1. ALLGEMEINER TEIL

1.1. EINLEITUNG

Die Problematik der Endlagerung radioaktiver Abfälle kann nur durch Studien in den verschiedensten naturwissenschaftlichen Bereichen geklärt werden. Die Richtlinien dieser Forschungen legt der Gesetzgeber fest. Die Paragraphen 9, 9 a, 9 b und 9 c des Atomgesetzes (AtG), die im Rahmen der 4. Novelle 1976 im Atomgesetz aufgenommen wurden, legen eindeutig die Verantwortung für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in die Hand des Staates [1].

Das Entsorgungskonzept der Bundesregierung sieht für wärmeentwickelnde Abfälle, insbesondere für hochradioaktive Abfälle, eine Lagerung im Salzstock von Gorleben vor, sofern noch andauernde Untersuchungen seine endgültige Eignung erweisen [2,3].

Für die Lagerung wärmebildenden, aktiven Abfalls gelten Salzstöcke aus mehreren Gründen als besonders geeignet. In Frage kommende Steinsalzformationen sind, im Hinblick auf geologische Ereignisse, äußerst beständig und zeigen seit 200 Millionen Jahren keine durchgehenden Verbindungen zu wasserführenden Schichten. Steinsalz zeichnet sich durch hohe Wärmeleitfähigkeit aus, so daß die beim Einlagern hochaktiver Abfälle auftretende Nachzerfallswärme gut abgeleitet werden kann [4].

Es ist beabsichtigt, hochradioaktiven Abfall in zwei verschiedenen Abfallformen in den Salzstock einzulagern. Zum einen sollen hochaktive Spaltproduktkonzentrate aus der Wiederaufarbeitung in einem speziellen Borosilikatglas verfestigt, in Edelstahlkokillen abgefüllt und gelagert werden. Zum anderen sieht die Bundesregierung, insbesondere

für Brennelemente aus Hochtemperaturreaktoren, für die eine Wiederaufarbeitung aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht vertretbar ist, eine direkte Endlagerung vor [2]. Bei direkter Endlagerung werden die Brennstäbe nach einer dem Abbrand entsprechenden Abklingzeit ohne vorherige Bearbeitung in Edelstahlbehältern in die Salzdome eingebracht.

Die Aufgabe der Endlagerstätten ist eine wartungsfreie, zeitlich unbefristete und sichere Rückhaltung der Radionuklide von der Biosphäre. In Sicherheitsstudien zur Entsorgung werden Szenarien simuliert, um das Gefährdungspotential, das bei einem Störfall von den Radionukliden ausgeht, abschätzen zu können [5]. Als denkbaren Störfall in der Nachbetriebsphase eines Endlagers wird der Wassereintrich aus darüberliegenden grundwasserführenden Schichten durch Ruptur des Salzstockes angesehen. Daneben wird die Freisetzung von Kristallwasser aus thermisch weniger stabilen Mineralien, wie zum Beispiel Carnallit (Kaliummagnesiumtrichlorid), die in Schichten den Salzstock durchziehen, als möglich erachtet [5,6,7,8]. Unabhängig von der Ursache des Wassereintrichs kommt es zu direktem Kontakt zwischen Wässern oder Laugen und dem eingelagerten Abfall. Es entstehen auf Grund der Nachzerfallswärme heiße, übersättigte Salzlaugen, die unter dem Druck der darüberliegenden Gesteinsschichten von bis zu 100 bar zunächst die Behälter der Abfallgebinde korrodieren und dann schließlich den verglasten Abfall direkt auslaugen. Mit diesen Auslauglösungen können die Radionuklide über eine direkte Verbindung zum Grundwasser in die Biosphäre gelangen.

Um die theoretischen Überlegungen zur Sicherheit von Endlagerstätten verifizieren zu können, werden neben geologischen Betrachtungen auch physikalische und chemische Untersuchungen zum Verhalten von radioaktiven Abfällen unter Störfallbedingungen durchgeführt [7,9]. So wird in Langzeitexperimenten verglaster, hochaktiver Abfall der Aus-

laugung durch verschiedenartig zusammengesetzte gesättigte Salzlösungen unterzogen. In eigens für diese Versuche konzipierten Autoklaven wird ein Systemdruck von 100 bar zur Simulation des hydrostatischen Druckes im Endlager erzeugt. Die Versuchstemperatur von 200° C entspricht der Temperatur, die in der direkten Umgebung der endgelagerten Abfallgebinde zu erwarten ist [7,9]. Nur bei eindeutiger Charakterisierung der dabei erhaltenen Auslauglösungen ist eine Abschätzung des Gefährdungspotentials der Radionuklide möglich.

Die Analyse der Auslauglösung gestaltete sich bisher äußerst schwierig und aufwendig. So mußten zum Beispiel für die Uran- und Plutoniumbestimmungen die Salzlaugen mehrere Male mit einem TBP-Dodekan-Gemisch (Tributylphosphat) extrahiert und mit Wasser rückextrahiert werden, um dann mittels massenspektroskopischer Verdünnungsanalyse nachgewiesen werden zu können [9]. Uran kann ähnlich aufwendig nach vorausgegangener Fällung und erneuter Auflösung stripping-voltammetrisch bestimmt werden [10]. Iod-129 wird zunächst destillativ von der Matrix abgetrennt, einer Neutronenaktivierung unterzogen und dann über das Aktivierungsprodukt Iod-130 gammaspektroskopisch nachgewiesen. Daneben kann Iod-129 mittels der Röntgenspektrometrie bestimmt werden, die ebenfalls mehrere Reinigungsschritte voraussetzt [7,11]. Strontium-90 wird nach der Durchführung aufwendiger Abtrennverfahren mittels β -Zählung analysiert [9]. Für viele andere Elemente liegen lediglich Abschätzungen auf Grund ihrer Konzentration im Abfall vor, da geeignete Analysenverfahren fehlen. Dies gilt zum Beispiel für Neptunium-237 und Technetium-99 [9].

Allen angeführten Bestimmungsverfahren gemeinsam ist der große chemische Aufwand und ein enormer Zeitbedarf. In allen Fällen treten Störungen durch den Salzüberschuß der zu analysierenden Auslaugproben auf. Ebenso ergeben sich

Probleme durch die geringe Konzentration der Elemente in der Auslauglösung. Für jedes zu analysierende Element wurde bisher eine separate, selektive Trennmethode angewandt.

Es ergab sich daher die Notwendigkeit, eine schnelle und einfach zu handhabende Methode zur Analyse von Auslauglösungen zu entwickeln, die auch in der Routineanalytik eingesetzt werden kann.

1.2. AUFGABENSTELLUNG

Zur eindeutigen Charakterisierung von Auslaugmedien sollte eine Selektionsmethode für gesättigte Salzlösungen entwickelt werden, an die die Konzentrationsbestimmungen der enthaltenen Elemente angeschlossen werden sollte.

An die zu erarbeitende Methode wurden folgende Anforderungen gestellt: sie sollte empfindlich, einfach zu handhaben und zeitsparend sein. Daneben sollte sie eine geringe Strahlenbelastung des Personals zur Folge haben.

Die Analyse einer Auslauglösung stellt mit der Vielzahl der zu bestimmenden Elemente ein äußerst komplexes Problem dar. Zur systematischen Klärung vielschichtiger Probleme muß zunächst eine Beschränkung der variablen Parameter auf die Hauptgesichtspunkte vorgenommen werden. Für die Realisierung der gestellten Aufgabe wurden nach dem Gesichtspunkt des Gefährdungspotentials die Elemente Uran, Iod und Technetium ausgewählt, die zunächst in der Auslauglösung bestimmt werden sollten. Die Bedeutung der zu bestimmenden Elemente liegt zum einen in ihrem relativ hohen Anteil [12,13] im endgelagerten Abfall und zum anderen in ihrer chemischen und radiochemischen Toxizität begründet. Als Auslaugmedium wurde gesättigte Natriumchloridlösung gewählt. Eine gesättigte Natriumchloridlösung stellt, von der Zusammensetzung her betrachtet, die einfachste Matrix

dar.

Da sich für diesen Zweck eine systematische Klärung der voranstehenden Aspekte als notwendig erwies, sollten die Untersuchungen zunächst an Modellösungen durchgeführt werden. Sie sollten aber auch im Hinblick auf die Übertragbarkeit auf reale Auslauglösungen erfolgen. Eine Analyse von realen Auslauglösungen war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vorgesehen.

Konkret mußten folgende chemischen Aspekte berücksichtigt werden:

1. Der hohe Natriumchloridüberschuß mußte abgetrennt werden, da er die Analyse für die zu bestimmenden Elemente entweder chemisch oder physikalisch auf Grund der hohen Viskosität der Lösung stört.

Daneben mußte die Notwendigkeit berücksichtigt werden, eine Vielzahl anderer Elemente von den zu bestimmenden Spezies abzutrennen, da reale Auslauglösungen nahezu alle Elemente des Periodensystems enthalten.

2. Aus Abschätzungen und vorausgegangenen Untersuchungen war zu erwarten, daß die zu analysierenden Elemente nur in Spuren in der Auslauglösung vorhanden sind.

3. Die Abtrennung der Matrix und die Anreicherung von den einzelnen Elementen sollte wenn möglich in einem Schritt erfolgen.

4. Desweiteren sollte untersucht werden, ob es möglich ist, die Matrixabtrennung der einzelnen Elemente zu kombinieren, so daß im Hinblick auf geringe Probenmengen eine Bestimmung der drei Elemente aus einem Lösungsaliquot durchführbar wird. Auf Grund der Radioaktivität der realen Auslauglösungen können nur geringe Probenmengen verarbeitet werden, um die Strahlenbelastung so gering wie möglich zu halten.

5. Neben der Klärung der Matrixabtrennung sollte eine Auswahl aus analytischen Bestimmungsmethoden für die

Elemente Uran, Iod und Technetium getroffen werden. Sind bestehende Verfahren auf das Analysenproblem nicht anwendbar, sollten neue Methoden entwickelt werden.

1.3. AUSWAHLKRITERIEN FÜR DIE ZU BESTIMMENDEN ELEMENTE

Die Kriterien, die zur Auswahl der zu bestimmenden Elemente angelegt wurden, sind ihre Konzentrationen im Abfallgebinde, ihre chemische und radiochemische Toxizität für die Umwelt sowie ihr Löseverhalten in gesättigter Natriumchloridlösung.

1.3.1. VORKOMMEN UND TOXIZITÄT

1.3.1.1. URAN

Uran stellt, betrachtet man die direkte Endlagerung abgebrannter Brennelemente eines Hochtemperaturreaktors, den Hauptbestandteil des endgelagerten Materials dar. Neben dem in der Kernspaltung nicht umgesetzten Uranisotop U-235 mit einer Halbwertszeit von $7,03 \cdot 10^8$ a [14] liegt das erbrütete Uran-233 ($T_{1/2} = 1,59 \cdot 10^5$ a) vor [15]. In HAW (High Activity Waste), einem Produkt der Wiederaufarbeitung, sind dagegen nur 0,5 % des im abgebrannten Brennstoff ursprünglich zu 95 % enthaltenen Urans vorhanden [16,17]. Den Hauptanteil stellt neben Uran-235 und Uran-236 das Isotop Uran-238 mit einer Halbwertszeit von $4,46 \cdot 10^9$ a dar [15].

Langlebige Uranisotope sind auf Grund ihrer kleinen spezifischen Aktivität als chemische Gifte für Lebewesen anzusehen; ihre Radiotoxizität ist erst in zweiter Linie von Bedeutung. Uran lagert sich hauptsächlich in den Nieren ab und hemmt dort die Enzymtätigkeit. Daneben wird Uran auf der Oberfläche der Knochen gebunden und gefährdet hier

durch seine radiotoxische Wirkung die blutbildenden Knochenmarkszellen. In den Knochen hat Uran eine biologische Halbwertszeit von 300 Tagen [18].

1.3.1.2. TECHNETIUM

Technetium-99 ist ein langlebiges Spaltproduktisotop ($T_{1/2}=2,1 \cdot 10^5 \text{a}$ [15]), das mit einer relativ hohen Ausbeute von 6,1 % aus der thermischen Spaltung von Uran-235 hervorgeht. Andere in nennenswerter Spaltausbeute auftretende Technetiumisotope sind kurzlebig [19], ihre Halbwertszeit liegt maximal im Minutenbereich [15]. Daneben entsteht Technetium-99 auch bei der Spaltung von Isotopen verschiedener anderer Elemente in merklicher Ausbeute. Technetium-99 ist demnach das einzige Technetiumisotop, das bei der Endlagerung von Bedeutung ist. Bereits nach einer tausendjährigen Lagerung des hochaktiven Abfalls im Endlager, ist Technetium-99 die wichtigste Quelle der verbleibenden Aktivität von 68 % [20,21], entsprechend $1,2 \cdot 10^{11} \text{ Bq/MTHM}$ (Metric Tons Heavy Metals).

Technetium-99 wird bei der Wiederaufarbeitung der Brennstoffe in den HAW überführt und mit dem HAW verglast [12,13]. Technetium-99 ist demnach sowohl bei direkter Endlagerung der Brennstäbe als auch bei der Endlagerung verglasten Abfalls als Bestandteil einer Auslauglösung zu erwarten.

Das Isotop Technetium-99 stellt bei der Freisetzung aus der Endlagerstätte eine erhebliche Gefährdung für den Menschen dar. Technetium wird nach Ingestion durch Wasser oder Nahrung zu 80 % aus dem Magen-Darm-Trakt resorbiert [22]. Das Element wird hauptsächlich in der Schilddrüse, der Magenwand und der Leber abgelagert. Die biologische Halbwertszeit hängt vom jeweiligen Gewebe ab und beträgt für Technetium maximal 22 Tage [19].

1.3.1.3. IOD

Bei der Kernspaltung entstehen die Iodisotope der Massen 129 - 139 [23]. Iod-129 ist auf Grund seiner Halbwertszeit von $1,57 \cdot 10^7$ Jahren in Bezug auf die Endlagerung radioaktiven Abfalls das einzig relevante Iodisotop [15]. Iod-129 entsteht aus Uran-235 mit einer Spaltausbeute von 0,65 % und aus Plutonium-239 mit einer Spaltausbeute von 1,7 % [23].

Iod-129 ist nur in geringen Anteilen im verglasten Abfall enthalten [12,13]. Es ist demnach nur im Falle der direkten Endlagerung in der Auslauglösung enthalten.

Iod wird sowohl in Form elementaren Iods als auch in Form von Iodidverbindungen sehr schnell vom menschlichen Körper resorbiert und zu 40 - 60 % der inkorporierten Aktivität in die Schilddrüse eingebaut. Eine Gewebeschädigung durch Strahlung, die die Produktion des Schilddrüsenhormons verringert, kann erst durch relativ hohe Strahlungs Dosen erzeugt werden. Im Gegensatz zur sofort erfolgenden Gewebeschädigung kann eine krebserregende Schwellendosis, unter der eine Tumorbildung ausgeschlossen werden kann, nicht angegeben werden. Die biologische Halbwertszeit für Iod, das in der Schilddrüse eingelagert wird, beträgt 9 Tage [23].

1.3.2. LÖSEVERHALTEN

1.3.2.1. URAN

Uran liegt im Borosilikatglas des verfestigten Abfalls (HAW) in verschiedenen Oxidationsstufen U(IV), U(V) und U(VI) vor. Der Anteil der jeweiligen Oxidationsstufe ist abhängig von der Temperatur der Glasschmelze und von anderen oxidativ oder reduktiv wirkenden, ebenfalls ent-

haltenen Ionen [21,24]. Das als Spaltmaterial eingesetzte UO_2 wird oxidiert, so daß Uran(IV), Uran(V) und Uran(VI) im Brennelement existent sind [25].

Unter aeroben Lösungsbedingungen, die in einem Endlager durchaus angenommen werden können, da Luft beim Beschicken der Endlagerstätte in die geologische Formation eindringt, wird in einem pH-Bereich von 0 - 5 das Uran in Form des Uranylions UO_2^{2+} stabilisiert [21]. Die elementspezifische Löslichkeit, deren man sich in Sicherheitsstudien bedient, da man über die vorliegende Form des Uranylions keine eindeutigen Aussagen treffen kann, liegt mit 10^{-2} mol/l sehr hoch [26].

1.3.2.2. TECHNETIUM

Technetium tritt unabhängig davon, in welcher Form und Oxidationsstufe es im verglasten Abfall oder den direkt endgelagerten Brennelementen vorliegt, in der Auslauglösung in einem pH-Bereich von 2 - 8 als Perotechnetation TcO_4^- auf [27,28]. Betrachtet man die Auflösung von Technetiumdioxid TcO_2 in Abhängigkeit von der Zeit, stellt sich bis zu einer Konzentration von $90 \mu\text{mol/l}$ kein Löslichkeitsgleichgewicht ein, das heißt TcO_2 löst sich linear in Abhängigkeit von der Zeit in der Auslauglösung. Daten über höhere Auslaugraten von TcO_2 liegen nicht vor [29].

1.3.2.3. IOD

Iod liegt im Brennstab hauptsächlich als Cäsiumiodid vor [30,31]. Dies wird verständlich, wenn man beachtet, daß Cäsium bei der Kernspaltung in Bezug auf Iodid in etwa zehnfachem Überschuß entsteht [32]. Die Anteile an elementarem Iod, organischen Iodverbindungen und Zirkoniodiden (ZrI_3 , ZrI_4) sind um mehrere Größenordnungen geringer und

können bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden [3]. Cäsiumiodid löst sich bei der Auslaugung unter Bildung von Iodidionen. Die Löslichkeit von Cäsiumiodid in Wasser ist erheblich. Sie beträgt 3,46 mol/l; dies entspricht einer Iodidmenge von 0,44 g/ml [33].

In mit Borosilikatglas verfestigtem HAW ist Iodid nur in geringen Mengen enthalten. Cäsiumiodid reagiert mit Silikat unter Freisetzung von elementarem Iod [31]. Es ist zu erwarten, daß sich bei den hohen Temperaturen der Glas-schmelze trotz Abgasrückführung nur geringe Mengen an Iod lösen. Iod tritt nur im Falle einer Korrosion direkt endgelagerter Brennelemente in der Auslauglösung auf.

Aus den vorausgegangenen Erwägungen geht hervor, daß Uran, Iod und Technetium einerseits zu einem hohen Anteil im hochaktiven Abfall enthalten sind und sich andererseits in einem Maße in Natriumchloridlösungen lösen, daß ein Eintritt der Auslauglösungen in die Biosphäre zur Gefährdung der Umwelt führen muß. Das detaillierte chemische Problem, das sich aus der Wahl der zu bestimmenden Elemente ergibt, ist die Analyse der Spezies UO_2^{2+} , I^- und TcO_4^- in Gegenwart eines erheblichen Überschusses an Natriumchlorid, unter Berücksichtigung dessen, daß in realen Auslauglösungen eine Vielzahl anderer Spezies neben den zu bestimmenden Ionen vorliegt.

2. EXPERIMENTELLER TEIL UND GRUNDLAGEN

2.1. REAGENZIEN

2.1.1. KÄUFLICHE REAGENZIEN

Die verwendeten Chemikalien, mit Ausnahme der radioaktiven Reagenzien, wurden von den Firmen Merck und Fluka bezogen und hatten mindestens den Reinheitsgrad pro analysi. Zur Herstellung der benutzten Lösungen und zur Erstellung von Verdünnungen wurde quartzdestilliertes Wasser eingesetzt.

Das Argon für die Iodaustreibung und die AES-Messungen war vom Typ 4.6, also von der Reinheit 99,996 % und wurde von Messer Griesheim erworben.

Das zur Trennung eingesetzte Harz AG 1 X8 ist ein Produkt der Firma BioRad und vom Reinheitsgrad analytical grade. Es wurde in Chloridform geliefert. Das getestete BioRex 5, ebenfalls analytical grade, wurde von der gleichen Firma bezogen. Lewatit, ein mit 20 Gew-% TBP (Tributylphosphat) beladenes Harz ist ein Produkt der Firma Bayer.

Die HPLC-Säulen wurden von der Firma Macherey-Nagel erworben.

Der Uran-233-Spike wurde vom Central Bureau for Nuclear Measurements in Geel zu 1,1296 mg Uran-233 pro Gramm Lösung zertifiziert. Das Uran-233 war in 3 M Salpetersäure gelöst. Das Technetium-99-g wurde in Form von Pertechetat bei der Firma Amersham International plc gekauft. Die Stammlösung enthielt 0,995 mg/ml Technetium.

2.1.2. TECHNETIUMGENERATOR [34,35]

Das zur Ausbeutekontrolle benötigte Technetium-99-m wurde einem Technetiumgenerator der Firma Behring Diagnostik Mannheim entnommen.

Das Prinzip eines Technetiumgenerators ist, das mit einer Halbwertszeit von 6,02 h zerfallende Technetium-99-m in Form seines Mutternuklides Molybdän-99 aufzubewahren und das sich bildende Technetium-99-m in brauchbaren Aliquoten abzunehmen. Wie aus dem Zerfallsschema der Abb. 1 ersichtlich ist, wird Technetium-99-m zu 87,5 % durch β^- -Zerfall aus Molybdän-99 gebildet und geht durch Emission von Gammaquanten der Energie 0,141 MeV [15] nahezu vollständig in den Grundzustand Technetium-99 über. Zwischen Mutternuklid Molybdän-99 und Tochternuklid Technetium-99-m stellt sich ein laufendes Gleichgewicht ein, das heißt die Technetium-99-m-Konzentration erreicht 23 h nach der Isolierung des Molybdän-99 von seiner Umgebung ihr Maximum, um dann in dem selben Maße wie die Konzentration von Molybdän-99 abzusinken. Die Gleichgewichtseinstellung ist in Abb. 2 dargestellt.

Abb. 1: Zerfallsschema von Molybdän-99

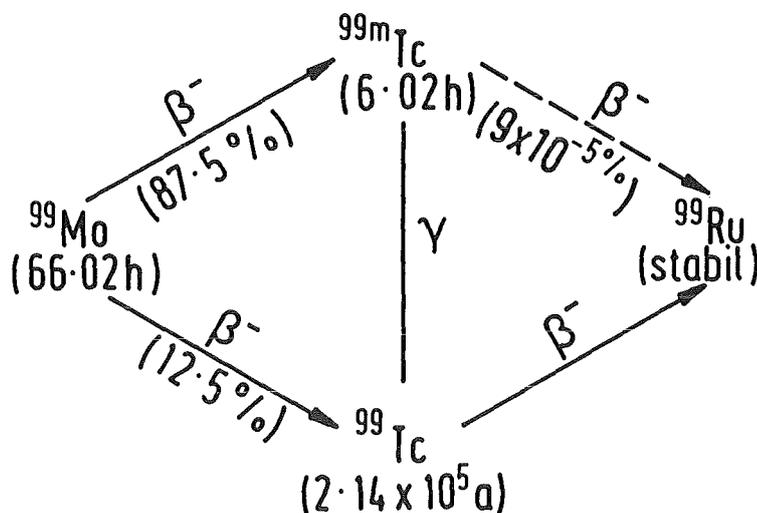
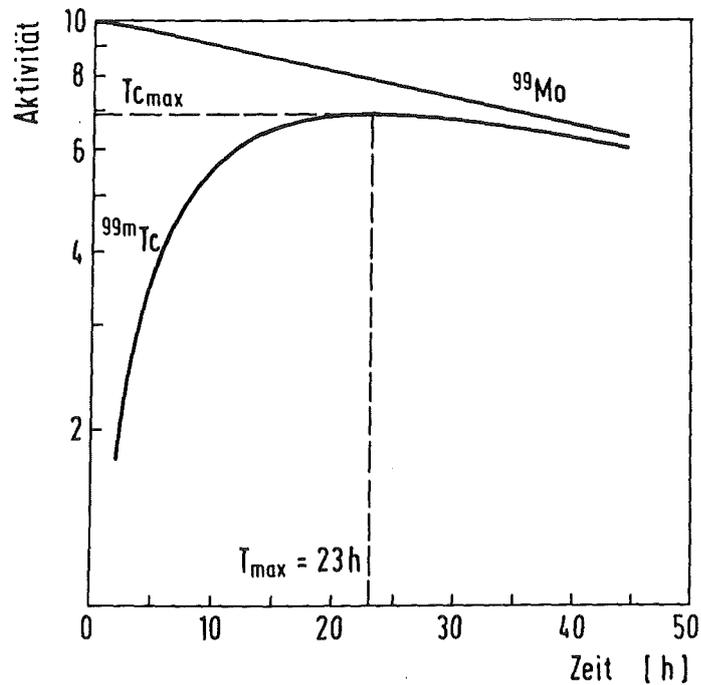


Abb. 2: Bildung von Technetium-99-m



Die Abtrennung des Technetium-99-m von seinem Mutternuklid erfolgt chromatographisch. Sie beruht auf den sehr unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten von Molybdat und Pertechetat auf Aluminiumoxid. Molybdat wird auf Aluminiumoxid adsorptiv gebunden. Die Elutionslösung, eine physiologische Kochsalzlösung (9 mg NaCl/ml), befindet sich unterhalb der Trennsäule in einem Vorratsbehälter und wird durch Aufsetzen eines evakuierten Gefäßes durch die Säule gezogen. Diese Technik wird angewendet, da die Trennsäule schlechte Elutionseigenschaften aufweist, wenn sie dauernd durch die Elutionslösung benetzt wird [35]. In Tab. 1 sind die Betriebsdaten des Technetiumgenerators aufgeführt.

Je nach Aktivität wurde ein Aliquot des entnommenen Eluats mit gesättigter Natriumchloridlösung so verdünnt, daß 1 ml dieser Lösung zu dem Zeitpunkt, an dem die Fraktionen des Matrixabtrennverfahren zur Messung gelan-

gen, ca 60.000 Imp/min lieferte.

Tab. 1: Betriebsdaten des Generators

Generatorgröße	:	2 GBq
Nuklidreinheit,		
bezogen auf 3,7 MBq ^{99m}Tc	:	^{99}Mo < 37 kBq
		^{131}J < 1,85 kBq
		^{103}Ru < 1,85 kBq
		weitere Gammastrahler
		< 3,7 kBq
		^{89}Sr < 22,2 kBq
		^{90}Sr < 2,22 kBq
		α -Strahler < 0,03 kBq
chemische Reinheit	:	TcO_4^- 97 - 99 %
		Al^{3+} < 5 $\mu\text{g/ml}$ Eluat
		NaCl 9 mg/ml Eluat
Abnahmevolumen	:	13 ml

2.2. CHARAKTERISIERUNG VON INSTABILEN IODID-LÖSUNGEN

Aus der Literatur war bekannt, daß Iodidlösungen nicht stabil sind. Lin [36] beschreibt in seiner Veröffentlichung die von Gammastrahlen verursachte Bildung von elementarem Iod und Iodat in wäßrigen Iodidlösungen. Da man davon ausgehen kann, daß reale Auslauglösungen von verglastem HAW oder von Brennelementen einer erheblichen Gammabestrahlung ausgesetzt sind, muß angenommen werden, daß schon während der Auslaugdauer die umgebende Iodidlösung der beschriebenen Veränderung unterliegt.

Neben radioaktiver Bestrahlung ist auch Luftsauerstoff Ursache für die Bildung höher oxidiertes Iodspezies aus

Iodid [37].

2.2.1. IODIDABBAU

Um grundsätzlich Aussagen über Iodidlösungen machen zu können, wurde zunächst das Verhalten von Iodid in 2 M Natriumnitratlösung ermittelt.

Ausgehend von einer frisch aus trockenem Kaliumiodid hergestellten Stammlösung, die 0,1 M an Kaliumiodid und 2 M an Natriumnitrat war, wurden zwei identische Verdünnungsreihen erstellt, von der eine unter Aussetzung von Kunstlicht und die andere im Dunkeln aufbewahrt wurde. Der Konzentrationsbereich der zu bestimmenden Proben lag zwischen 10^{-3} - 10^{-7} mol/l Kaliumiodid. Alle Proben waren 2 M an Natriumnitrat. Der Iodidabbau wurde über 18 Tage verfolgt. Gemessen wurde mit einer Iodidselektiven Elektrode nach einer Einstelldauer von drei bis maximal zehn Minuten für kleine Iodidkonzentrationen gegen eine gesättigte Kalomelelektrode. Es wurden jeweils drei Messungen durchgeführt und gemittelt. Vor und nach den Messungen wurden zur Kontrolle frisch angesetzte Standards bestimmt. Die Auswertung wurde mittels einer Eichkurve vorgenommen.

Der in Nitratlösungen festgestellte Iodidabbau sollte für das einer Auslauglösung entsprechende System, Iodid in gesättigter Natriumchloridlösung, bestätigt werden. Eine Iodidanalyse ist in einer Lösung mit einem derart großen Überschuß an Natriumchlorid nur nach vorheriger Abtrennung des Chlorids möglich. Iodid sollte deshalb ionenchromatographisch mit Hilfe amperometrischer Detektion nachgewiesen werden. Um eine Überlastung der chromatographischen Trennsäule und des Detektors zu vermeiden, mußte die Probe zuvor 1 : 10 verdünnt werden. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, wurde bei einer 6 Monate

alten Modellösung mit dieser Technik keine Abweichung der Iodidkonzentration von einer frisch angesetzten Lösung festgestellt, obwohl die Modellösung eine intensive Gelbfärbung aufwies, eine sichtbare Veränderung also stattgefunden hatte.

Tab. 2: Iodidgehalt der Modellösung

frische Lösung	6 Monate alte Modellösung		
Einwaage Meßwert	Ionenchromatographie Meßwert	σ	σ_{rel}
0,100 mol/l	0,103 mol/l \pm 0,0017 \pm 1,6 %		

σ = Standardabweichung

σ_{rel} = relative Standardabweichung

Der Anteil der oxidierten Iodspezies in einer 6 Monate alten Modellösung war so gering, daß die durch den Abbau entstandene Differenz an Iodid innerhalb der Schwankungsbreite der hier verwendeten Iodidbestimmungsmethode lag.

Da die direkte Iodidanalyse nicht aussagekräftig genug war, mußte der Iodidabbau indirekt über seine Produkte I_2 und IO_3^- verifiziert werden.

2.2.2. BESTIMMUNG DER JODIDABBAUPRODUKTE

2.2.2.1. AUSGASVERSUCHE ZUR IODBESTIMMUNG

Die deutliche Gelbfärbung von gealterten Lösungen, die Kaliumiodid in verschiedenen Matrices, wie 2 M Natriumnitrat- und gesättigte Natriumchloridlösungen, enthalten, wies auf die Bildung von elementarem Iod hin. Der Iodnachweis erfolgte durch Ausgasen und anschließende chromatographische Bestimmung. Dazu wurden 20 ml einer ca. 6 Monate alten Lösung, die 0,1 molar an Kaliumiodid und gesättigt an Natriumchlorid war, in einer Waschflasche mit Fritte vorgelegt. Durch die Waschflasche wurde Argon in eine Vorlage geleitet, die 50 ml 1 M Natriumhydroxidlösung enthielt. Mittels des Argonstromes wurde das in der Probelösung enthaltene elementare, leicht flüchtige Iod nach 24 Stunden quantitativ in die Natronlauge überführt, wo es zu Iodid und Iodat disproportionierte. Ein Äquivalent der Natronlaugenprobe wurde im Verhältnis 1:1 mit Schwefliger Säure versetzt, um alle Iodspezies in Iodid zu überführen. Der enthaltene Iodidanteil in der Natronlauge wurde mittels Ionenchromatographie und amperometrischer Detektion bestimmt. Da die Ionenchromatographie eine Relativmethode ist, mußte eine Eichkurve im entsprechenden Konzentrationsbereich erstellt werden. Die Eichlösungen wurden so gestaltet, daß sie die gleichen Mengen an Natriumhydroxid und Schwefliger Säure wie die zu bestimmenden Proben enthielten. Der Versuch wurde dreimal durchgeführt. Der Iodidanteil, der in der 6 Monate alten Lösung in Form von elementarem Iod vorlag, betrug $1,22 \cdot 10^{-4} \pm 1,33 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Die relative Standardabweichung lag bei 10,8 %. Die einzelnen Meßwerte sind in Tab. A 1 im Anhang enthalten. Die zur ionenchromatographischen Bestimmung gewählten Parameter werden in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Parameter der Ionenchromatographie

Injektionsschleife	: 50 μ l
Vorsäule	: AG 5, 6 x 50 mm
Trennsäule	: HPIC AS 5, 6 x 250 mm
Suppressorsäule	: AMMS 9 x 250 mm (Anionenmicromembransuppressor)
Regenerationslösung	: 0,025 M H ₂ SO ₄
Eluent	: 2 V/V % CH ₃ CN 0,0008 M 4-Cyanophenol 0,0043 M NaHCO ₃ 0,0034 M Na ₂ CO ₃ H ₂ O
Flußrate	: 1,5 ml/min
Detektor	: Amperometrischer Pulsdetektor Meßbereich : 1000 nA Potential : + 0,2 V Pulszeit : 60 μ s Responsetime : 1

2.2.2.2. ABSORPTIONSSPEKTROMETRISCHE UND VOLTAM- METRISCHE VERSUCHE ZUR IODATBESTIMMUNG

Da anzunehmen war, daß neben elementarem Iod auch höher oxidierte Iodspezies in der Lösung enthalten sind, wurde versucht, Iodat in an Natriumchlorid gesättigten Kaliumiodidlösungen nachzuweisen. Für die Iodatbestimmung kamen die Absorptionsspektrometrie mit vorgeschalteter HPLC-Abtrennung und die Polarographie in Frage.

Die Iodatbestimmung sollte zunächst mittels der Absorptionsspektrometrie durchgeführt werden. Da alle in der Lösung vorliegenden Spezies im selben Wellenlängenbereich absorbieren, ist eine Abtrennung des Iodat von Chlorid und Iodid notwendig. Die Trennung sollte mit

Hilfe der HPLC-Technik (High Pressure Liquid Chromatography) erfolgen. Dem Trennvorgang wurde ein Photodiodenarraydetektor nachgeschaltet. Für das vorliegende Trennproblem war eine Vorschrift nicht zugänglich. Aus der Literatur [38,39,40,41] waren jedoch Möglichkeiten der I^- / IO_3^- - sowie der Cl^- / I^- -Trennung unter verschiedenen Bedingungen bekannt. Um Parameter erarbeiten zu können, die die Trennung aller drei Spezies voneinander verwirklichten, wurden polare Säulenmaterialien und Umkehrphasen in Kombination mit unterschiedlich zusammengesetzten ionischen und polaren Eluenten untersucht. Die Versuchsparameter sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4: Parameter der HPLC-Trennung

Injektionsschleife	:	100 μ l
Säule	:	1. NH_2 -Phase 2,5 x 250 mm
	:	2. Nucleosil 10 C_{18} 2,5 x 250 mm
Eluent	:	zu 1. 0,1 M $NaHPO_4$ + 0,1 M KH_2PO_4
	:	zu 2. a) 0,05 M KH_2PO_4 + 0,015 M TBA, pH 6,5
	:	b) H_2O + 0,015 M TBA
	:	c) 35 V/V % CH_3CN/H_2O + 0,015 M TBA
	:	d) 50 V/V % CH_3CN/H_2O + 0,015 M TBA
	:	e) 35 V/V % CH_3CN/H_2O + 0,015 M Cetrimid
Detektor	:	Photodiodenarray Wellenlängenbereich 190 - 350 nm

TBA = Tetrabutylammoniumhydroxid

Die Trennung von Iodid und Iodat war bei jeder der verwendeten Säulen-Eluent-Kombinationen erfolgreich. Iodat und Chlorid dagegen besitzen eine vergleichbare Affinität zu den stationären Phasen, so daß ihre Retentionszeiten sehr ähnlich sind. Eine Trennung konnte nicht erreicht werden, was mit Hilfe von Absorptionsspektren (Photodiodenarraydetektor) zu Beginn und Ende des gemeinsamen $\text{IO}_3^-/\text{Cl}^-$ -Peaks bestätigt werden konnte. Die Daten zu den Optimierungsversuchen sowie ein Absorptionsspektrum und das dazugehörige Chromatogramm, sind im Anhang in Tab. A 2 bzw. Abb. A 1 und Abb. A 2 enthalten.

Da ein IO_3^- -Nachweis unter den vorliegenden Bedingungen chromatographisch nicht möglich war, sollte versucht werden, den Nachweis voltammetrisch zu führen.

Die voltammetrische Iodatbestimmung gelang unter den in Tab. 5 angeführten Bedingungen ausschließlich in stark alkalischer Lösung von pH 12 [42]. Eine Bestimmung in neutralem Milieu, wie dies für den Iodatnachweis in an Natriumchlorid gesättigter, gealterter Kaliumiodidlösung notwendig ist, um Gleichgewichtsverschiebungen in der Lösung auszuschließen, war unter den gleichen Bedingungen nicht möglich.

Prinzip und Wirkungsweise der Voltammetrie werden in Kap. 2.8.1. näher erläutert.

Tab. 5: Parameter zur polarographischen Iodatbestimmung bei pH 12

Grundelektrolyt	: 20 ml H ₂ O + 0,5 ml 1 M NaOH
Probe	: Aliquot der IO ₃ ⁻ -Standardlösung
Arbeitselektrode	: DME (<u>D</u> ropping <u>M</u> ercury <u>E</u> lectrode)
Referenzelektrode	: Ag/AgCl, 3 M KCl
Hilfselektrode	: GCE (<u>G</u> lassy <u>C</u> arbon <u>E</u> lectrode)
Entlüftung	: 300 s
Startspannung	: -0,6 V
Spannungsvorschub- geschwindigkeit	: 10 mV/s
I _{comp}	: 0
IC _{comp}	: 1
Pulsamplitude	: -100 mV
Peakmaximum	: -1,02 V

2.3. REDUKTIVE VORBEHANDLUNG DER AUFGABELÖSUNG

Der Instabilität von Iodidlösungen sollte dadurch Rechnung getragen werden, daß die Modellösungen einer Reduktion unterzogen werden, die alle vorhandenen Iodspezies quantitativ in Iodid überführt. Die Wirksamkeit der Reduktionsmittel wurde zunächst mit Hilfe der Ionenchromatographie und angeschlossener amperometrischer Detektion überprüft, bevor die Modellösungen der aufwendigen Matrixabtrennung unterzogen wurde.

Als mögliche Reduktionsmittel kamen eine 0,01 M Natriumthiosulfatlösung und Schweflige Säure in Frage. Je ein Aliquot einer $2,5 \cdot 10^{-3}$ M I₂⁻, $5 \cdot 10^{-3}$ M KIO₃⁻ und einer $5 \cdot 10^{-3}$ M KIO₄-Lösung wurden 1 : 1 sowohl mit Schwefliger Säure als auch mit 0,01 M Natriumthiosulfatlösung versetzt und auf ihren Iodidgehalt hin untersucht. Desweiteren wurde eine 6 Monate alte

Kaliumiodid-Modellösung mit und ohne Reduktionsmittel nach erfolgter 1 : 10 Verdünnung auf ihre Iodidkonzentration überprüft. Eine Eichgerade in einem Bereich von 0,01 - 0,001 M Iodid in 0,6 M Natriumchloridlösung (das entspricht einer 1 : 10 verdünnten gesättigten Natriumchloridlösung) diente als Referenzsystem. Die Versuchsparameter der Iodidbestimmung sind der Tab. 6 zu entnehmen.

Tab. 6: Parameter der Ionenchromatographie und der amperometrischen Detektion

Injektionsschleife	: 50 μ l
Vorsäule	: AG 5, 6 x 50 mm
Trennsäule	: HPIC AS 5, 6 x 250 mm
Suppressorsäule	: AMMS (Anionenmicromembransuppressor)
Regenerationslösung	: 0,025 M H ₂ SO ₄
Eluent	: 2 V/V % CH ₃ CN 0,0008 M 4-Cyanophenol 0,0043 M NaHCO ₃ 0,0034 M Na ₂ CO ₃ H ₂ O
Flußrate	: 1,5 ml/min
Detektor	: amperometrischer Pulsdetektor Meßbereich : 1000 nA Potential : + 0,2 V Pulszeit : 60 μ s Responsetime : 1 s

Nur mit Schwefliger Säure gelang eine quantitative Reduktion aller Iodspezies zu Iodid (Kap.4.2.).

Zur Kombination der reduktiven Vorbehandlung mit dem Matrixabtrennverfahren wurden den 3 ml der Aufgabelösung (NaCl und I⁻) 400 µl Schweflige Säure (64,01 Gew.%) zugesetzt. Die Lösung wurde anschließend mit 140 µl 1 M Natronlauge neutralisiert, um eine möglichst geringe Abweichung von den Eigenschaften der ursprünglichen Aufgabelösung zu erhalten. Eine Störung des Matrixabtrennverfahrens für Iodid trat weder durch die reduktive Vorbehandlung, noch durch die angeschlossene Neutralisierung der Modellösung auf (Kap. 4.2.).

Durch die reduktive Vorbehandlung war gewährleistet, daß alle Iodioxidationsprodukte in Form von Iodid vorlagen. Die folgenden Versuche zur Gesamtiodbestimmung konnten deshalb auf die Analyse von Iodid beschränkt werden.

2.4. DIREKTE IODIDBESTIMMUNG

Es wurde untersucht, inwieweit Iodid direkt in gesättigter Natriumchloridlösung mittels der angewendeten Ionenchromatographie bestimmt werden kann. Zur Detektion wurde ein gepulster amperometrischer Detektor eingesetzt, der den Vorteil besitzt, auf Grund des gewählten Potentials spezifisch auf Iodid zu reagieren.

Für die direkte Iodidanalyse wurden die in Tab. 7 aufgeführten Parameter ausgewählt.

Es wurde eine Verdünnungsreihe für Kaliumiodid in gesättigter Natriumchloridlösung hergestellt. Zur Erstellung einer Kalibrierkurve von Iodid in gesättigter Natriumchloridlösung mußten die Proben der Verdünnungsreihe 1 : 10 mit bidestilliertem Wasser verdünnt werden, um eine Überlastung der Silberelektrode durch Chlorid auszuschließen. Für jeden Punkt der Geraden wurden drei Werte ermittelt. Ab einer Konzentration von

10^{-5} mol/l Iodid in 1 : 10 verdünnter gesättigter Natriumchloridlösung, was einer Konzentration von 10^{-4} mol/l in gesättigter Natriumchloridlösung entspricht, war eine Detektion kleinerer Konzentrationen nicht mehr möglich.

Tab. 7: Parameter zur direkten Iodidanalyse

Injektionsschleife	: 50 μ l
Vorsäule	: GS 5, 6 x 50 mm
Trennsäule	: AS 5, 6 x 250 mm
Suppressorsäule	: AMMS, 9 x 250 mm (Anionenmicromembransuppressor)
Regenerationslösung	: 0,025 M H_2SO_4
Eluent	: 2 V/V % CH_3CN 0,0008 M 4-Cyanophenol 0,0043 M $NaHCO_3$ 0,0034 M Na_2CO_3 H_2O
Flußrate	: 1 ml/min
Detektor	: gepulstes Amperometer Arbeitselektrode : Ag Referenzelektrode : Ag/AgCl Gegenelektrode : Glaskohlenstoff Arbeitspotential : + 0,2 V Pulszeit : 60 μ s Responsetime : 1 s

Die direkte Iodidanalyse war damit zu unempfindlich. Auf eine vorausgehende Chloridabtrennung konnte demnach nicht verzichtet werden.

2.5. CHROMATOGRAPHISCHE MATRIXABTRENNUNG

Zur Matrixabtrennung und der Trennung der Spezies I^- , TcO_4^- und UO_2^{2+} voneinander sollte die klassische Säulenchromatographie angewandt werden. Daneben wurden zur Analyse der Elemente moderne chromatographische Verfahren wie HPLC und IC (Ion Chromatography) eingesetzt, die eine Bestimmung der Spezies direkt an die Abtrennung derselben anschließt.

2.5.1. CHROMATOGRAPHIE

2.5.1.1. PRINZIP DER CHROMATOGRAPHIE [43,44,45,46]

Die chromatographische Trennung beruht auf den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten zweier Komponenten zwischen einer stationären Phase, der Säulenpackung, und einer mobilen Phase, dem Eluenten. Im Falle der Ionenaustauschchromatographie besteht die stationäre Phase aus einer Grundmatrix, die fixierte Ionen wie quaternäre Ammoniumgruppen oder Sulfonsäuregruppen als funktionelle Gruppen enthält. Gegenionen aus der mobilen Phase stellen durch Bildung von Ionenpaaren die Elektroneutralität her. Das Austauschprinzip besteht in der mehrmaligen Wiederholung kurzzeitiger Rückhaltung der Probeionen an den funktionellen Gruppen und dem anschließenden Austausch der Probeionen gegen die Ionen aus der mobilen Phase. Es stellt sich demnach mehrfach ein Gleichgewicht zwischen den Ionen einer Komponente in den beiden Phasen ein.

Je höher der Verteilungskoeffizient K eines Ions ist, um so stärker ist seine Affinität zur stationären Phase. Die Trennung verschiedener Komponenten erfolgt auf Grund unterschiedlicher Affinität der Probeionen zur stationären Phase.

$$K = \frac{[\text{Matrix-NH}_4^+\text{A}^-]_s \cdot [\text{X}^-]_m}{[\text{Matrix-NH}_4^+\text{X}^-]_s \cdot [\text{A}^-]_m} \quad \text{Gl. 1}$$

- K = Verteilungskoeffizient
A = Gegenion
X = Probeion
s = feste (solid) Phase
m = mobile Phase

Die Güte einer Säulentrennung wird durch die Auflösung R beschrieben. Die Auflösung R ist ein Produkt aus drei Termen, die die Eigenschaft des Trennsystems beschreiben.

$$R = \frac{1}{a} \cdot \sqrt{N} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k'}{k' + 1} \quad \text{Gl. 2}$$

a b c

- N = Anzahl theoretischer Böden
 α = Selektivität
k' = Kapazitätsverhältnis

Term a steht für die Effizienz einer Trennsäule. Die Effizienz steht in Relation zur Anzahl theoretischer Böden N einer Säule, auf denen sich das Trenngleichgewicht einstellen kann, bzw zur Höhe eines theoretischen Bodens HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate), dessen Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Eluenten durch die van Deemter-Gleichung ausgedrückt ist. Der Effizienzterm ist ein kinetischer Term.

Dagegen sind die Terme b und c thermodynamische Parameter. Die Selektivität α einer Säule beschreibt die relative Trennung der Komponenten auf Grund ihrer unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten K.

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1} \quad \text{Gl. 3}$$

Der Kapazitätsterm c ist ein Maß für die Rückhaltung einer Komponente auf der Säule und bestimmt somit die Eignung einer stationären Phase für ein bestehendes Trennproblem. Das Kapazitätsverhältnis k' ist mit dem Verteilungskoeffizienten K korreliert.

$$K = k' \cdot \frac{V_m}{V_s} \quad \text{Gl. 4}$$

V_m = Volumen der mobilen Phase

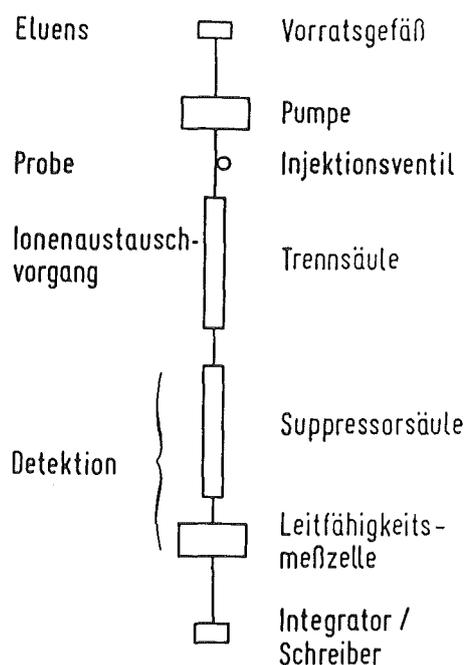
V_s = Volumen der stationären Phase

2.5.1.2. AUFBAU DER IONENCHROMATOGRAPHIE UND DES LEITFÄHIGKEITSDETEKTORS

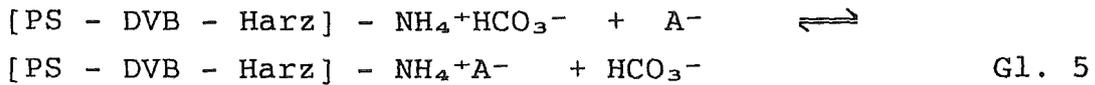
Die Ionenchromatographie, wie sie in dem benutzten Ionenchromatographen 2010 i der Firma Dionex angewendet wurde, ist eine sogenannte Zwei-Säulen-Technik. Neben einer Säule, auf der die eigentliche Trennung der Komponenten stattfindet, besteht die Apparatur aus einer zweiten Säule, einer sogenannten Suppressorsäule. Sie hat die Aufgabe, den bei der Leitfähigkeitsdetektion

störenden Elektrolyt-Untergrund des Eluenten zu eliminieren, und gleichzeitig die Leitfähigkeit der Probe zu erhöhen. Abb. 3 zeigt schematisch den Aufbau des Ionenchromatographen.

Abb. 3: Blockschema eines Ionenchromatographen

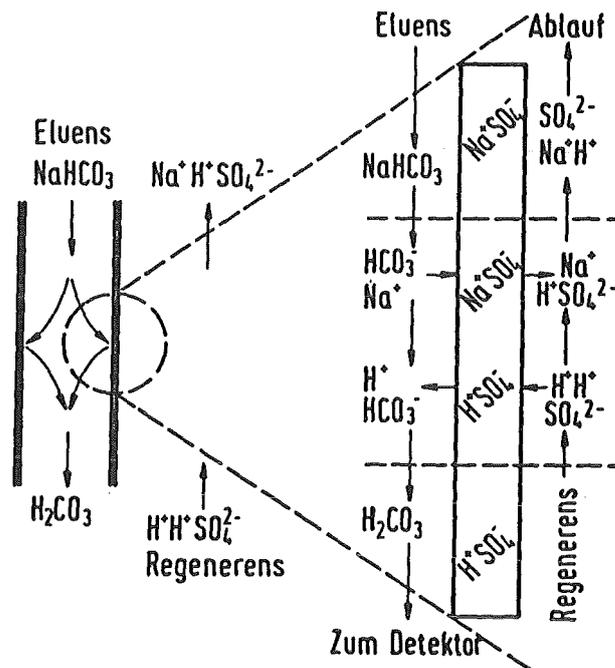


Die stationäre Phase einer Anionenaustauschersäule besteht aus oberflächensulfonylierten Polystyrol-Divinylbenzol-Harz-Teilchen (PS-DVB-Harz, Korngröße: 10-25 μm), an die poröse Latexteilchen mit einer Korngröße von ca 0,1 μm geknüpft sind. Diese Latexteilchen enthalten quarternäre Ammoniumgruppen als funktionelle Gruppen. Das Säulenmaterial ist nur im Bereich kleinerer Drucke bis zu 70 bar stabil. Als Elutionsmittel wird bei der Anionentrennung im allgemeinen ein Karbonatpuffer eingesetzt:



Benutzt man zur Trennung eine Anionenaustauschersäule, muß eine Kationenaustauschersäule als Suppressor nachgeschaltet werden. Eingesetzt wurde ein Hohlfaser-Membransuppressor. Kernstück dieses Suppressors ist ein Zylinder aus einer halbdurchlässigen Membran, in dessen Innern der Natriumkarbonatpuffer (Eluent) im Gegenstrom zu der an der Außenseite vorbeiströmenden Regenerierlösung aus verdünnter Schwefelsäure fließt. Im Suppressor werden durch Ersetzen der Kationen durch Protonen einerseits aus den Eluenten nichtleitende Kohlensäure, und andererseits aus den Probeionen stark dissoziierte und damit gut leitende Säuren gebildet. Die nachfolgende Abb. 4 zeigt die Funktionsweise eines Anionenmembransuppressors.

Abb. 4: Funktionsweise des Anionenmembransuppressors



Die elektrische Leitfähigkeit der im Eluat vorliegenden Ionen dient der Detektion. Die Leitfähigkeitszelle enthält zwei entgegengesetzt geladene Elektroden, die vom Eluentstrom umspült werden. Zwischen den Elektroden fließt in Anwesenheit von Ionen ein Strom, der bei kleinen Konzentrationen linear von der Konzentration der Ionen abhängt. Da die Leitfähigkeit stark temperaturabhängig ist, sie ändert sich um 2 % pro Grad Temperaturdifferenz, wird über einen Mikroprozessor ein Temperaturkoeffizient ermittelt, der die durch die Temperatur verursachten Schwankungen in der Leitfähigkeit elektronisch kompensiert.

2.5.1.3. UNTERSCHIEDE IM AUFBAU VON HPLC UND IC [45,47,48,49]

Die HPLC ist im Gegensatz zur IC eine Einsäulen-Technik. Bei einer Einsäulen-Technik wird ausschließlich eine Trennsäule benutzt. Zur sich direkt anschließenden Detektion ist keine weitere Behandlung des Elutionsmittels notwendig. Eine chemische Umsetzung der Probe nach der Säule ist nur in einigen Fällen erforderlich.

In der HPLC wird eine optimale Trennleistung durch den Einsatz von Säulenmaterialien extrem kleiner Korngrößen von 5 - 10 µm und einer sehr engen Korngrößenverteilung erreicht. Auf Grund der kleinen Korngröße entsteht beim Durchfluß des Eluenten ein hoher Rückdruck. Im HPLC-System werden Drucke bis zu 400 bar erreicht. Als geeignetes Säulengrundmaterial steht Silicagel zur Verfügung, an das über chemische Bindungen die funktionellen Gruppen geknüpft sind. Das Spektrum verfügbarer funktioneller Gruppen ist in der HPLC wesentlich größer als in der IC und reicht von Ionenaustauschergruppen über polare Gruppen zu vollständig unpolaren Kohlenwasserstoffketten. Entsprechend ist die HPLC für die Trennung einer

Vielzahl verschiedener Stoffgruppierungen einsetzbar. Ihr Hauptaufgabengebiet liegt in der Trennung organischer Substanzen. Für die zur Bestimmung von Ionen angewendete Ionenaustauschchromatographie werden die selben funktionellen Gruppen wie in der IC verwendet. Für den Anionenaustausch kommen quarternäre Ammoniumgruppen und für die Kationentrennung Sulfonsäuregruppen in Frage.

Die Kapazität der ionischen Säulenmaterialien sind mit durchschnittlich 1 meq/g wesentlich größer als die der IC - Materialien, deren Kapazität zwischen 0,007 und 0,07 meq/g liegt. Zur Elution sind aus diesem Grunde höher konzentrierte Ionenlösungen notwendig, die den Einsatz von Leitfähigkeitsdetektoren ausschließen.

Zum Nachweis der Verbindungen werden hauptsächlich UV-VIS-Detektoren, aber auch Elektrochemie- oder Fluoreszenzdetektoren verwendet.

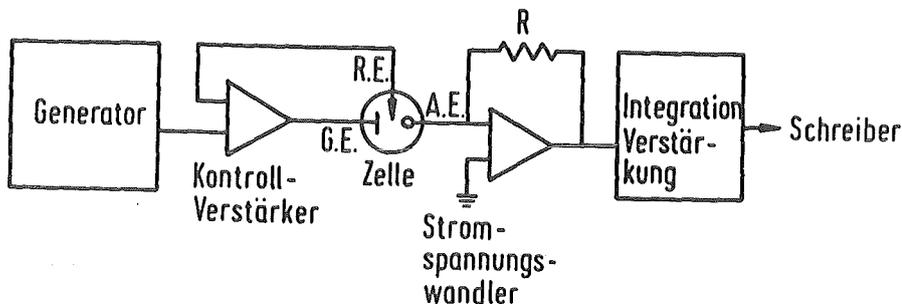
2.5.1.4. PRINZIP UND WIRKUNGSWEISE DES AMPEROMETRISCHEN DETEKTORS [47,50]

Die amperometrische Detektion weist Spezies auf Grund eines Stromflusses nach, der bei der Oxidation oder Reduktion dieser Spezies an der Oberfläche einer Elektrode entsteht. Der Strom ist der Konzentration der Spezies in der Lösung über einen gewissen Bereich proportional, so daß über Kalibriergeraden unbekannt Konzentrationen ermittelt werden können.

Die Durchflußzelle eines Amperometers enthält drei Elektroden, eine Arbeitselektrode (Ag, Au oder Pt), eine Referenzelektrode (Ag/AgCl) und eine Gegenelektrode (Glas-kohlenstoff). Zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode wird das Redoxpotential angelegt. Die

Gegenelektrode hat die Aufgabe, das angelegte Potential aufrecht zu erhalten und einen Stromfluß über die Referenzelektrode zu verhindern. Bei der gepulsten Amperometrie werden zwischen Arbeits- und Referenzelektrode in ständigem Wechsel drei verschiedene Potentiale angelegt. Nach dem Potential, das zur Auslösung des Redoxvorganges notwendig ist, wird zunächst ein positiveres und dann ein negativeres Potential (relativ zum Arbeitspotential betrachtet) angelegt. Die beiden zusätzlichen Potentiale dienen der Reinigung der Arbeitselektrode, so daß bei der Messung immer gleiche Bedingungen gewährleistet sind. Der beim Redoxvorgang resultierende Strom wird in kurzen Zeitintervallen von 60 μ s gemessen. Abb. 5 stellt den schematischen Aufbau des gepulsten amperometrischen Detektors dar.

Abb. 5: Schematische Darstellung des gepulsten amperometrischen Detektors



A.E. = Arbeitselektrode R.E. = Referenzelektrode G.E. = Gegenelektrode
R = Widerstand

2.5.1.5. PRINZIP UND WIRKUNGSWEISE DES UV-VIS-DETEKTORS [45,47]

UV-VIS-Detektoren sind für den Nachweis von Substanzen geeignet, die befähigt sind, Licht einer bestimmten Wellenlänge bzw einer Energie im UV- oder sichtbaren Bereich zu absorbieren. Die Energieaufnahme führt zu einer Anhebung von Elektronen aus dem Grundzustand in angeregte Zustände. Gemessen wird die durch die Absorption verlorene Intensität eines Lichtstrahls im Vergleich zur ursprünglichen Intensität dieses Strahls. Die mathematische Grundlage der Absorptionsmessung bildet das Lambert-Beer'sche Gesetz.

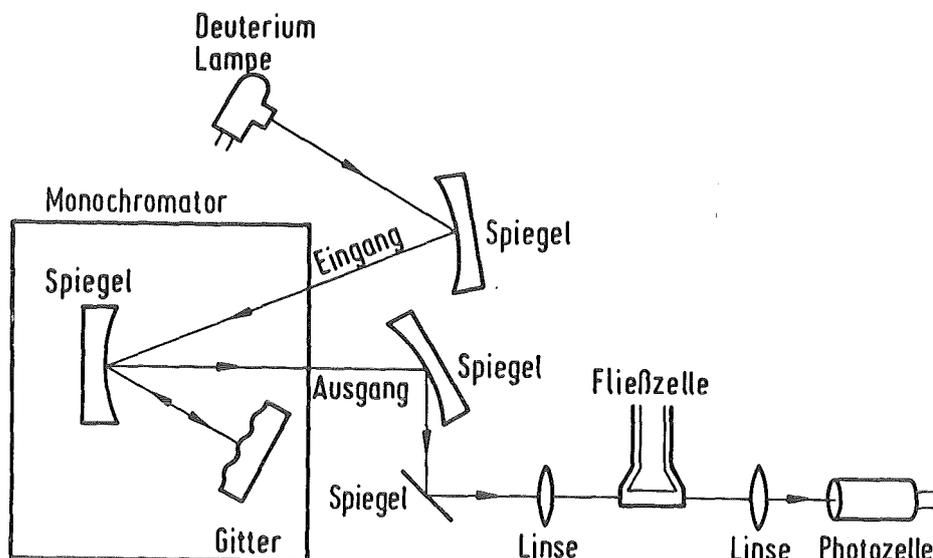
$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot d \cdot c \quad \text{Gl. 6}$$

- E = Extinktion
- I₀ = Intensität des einfallenden Lichtes
- I = Intensität nach dem Absorptionsvorgang
- ε = molarer Extinktionskoeffizient
- d = Schichtdicke der Meßzelle
- c = molare Konzentration

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die Konzentration der Probelösung der Extinktion direkt proportional.

Der optische Aufbau eines UV-VIS-Spektrometers ist in Abb. 6 wiedergegeben.

Abb. 6: Schematischer Aufbau eines UV-VIS-Spektrometers



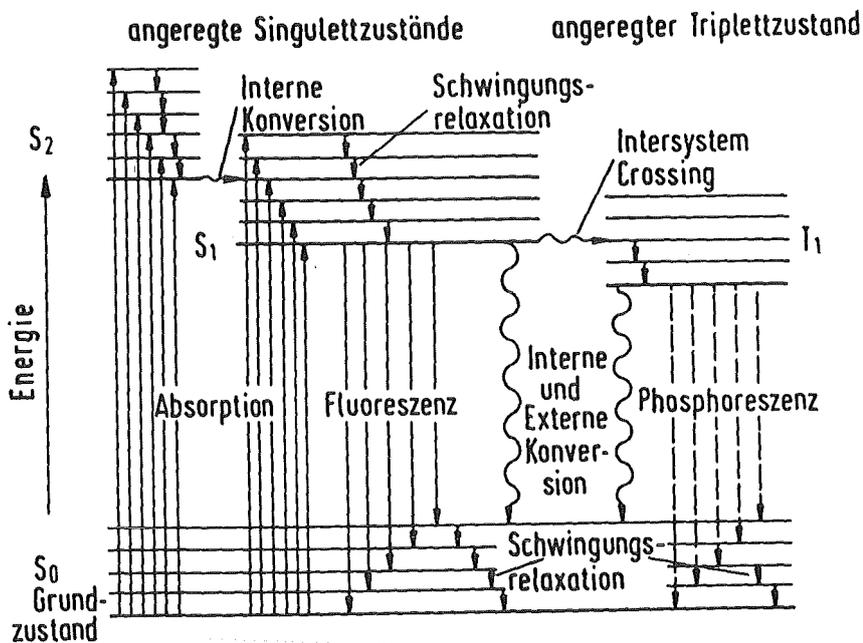
In Abhängigkeit vom Wellenlängenbereich dient eine Deuterium- (UV) oder eine Wolframlampe (sichtbar) als Lichtquelle. Der Lichtstrahl wird über mehrere Spiegel und ein Gitter (Monochromator) durch ein Linsensystem in die Durchflußzelle fokussiert. Der austretende Strahl wird ebenfalls fokussiert und direkt auf einen Photomultiplier geleitet. Zur Referenz wird in Einstrahlmeßgeräten gegen Luft gemessen.

UV-VIS-Durchflußdetektoren sind für eine Vielzahl organischer und anorganischer Substanzen einsetzbar, deren molarer Extinktionskoeffizient im Absorptionsmaximum hoch genug ist, um die Absorption deutlich von der Untergrundabsorption des Eluenten abzuheben. Die UV-VIS-Spektrometrie zeichnet sich durch einen breiten linearen Bereich aus.

2.5.1.6. PRINZIP UND WIRKUNGSWEISE DES FLUORESCENZ-DETEKTORS [45,47,51]

Zunächst soll auf die prinzipiellen Vorgänge in der Fluoreszenzspektroskopie eingegangen werden. Eine schematische Darstellung dieser Vorgänge ist in Abb. 7 enthalten.

Abb. 7: Energiediagramm für ein Fluoreszenzsystem

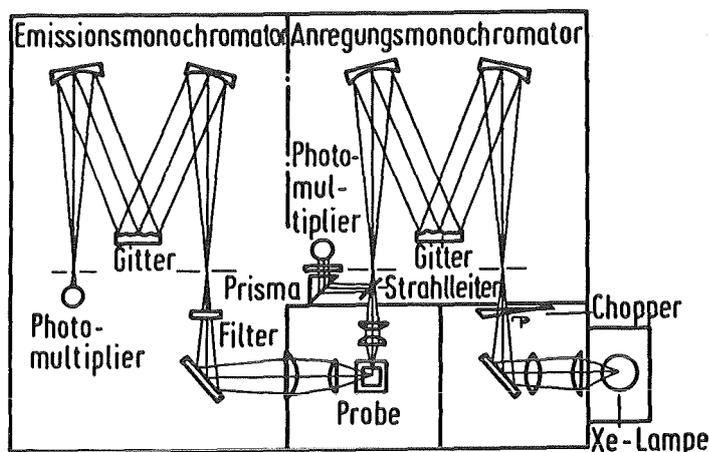


Um die zu bestimmenden Moleküle zur Emission von Fluoreszenzlicht anzuregen, muß ihnen Energie in Form von Lichtquanten zugeführt werden. Durch die Lichtabsorption werden Elektronen unter Beibehaltung der Spinmultiplizität aus dem Grundzustand S_0 in verschiedene Schwingungsniveaus der höher angeregten Elektronenzustände S_x angehoben. Durch Interne Konversion gehen die Elektronen in den Schwingungsgrundzustand des ersten

angeregten Elektronenniveaus über. Interne Konversion setzt die Überlappung von Schwingungsniveaus der angeregten Elektronenzustände voraus. Vom Grundzustand des ersten angeregten Elektronenniveaus aus kann die erwünschte Emission des Lichts, die mit der Rückkehr des Elektrons in verschiedene Schwingungsniveaus des Grundzustandes verknüpft ist, durch zwei Vorgänge gestört werden. Neben der strahlungslosen Desaktivierung, zum Beispiel durch Stöße mit anderen Molekülen, kann ein Elektronenübergang unter Spinumkehr (Intersystem Crossing) in einen energetisch tieferliegenden Triplettzustand T_1 erfolgen, von dessen Schwingungsgrundzustand aus ein Elektronenübergang in den Grundzustand S_0 unter Emission von Phosphoreszenzlicht erfolgt. Die Lebensdauer des Triplettzustandes ist um Größenordnungen länger als die des angeregten ersten Elektronenzustandes.

Abb. 8 zeigt den schematischen Aufbau der optischen Einheit eines Fluoreszenzdetektors.

Abb. 8: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzdetektors



Das gepulste Licht einer Xenonlampe wird mit Hilfe eines Spiegelsystems auf ein optisches Gitter gelenkt. Das monochromatische Licht fällt auf eine Durchflußküvette. Das Emissionslicht wird senkrecht zur Einstrahlrichtung von einem Linsensystem fokussiert und über ein weiteres Gitter auf den Photomultiplier gelenkt. Von der Durchflußküvette wird ein Teil des Lichtstrahls abgelenkt und als Referenz gemessen.

2.5.2. METHODE ZUR MATRIXABTRENNUNG UND TRENNUNG VON IODID UND PERTECHNETAT

Zur Analyse der Elemente Iod, Uran und Technetium in der Modellösung war es unumgänglich, die störende Matrix aus gesättigter Natriumchloridlösung abzutrennen. Iod, Uran und Technetium sollten voneinander getrennt werden. Daneben mußte berücksichtigt werden, daß in realen Auslauglösungen eine Vielzahl anderer Spezies neben den zu bestimmenden Ionen vorliegen. Zur Lösung dieses Problems wurde eine chromatographische Methode gewählt.

Für jedes einzelne Element wurde unter Berücksichtigung der Tatsache ein Verfahren ausgearbeitet, daß die beiden weiteren Spezies aus derselben Lösung analysiert werden sollten. Die Querverbindungen zu den jeweils beiden anderen Spezies wurden durch Simulation ihrer Anwesenheit geschaffen, indem die Spül- und Elutionsvorgänge durchgeführt wurden, die für die Bearbeitung der jeweiligen Spezies notwendig gewesen wären. Die für die drei Spezies existierenden Teilverfahren wurden dann so kombiniert, daß ihre Analyse aus einer Lösung möglich wurde. Der experimentelle Ablauf der Einzelschritte soll hier nicht im Detail aufgeführt werden, sondern nur die experimentelle Durchführung der endgültigen Kombination der Teilschritte zu einem Verfahren für alle drei Elemente. Die Beschreibung der Einzelschritte würde zu Wie-

derholungen führen, da bei ihrer Ausarbeitung bereits die angestrebte Kombination mitberücksichtigt wurde, so daß die endgültige Verknüpfung keine Änderungen der einzelnen Verfahrensschritte bewirkte.

Im ersten Schritt des Verfahrens konnte die Abtrennung der Matrix und der Uranylionen von den Spezies Iodid und Pertechetat erreicht werden. Iodid und Pertechetat wurden im selben Verfahrensschritt voneinander getrennt, während die Uranylionen in einem zweiten Schritt von der Matrix separiert wurden.

Apparatur

Die Apparatur für das dazu angewendete chromatographische Verfahren bestand aus einer Pulsationspumpe (ProMinent mikro, CfG), einer Säule und einem Fraktionssammler mit Zeitschaltuhr (circular II, Reichelt Chemie Technik). Die Säule wurde aus einem Plexiglasrohr gefertigt. Sie hatte einen Innendurchmesser von 1,0 cm und war 16 cm lang. Verschlossen wurde die Säule mit einem Gummistopfen und einem Gewinde- deckel.

Anionenaustauscherharz

Die Plexiglassäule wurde mit 4,0 g in Wasser aufgeschlammtem Polystyrol-Divinylbenzol-Harz AG 1 X8, einem stark basischen Anionenaustauscher der Korngröße 100 - 200 mesh, gefüllt. Die Schütthöhe betrug 12,5 cm.

Das Harz war vor seinem Einsatz mit je 500 ml 2 M Natriumnitratlösung, 0,1 M Salpetersäure und einer Lösung aus 3,4 M Perchlorsäure und 0,1 M Wasserstoffperoxid konditioniert worden. Direkt vor Aufgabe der Probelösung wurde mit 500 ml bidestilliertem Wasser gespült. Alle Konditionier- und Elutionslösungen wurden mittels einer Pulsationspumpe gefördert. Die Flußrate betrug 2 ml/min.

Probelösung

Zu 3 ml gesättigter Natriumchloridlösung wurden die entsprechend gewählten Aliquote der Standardlösungen von Uranyl nitrat, Kaliumiodid und Kaliumpertechnetat pipettiert. Zur Stabilisierung des Iodids wurde dieser Modellauflösung 400 µl Schweflige Säure (64,01 Gew.%) zugesetzt. Die Lösung wurde mit 120 µl 1 M Natronlauge auf pH 5,5 - 6,0 gebracht. Die Aufgabe der so hergestellten Modellösung auf das Harz erfolgte mittels Pipette. Anschließend wurde mit 3 x 1 ml bidestilliertem Wasser gespült.

Alle Standardlösungen wurden aus einer entsprechenden Stammlösung durch Verdünnung mit gesättigter Natriumchloridlösung hergestellt.

Spülen und Elution

Nach der Probenaufgabe wurde das nicht adsorbierte Uranylion mit 60 ml bidestilliertem Wasser von der Säule gespült. Die Uranfraktion, die auch den Hauptanteil des Natriumchlorid enthielt, wurde aufgefangen. Es folgte ein Zwischenspülgang mit 110 ml 0,2 M Natriumnitratlösung. Die Spüllösung wurde verworfen. Anschließend wurde das Iodid mit 150 ml 2,0 M Natriumnitratlösung eluiert. Die Iodidfraktion wurde mittels einer Iodidselektiven Elektrode in ihrer Konzentration bestimmt. Zur Ermittlung der Elutionskurve wurden Fraktionen von 9 ml gesammelt. Die übrigen Bestimmungen wurden in der Gesamtfraktion von 150 ml vorgenommen. Es folgte ein weiterer Zwischenspülgang mit 20 ml bidestilliertem Wasser, um einen Konzentrationsniederschlag an Natriumnitrat in der folgenden Elutionslösung zu vermeiden. Die Spüllösung wurde wiederum verworfen. Die Elution des noch auf dem Harz adsorbierten Pertechnetats wurde mit 60 ml einer Lösung, bestehend aus 3,4 M Perchlorsäure und 0,1 M Wasserstoffperoxid, durchgeführt. Zur Erstellung der

Elutionskurve wurden Fraktionen von 7,0 ml gesammelt. Die Technetiumdetektion erfolgte mittels Flüssigszintillation. Auf die Analyse der einzelnen Fraktionen wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

2.5.3. METHODE ZUR MATRIXABTRENNUNG VON URAN

Apparatur

Für die Matrixabtrennung und für die Urananreicherung wurde die Säule des Trennverfahrens für Iodid und Per-technetat übernommen. Da bei der Kombination der beiden Teilschritte das große Volumen der Aufgabelösung des zweiten Schritts in Betracht gezogen werden mußte, wurde die Aufgabe des modifizierten Eluats mit einer Schlauchpumpe der Firma Angiomed mit einer Drehzahl von 300 U/min durchgeführt. Die Schlauchpumpe wurde auf Grund ihrer Korrosionsbeständigkeit gegenüber der Aufgabelösung gewählt. Die Elutionslösung wurde wiederum durch eine Pulsationspumpe mit einer Flußrate von 2 ml/min gefördert.

Anionenaustauscherharz

Die Säule des ersten Matrixabtrennschrittes wurde wiederverwendet. Das Säulenmaterial mußte nach Abschluß des ersten Teilschrittes mit 150 ml 8 M Salzsäure konditioniert werden, bevor es für die Uranadsorption (zweiter Teilschritt) eingesetzt werden konnte. Wurde das Harz nicht konditioniert, brach ein großer Teil des aufgegebenen Uran(VI) durch, da auf der gesamten Säule die Lösung zu Beginn der Aufgabe nicht 8 molar an Salzsäure war, und dadurch die in der Aufgabelösung gebildeten Chlorokomplexe zerstört wurden. Während des Konditionierens sank das Harzbett geringfügig zusammen.

Aufgabelösung

Die gesamten 60 ml der Uranfraktion aus der

vorangegangenen Trennung wurden mit 110 ml rauchender Salzsäure versetzt, so daß die Lösung 8 molar an Salzsäure war. Die Aufgabelösung wurde auf Grund des großen Volumens mit Hilfe einer Schlauchpumpe aufgegeben. Die Flußrate betrug 0,3 ml/h.

Spülen und Elution

Auf die Probenaufgabe folgte ein kurzer Zwischenspülgang von 50 ml 8 M Salzsäure, um den Natriumchloridgehalt des nachfolgenden Eluats zu reduzieren. Uran wurde quantitativ mit 100 ml 0,1 M Salpetersäure eluiert. Die Bestimmung erfolgte durch Atomemissionsspektrometrie.

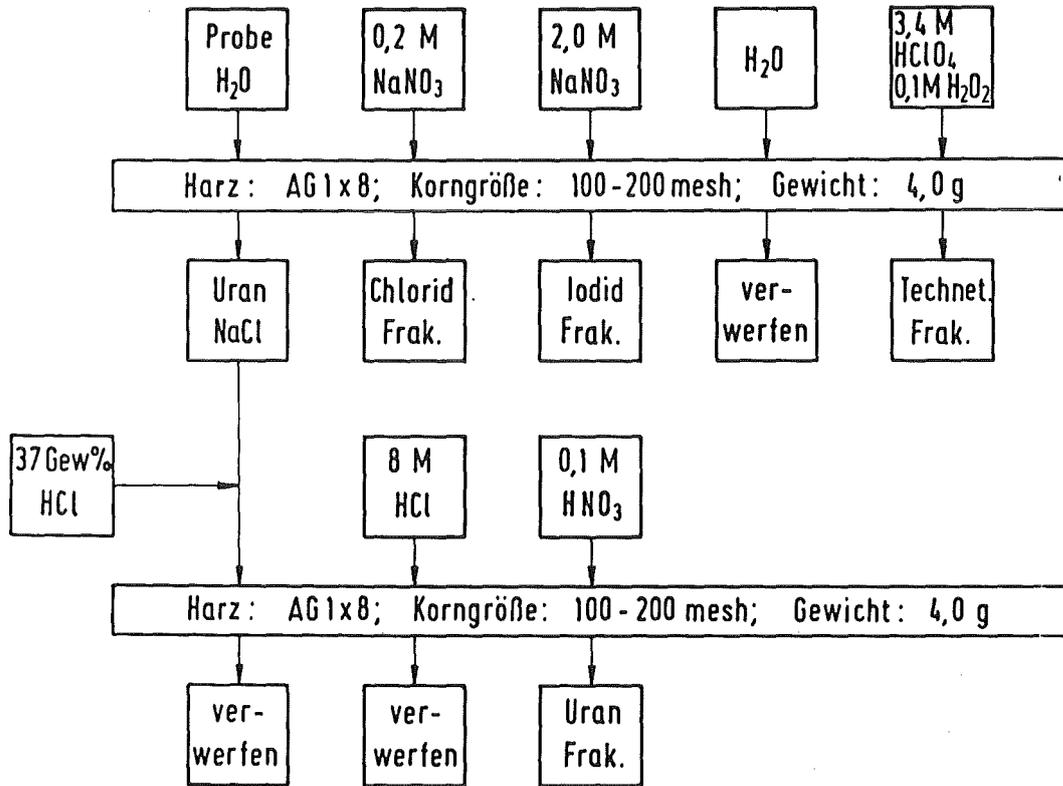
2.5.4. OPTIMIERUNG

Zur Optimierung der Verfahren in Bezug auf Volumen und Zusammensetzung von Spül- und Elutionslösungen wurden den jeweiligen Probenaufgabenlösungen $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ - oder $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ - Ionen zugesetzt. Uran-233 wurde per Alpha-zählung, Technetium-99-m mittels Gammazählung bestimmt.

In Abb. 9 ist das Blockschema des gesamten Matrixabtrennverfahrens dargestellt.

Tab. 8 enthält die zur Durchführung des Gesamtselektionsverfahrens notwendigen detaillierten Bedingungen.

Abb. 9: Blockschema des chromatographischen Matrixabtrennverfahrens



Tab. 8: Optimierte Bedingungen für das Gesamtselektionsverfahren

Matrixabtrennverfahren für I⁻ und TcO₄⁻

Aufgabelösung₁ : 3 ml NaCl ges.
400 µl H₂SO₃ (64,01 Gew.%)
120 µl 1 M NaOH
Aliquote der Stammlösungen :
UO₂(NO₃)·6 H₂O
KI
NH₄TcO₄

Harz : AG 1 X8
Korngröße : 100 - 200 mesh
Gewicht : 4,0 g
Schütthöhe : 12,5 cm
Innendurchmesser : 1,0 cm

UO₂²⁺-Elution : 60 ml H₂O bidest.
das Eluat dient in modifizierter Form
als Aufgabelösung 2

Spülen : 110 ml 0,2 M NaNO₃
I⁻-Elution : 150 ml 2,0 M NaNO₃
Detektion : Ionenselektive Elektrode
Spülen : 20 ml H₂O
TcO₄⁻-Elution : 60 ml 3,4 M HClO₄ / 0,1 M H₂O₂
Detektion : Flüssigszintillation

Matrixabtrennverfahren für UO₂²⁺

Konditionierung : 150 ml 8 M HCl
Flußrate : 2,0 ml/min
Aufgabelösung₂ : 60 ml UO₂-Eluat
110 ml HCl rauchend
Flußrate : 0,3 ml/min
Spülen : 20 ml 8 M HCl
UO₂²⁺-Elution : 100 ml 0,1 M HNO₃
Detektion : ICP-AES
Konditionierung : 250 ml H₂O bidest.
Flußrate : 2,0 ml/min

2.6. CHLORIDBESTIMMUNG MITTELS IC UND LEITFÄHIGKEITSDETEKTION

Der für Iodid vorgesehene Nachweis durch die Ionenselektive Elektrode wird durch die Anwesenheit schon relativ geringer Chloridkonzentrationen gestört, so daß das Chlorid von der Iodidfraktion abgetrennt werden muß. Zur Kontrolle der erfolgten Chloridabtrennung wurden alle Fraktionen des Iodid-Chlorid-Trennungsganges mittels der Ionenchromatographie und der angeschlossenen Leitfähigkeitsdetektion auf ihren Chloridgehalt hin untersucht.

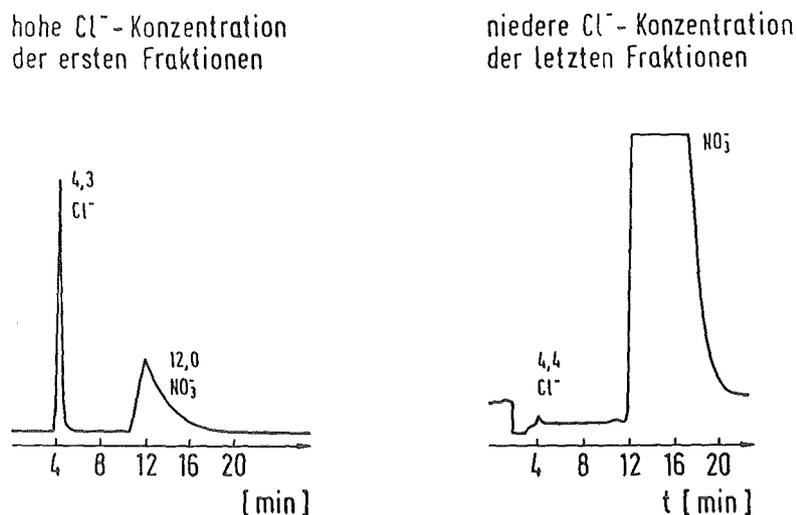
Die optimalen Arbeitsbedingungen zur Bestimmung von Chlorid sind in Tab. 9 aufgeführt.

Tab. 9: Parameter zur Chloridbestimmung mittels IC/
Leitfähigkeitsdetektion

Injektionsvolumen	: 50 µl
Vorsäule	: AG 2, 6 X 50 mm
Trennsäule	: AS 2, 6 X 250 mm
Suppressorsäule	: AMMS, 9 X 250 mm (<u>Anionenmicromembransuppressor</u>)
Regenerationslösung	: 0,025 M H ₂ SO ₄
Eluent	: 0,003 M Na ₂ CO ₃ 0,002 M NaOH
Flußrate	: 1,5 ml/min
Detektor	: Leitfähigkeitsdetektor Zellvolumen : 1,5 µl Meßbereich : 0,1 - 10.000 µS Temperaturkoeffizient : 1,7 % /°C Grundleitfähigkeit des Eluenten : 14 µS

Es wurde eine Anionenaustauschersäule verwendet (AS 2 von Dionex), in deren Elutionsverhalten das Chlorid deutlich vor dem Nitrat auftritt. Dies ist für das vorliegende Trennproblem von besonderer Bedeutung, da Nitrat sowohl beim Ausspülen des Chlorids, als auch bei der Iodidelution in einem hohen Überschuß vorliegt. Abb. 10 zeigt die Problematik der Trennung für hohe und niedere Chloridkonzentrationen in Gegenwart eines konstanten Nitratüberschusses.

Abb. 10: Chromatogramme der Chlorid-Nitrat-Trennung



Um den Meßbereich der Leitfähigkeitszelle nicht zu überschreiten, mußten die Fraktionen aus dem Matrixabtrennverfahren je nach Konzentration 1 : 1000 bzw 1 : 100 verdünnt werden.

Die Auswertung der Chromatogramme wurde über die im Integratorsystem des Chromatographen verfügbare externe Standardmethode durchgeführt. Hierbei wird jede ermittelte Peakfläche der Probe mit den Peakflächen einer zuvor aufgenommen Kalibriergerade verglichen.

Die erhaltenen Chloridkonzentrationswerte wurden einerseits zur Erstellung einer Elutionskurve und andererseits zur Optimierung des angestrebten Trennverfahrens eingesetzt.

2.7. IODIDBESTIMMUNG MIT DER IONENSELEKTIVEN ELEKTRODE

Da zu erwarten war, daß in den realen Auslauglösungen Iodid in Spuren enthalten ist, mußte eine empfindliche Analysenmethode gewählt werden. Die Iodidfraktionen aus der Matrixabtrennung wurden deshalb mit der Ionenselektiven Elektrode bestimmt.

2.7.1. PRINZIP UND WIRKUNGSWEISE DER IONENSELEKTIVEN ELEKTRODE [52,53]

Ionenselektive Elektroden sprechen, auch in Gegenwart anderer Ionen, selektiv auf ein Ion an. Gemessen wird das sich an der Phasengrenze einstellende Potential zwischen der zu bestimmenden Lösung und der Elektrode. Ein Potential, oder genauer die Aufladung einer Elektrode, entsteht zunächst durch den Phasenübertritt von den zu bestimmenden Ionen aus der Lösung in die Elektrode. Ursache ist der Gradient des chemischen Potentials an der Phasengrenze. Mit fortschreitendem Ladungsübertritt steigt die Aufladung der Elektrode, so daß es zu einer ansteigenden elektrostatischen Abstoßung der Ionen kommt. Die Hinreaktion wird verlangsamt und die Rückreaktion wird gesteigert. Unter der Rückreaktion versteht man den Austritt der Ionen aus der Elektrode in die Lösung. Wenn die Ionenströme in beiden Richtungen gleich groß sind, ist der Gleichgewichtsfall eingetreten, der abgewartet werden muß, um das an der Elektrode resultierende Potential ablesen zu können. Die Größe des sich an der Elektrode einstellenden Potentials ist nach

der Nernst'schen Gleichung abhängig von der Aktivität des zu bestimmenden Ions in der Lösung.

$$E = E_0 - \frac{2,3 RT}{nF} \cdot \ln [\text{Ion in der Lösung}] \quad \text{Gl. 7}$$

- E = Potential
E₀ = Standardpotential
R = Gaskonstante
T = Temperatur
n = Anzahl übertretender Elektronen
F = Faraday-Konstante

Für den speziellen Fall der Iodidelektrode läuft die Potential-einstellung wie folgt ab:

Die ionenselektive Membran der Iodidelektrode besteht aus einem Ag₂S/AgI-Mischpressling, der in die Meßlösung Ag⁺-Ionen abgibt, bis sich eine dem Löslichkeitsprodukt von AgI entsprechende Ag⁺-Konzentration eingestellt hat.

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{LP_{\text{AgI}}}{a_{\text{I}^-}} \quad \text{Gl. 8}$$

- LP = Löslichkeitsprodukt
a = Aktivität

Das Potential an der Elektrode wird durch die Aktivität der Ag⁺-Ionen bestimmt.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Ag^+} \quad \text{Gl. 9}$$

Da die Aktivität der Ag^+ -Ionen über das Löslichkeitsprodukt durch die I^- -Aktivität bestimmt wird, ist ursächlich die I^- -Aktivität potentialbestimmend.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{I^-} \quad \text{Gl.10}$$

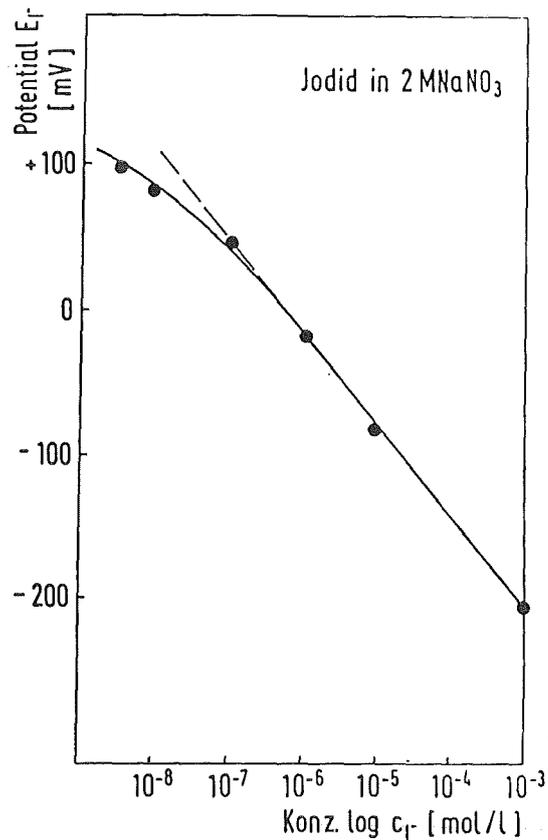
Das Potential der Elektrode kann nur im Vergleich zu einer Bezugselektrode, einem weiteren Halbelement, gemessen werden.

Die Auswertung der gemessenen Potentiale erfolgte über Kalibrierkurven, die mit Standardlösungen ermittelt wurden. Das Potential ist der Aktivität des Ions und nicht seiner Konzentration, der gesuchten Meßgröße, proportional. Nur bei konstanten Aktivitätskoeffizienten sind die Konzentrationen vergleichbar. Die Konstanz der Aktivitätskoeffizienten kann ausschließlich bei gleicher Ionenstärke in Standard- und Probelösung erwartet werden. Da dies nicht vorausgesetzt werden kann, werden allen zu bestimmenden Proben indifferente Lösungen hoher Ionenstärke, sogenannte ISA-Lösungen (Ionic Strength Aadjuster) zugesetzt. Damit ist die Gesamtionenstärke der Lösungen so hoch, daß die Schwankungen, die durch unterschiedliche Matrices in Standard und Probe auftreten können, nicht ins Gewicht fallen.

Die eingesetzte Iodidselektive Elektrode erlaubte die

Iodidbestimmung mittels Kalibrierkurve bis zu einer Konzentration von 10^{-6} mol/l Iodid. Abb. 11 zeigt die Abweichung der Kalibrierkurve von der Linearität für kleinere Iodidkonzentrationen.

Abb.11: Iodidkalibrierkurve in 2 M Natriumnitratlösung



Geringe Iodidkonzentrationen wurden mit Hilfe einer Standardaddition bestimmt, die von Gran auf das elektrochemische Problem bezogen wurde [54,55,56]. Bei der Standardaddition werden der Probelösung kleine, bekannte Volumina höher konzentrierter Standardlösungen mehrmals zugesetzt und die Potentiale der jeweils resultierenden Lösungen bestimmt.

$$\Delta E = S \cdot \log c \quad \text{Gl.11}$$

S = Nernst'sche Steigung

c = Konzentration

Für die Konzentration der resultierenden Lösung gilt:

$$c = \frac{c_0 V_0 + c_s V_s}{V_0 + V_s} \quad \text{Gl.12}$$

c_0 = Konzentration der ursprünglichen Probe [$\mu\text{g/ml}$]

c_s = Konzentration des addierten Standards [$\mu\text{g/ml}$]

V_0 = Probenvolumen [ml]

V_s = addiertes Volumen [ml]

Durch Kombination der Gleichungen 10 und 11 erhält man eine Geradengleichung:

$$(V_0 + V_s) \cdot 10^{E/S} = c_0 V_0 + c_s V_s \quad \text{Gl.13}$$

Trägt man $(V_0 + V_s) \cdot 10^{E/S}$ gegen das addierte Volumen V_s auf, erhält man eine Gerade, deren negativer x-Achsenabschnitt das Volumen der Standardlösung angibt, das die gleiche Menge an dem zu bestimmenden Ion enthält wie die zu untersuchende Lösung.

Problematisch bei der Standardaddition ist die Wahl der Konzentration der Additionslösung. Zu hohe Konzentrationen ergeben zu steile Geraden und zu große Fehler auf Grund zu kleiner x-Achsenabschnitte. Zu kleine Konzentrationen bilden zu geringe Potentialunterschiede nach der Addition, so daß auch hier große Fehler entstehen

können.

2.7.2. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG

Die Fraktionen des Iodideluats des Matrixabtrennverfahrens wurden mit der Iodidselektiven Elektrode bestimmt. Es wurde die in Tab. 10 beschriebene Meßeinrichtung eingesetzt:

Tab. 10: Iodidbestimmung mit Iodidselektiver Elektrode

Iodidselektive Festkörpermembranelektrode (Metrohm)
Referenzelektrode : Ag/AgCl/3 M KCl
Rührgeschwindigkeit : 300 U/min
Volumen : 9 ml (150 ml)

Alle Messungen wurden direkt in der Elutionslösung ohne ISA-Zusatz durchgeführt, da die Elutionslösung so hochkonzentriert an Natriumnitrat gewählt wurde, daß die zur Messung notwendige hohe Ionenstärke bereits vorlag.

2.8. TECHNETIUMANALYTIK

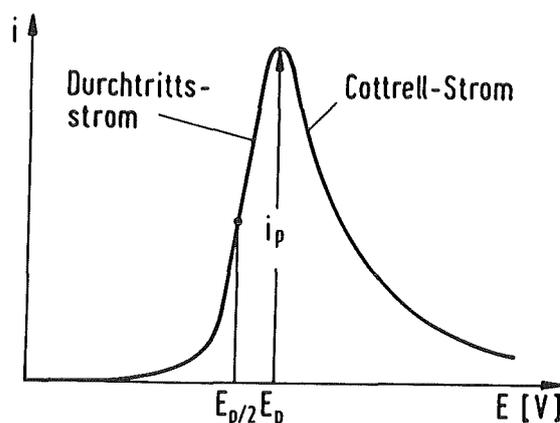
Als empfindliche Bestimmungsmethoden für den Pertechne-
tatanachweis wurden die Inverse Pulsvoltammetrie, die
Szintillation (Flüssigszintillation für Technetium-99-g
und Gammaszintillation für Technetium-99-m) und die
ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atom Emission
Spectroscopy) auf ihre Anwendbarkeit untersucht.

2.8.1. PRINZIP UND WIRKUNGSWEISE DER INVERSEN PULS- VOLTAMMETRIE [57,58,59]

Bei der inversen differentiellen Pulsvoltammetrie wird

das zu bestimmende Ion in einem ersten Schritt bei einem bestimmten Potential an der Elektrode angereichert und erst in einem zweiten Schritt durch Auflösung des angereicherten Ions voltammetrisch bestimmt. In der Voltammetrie werden an stromdurchflossenen Elektroden, die von der Elektrodenreaktion verursachten, zeitabhängigen Ströme in Abhängigkeit von der an der Elektrode anliegenden Spannung gemessen. Man erhält eine Stromspannungskurve, die in Abb. 12 dargestellt ist.

Abb. 12: Voltammetrische Stromspannungskurve



An der Elektrode bildet sich in der Meßlösung eine elektrische Doppelschicht (Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht) einer endlichen Dicke aus. Man fährt einen bestimmten Spannungsbereich ab. Zunächst fließen lediglich kleine Ströme, die auf Verunreinigungen in der Lösung zurückzuführen sind. Im weiteren Verlauf gelangt man in den Spannungsbereich, in dem an der Elektrode der Elektronenaustausch, also die Durchtrittsreaktion, stattfindet. In der Diffusionsgrenzschicht sind noch mehr Ionen vorhanden, als an der Elektrode sofort abreagieren können. Der Durchtrittsstrom steigt, bis an der Elektrode die Konzentration des Ions Null wird. In der

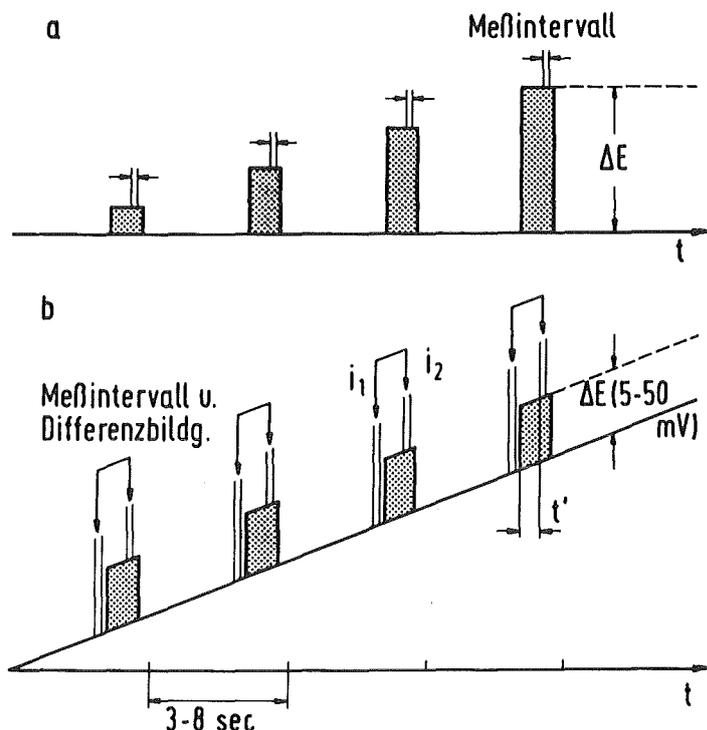
Diffusionsgrenzschicht baut sich ein linearer Konzentrationsgradient auf. Die Durchtrittsreaktion wird jetzt diffusionskontrolliert. Man erreicht das Maximum der Stromspannungskurve. Der Anstieg des Durchtrittsstroms wird bei der Messung nicht berücksichtigt, da erst ab Erreichen des Diffusionsgrenzstromes der fließende Strom proportional der Konzentration des zu bestimmenden Ions in der Lösung ist. In ungerührten Lösungen bleibt die Diffusionsgrenzschicht nach Ausbildung des linearen Konzentrationsgradienten nicht konstant, sondern verarmt langsam an dem zu bestimmenden Ion. Die Grenzschicht dehnt sich dadurch immer weiter aus, so daß der Strom mit $1/\sqrt{t}$ (Cottrell-Gleichung) wieder abfällt. Die Spitzenstromstärke wird von der Randles-Sevcik-Gleichung beschrieben.

$$i_p = k \cdot n^{3/2} \cdot O \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot v^{1/2} \quad \text{Gl.14}$$

- k = Geschwindigkeitskonstante
- n = Anzahl umgesetzter Elektronen
- O = Elektrodenoberfläche
- D = Diffusionskoeffizient
- c = Konzentration
- v = Spannungsänderungsgeschwindigkeit

Bei der angewandten differentiellen Pulsvoltammetrie wird die Stromspannungskurve nicht direkt sichtbar, da das voltammetrische Signal mathematisch bearbeitet wird. Einer an der Elektrode angelegten, kontinuierlich anwachsenden Gleichspannung werden Rechteckimpulse mit konstanter Amplitude überlagert. Kurz vor Beginn und kurz vor Ende des Impulses werden die Ströme gemessen und ihre Differenz gebildet. Dieses Meßprinzip wird in Abb. 13 schematisch dargestellt.

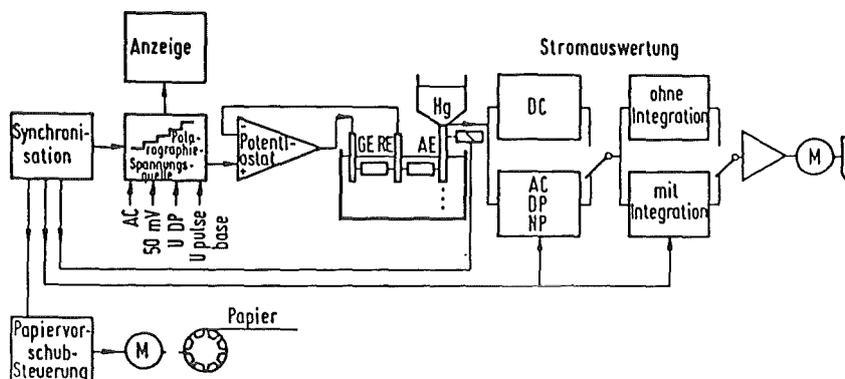
Abb. 13: Meßtechnik der Differentiellen Pulsvoltammetrie



Die resultierenden Stromdifferenzen ergeben eine ansteigende Stromspannungskurve, deren erste Ableitungen die peakförmigen Voltammogramme ergeben. Vorteil der Differenzbildung ist die Verringerung des kapazitiven Stromanteils, der auf Grund der ständigen Neuorientierung der elektrischen Doppelschicht an der Elektrode neben dem Faraday'schen Strom immer auftritt. Vom Verhältnis Kapazitivstrom zu Faraday-Strom hängt die Empfindlichkeit der Methode ab [56,58].

Zur Aufnahme der Voltammogramme stand ein Polarograph der Firma Metrohm (Polarecord E 506 und 663 VA-Meßstand) zur Verfügung. Abb. 14 beinhaltet das Blockschaltbild eines Polarographen [57]. Ein Polarograph setzt sich aus zwei Anteilen, einem elektronischen zur Meßwertbehandlung und einem analytischen Teil zusammen. Die analytische Einheit besteht aus einem Potentiostaten und einer Dreielektrodenmeßzelle. Der Potentiostat hält die

Abb. 14: Schematische Darstellung eines Polarographen



- GE = Gegenelektrode oder Hilfselektrode
- RE = Referenzelektrode oder Bezugselektrode
- AE = Arbeitselektrode

zwischen Arbeitselektrode und Bezugselektrode angelegte Spannung konstant, während der Strom zwischen der Arbeits- und der Hilfselektrode fließt. Über die Bezugselektrode fließt dadurch kein Strom.

2.8.2. BESTIMMUNG VON PERTECHNETAT MITTELS DER INVERSEN DIFFERENTIELLEN PULSVOLTAMMETRIE

Die inverse differentielle Pulsvoltammetrie zur Bestimmung von Pertechnetat wurde an zwei verschiedenen Elektrodenarten, einer Quecksilbertropfelektrode und einer Glaskohlenstoffscheibenelektrode, durchgeführt, die unterschiedliche optimale Bedingungen erforderten. Diese werden in den folgenden Tab. 11 und 12 aufgeführt.

Den eigentlichen Bestimmungen ging bei jedem Meßvorgang, unabhängig von der Elektrodenart, die Registrierung der Grundelektrolytlösung ohne Probezusatz voraus, um eine

Tab. 11: Pertechnetatbestimmung an der HMDE
(Hanging Mercury Dropping Electrode [60])

Arbeitselektrode	: HMDE (Metrohm-Elektrode/ Kemula-Elektrode)
Bezugselektrode	: Ag/AgCl/3 M KCl
Gegenelektrode	: Glaskohlenstoffstabelektrode
Grundelektrolyt	: 15 ml 0,01 M H ₂ SO ₄ 50 µl 0,19 M NH ₄ SCN pH 2,4 mit 0,1 M NaOH
Entlüftungsgas	: 99,999 % N ₂
Entlüftungsdauer	: 300 s
Anreicherungsspannung	: -0,4 V
Anreicherungsdauer	: 120 s, gerührt/ 20 s, ungerührt
Startspannung	: -0,6 V
Scanrichtung	: negativ
Spannungsvorschub- geschwindigkeit	: 15 mV/s
Pulsamplitude	: -100 mV
Peakmaximum	: -1,23 V

systementsprechende Grundlinie zu erhalten. Anschließend wurde dem Grundelektrolyten ein Aliquot der Probelösungen zugesetzt. Der Pertechnetatgehalt wurde mit Hilfe der Standardadditionsmethode ermittelt. Das Prinzip der Standardaddition wurde bereits in Kap. 2.7.1. erläutert. Jede Meßlösung wurde dreimal aufgestockt und die Konzentration rechnerisch über Geradengleichungen ermittelt. Alle Meßlösungen wurden durch Verdünnung aus einer Ammoniumpertechnetatstammlösung mit 0,955 mg/ml Technetium(VII) hergestellt.

Es wurden zwei verschiedene Quecksilbertropfelektroden, die von Metrohm neu entwickelte Multimodeelektrode, und

Tab. 12: Pertechnetatbestimmung an der rotierenden GCE
(Glassy Carbon Elecrode) [61]

Arbeitselektrode	: GCE, rotierend
Bezugselektrode	: Ag/AgCl/3 M KCl
Gegenelektrode	: Glaskohlenstoffstabelektrode
Grundelektrolyt	: 15 ml 0,01 M H ₂ SO ₄
Entlüftungsgas	: 99,999 % N ₂
Entlüftungsdauer	: 300 s
Anreicherungsspannung	: -0,8 V
Anreicherungsdauer	: 360 s, gerührt/20 s, ungerührt
Startspannung	: 0 V
Scanrichtung	: positiv
Spannungsvorschub- geschwindigkeit	: 20 mV/s
Pulsamplitude	: +0,6 mV
Peakmaximum	: +0,5 V
Reinigungsspannung	: +0,7 V
Reinigungsdauer	: 60 s

Nach jeder Meßreihe wurde die GCE-Arbeitselektrode poliert, um reproduzierbare Elektrodenoberflächen zu erhalten.

die klassische Kemula-Elektrode, auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Die Multimodeelektrode gestattete, auch durch Vergrößerung des Quecksilbertropfens über das technisch vorgesehene Maß hinaus, im Vergleich zur Kemula-Elektrode nur zu kleine Tropfengrößen. Da deshalb kein linearer Meßbereich ermittelt werden konnte, wurde die Kemula-Elektrode eingesetzt. Hier konnten in Abhängigkeit von der Tropfengröße verschieden große Bereiche linearer Abhängigkeit des voltammetrischen Signals von der Pertechnetatkonzentration ermittelt werden. Die linearen Meßbereiche sind in Tab.A 3 im Anhang

zusammengestellt.

Sie erwiesen sich zur Bestimmung des Pertechnetats in den Fraktionen des Matrixabtrennverfahrens als zu eng, weshalb der stripping-voltammetrische Nachweis an der Glaskohlenstoffscheibenelektrode auf seine Eignung untersucht werden sollte.

Um die Analysenmethode nachvollziehen zu können, mußten die optimale Spannungsvorschubgeschwindigkeit und die dem Spannungsanstieg überlagerte Pulsamplitudenhöhe bestimmt werden. In Abhängigkeit von der Anreicherungszeit wurden verschiedene lineare Meßbereiche ermittelt, die in Tab. 13 zusammengestellt sind.

Tab. 13: Lineare Konzentrationsbereiche in Abhängigkeit von der Anreicherungszeit

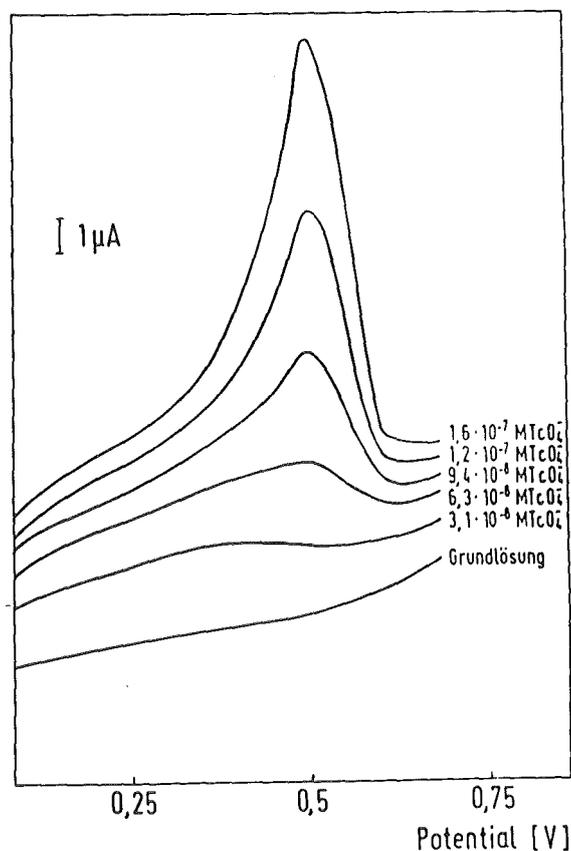
t [s]	linearer Konzentrationsbereich [mol/l]	r
720	$6,0 \cdot 10^{-9}$ bis $2,5 \cdot 10^{-8}$	0,995
360	$9,4 \cdot 10^{-8}$ bis $3,8 \cdot 10^{-7}$	0,997
180	$3,4 \cdot 10^{-7}$ bis $6,0 \cdot 10^{-7}$	0,996
90	$5,5 \cdot 10^{-7}$ bis $> 10^{-6}$	0,989

t = Anreicherungszeit

r = Korrelationskoeffizient

Abb. 15 zeigt Voltammogramme der Anreicherungszeit von 360 Sekunden.

Abb. 15: Voltammogramme der Perotechnetatanalyse mit rotierender Glaskohlenstoffscheibenelektrode



Die Anfälligkeit der Methode gegenüber den Elutionsmitteln des Matrixabtrennverfahrens führte zur Untersuchung weiterer Analysenmethoden.

2.8.3. PERTECHNETATBESTIMMUNG MITTELS SZINTILLATIONSMESSUNGEN

Sowohl für die Detektion von $^{99}\text{TcO}_4^-$ als auch für die Bestimmung von $^{99\text{-m}}\text{TcO}_4^-$ lassen sich Szintillationszähler einsetzen. Szintillatoren sind Substanzen, die die Energie radioaktiver Strahlung in Lichtquanten umwandeln. Man unterscheidet mehrere Szintillatoren, deren Einsatzgebiete von der Art der zu bestimmenden Probe ab-

hängen.

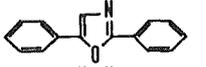
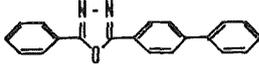
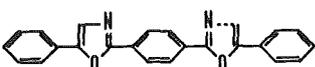
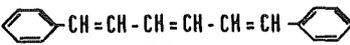
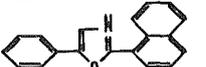
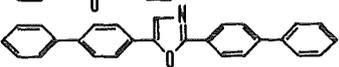
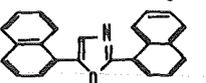
Technetium-99 ist ein niederenergetischer β -Strahler mit einer Maximalenergie von 0,292 MeV [15]. Die Messung mit flüssigen Szintillatoren ist insbesondere für schwache β -Strahler eine gut geeignete Nachweismethode. Technetium-99-m ist ein Gammastrahler, der mit Hilfe von Kristallszintillatoren nachgewiesen werden kann.

2.8.3.1. PRINZIP DER FLÜSSIGSZINTILLATION [62,63,64]

Die β -Strahler werden sogenannten flüssigen Szintillationscocktails zugesetzt. Ein Cocktail besteht aus einem meist aromatischen Lösungsmittel, häufig Toluol, und im allgemeinen aus zwei verschiedenen Szintillatoren. Die β -Strahlung erzeugt angeregte Lösungsmittelmoleküle. Nur ca 10 Prozent der Lösungsmittelmoleküle, deren Anregung aus der Anhebung von π -Elektronen in höher angeregte elektronische Zustände resultiert, stehen der Messung zur Verfügung. Innerhalb einer Zeitspanne von 10^{-13} s gehen die Elektronen in einem strahlungslosen Vorgang von den höher angeregten Zuständen in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_{1x} über. Diesen Vorgang bezeichnet man als Interne Konversion. Die Lebensdauer des ersten angeregten Singulett-Zustandes beträgt ca 30 ns. Durch Migration im Cocktail gelangt das Lösungsmittelmolekül in die Nähe eines primären Szintillatormoleküls. Ein Energietransfer kann stattfinden, sofern das Energieniveau des ersten angeregten Zustands des primären Szintillators S_{1y} energetisch tiefer liegt als das des Lösungsmittelmoleküls. Bei optimaler Szintillatorkonzentration erfolgt eine vollständige Energieübertragung. Auf dieselbe Weise erfolgt der Energietransfer auf den sekundären Szintillator. Der primäre Szintillator hat die Aufgabe, durch die Lage seiner elektronischen Zustände eine optimale Energieübertragung von den

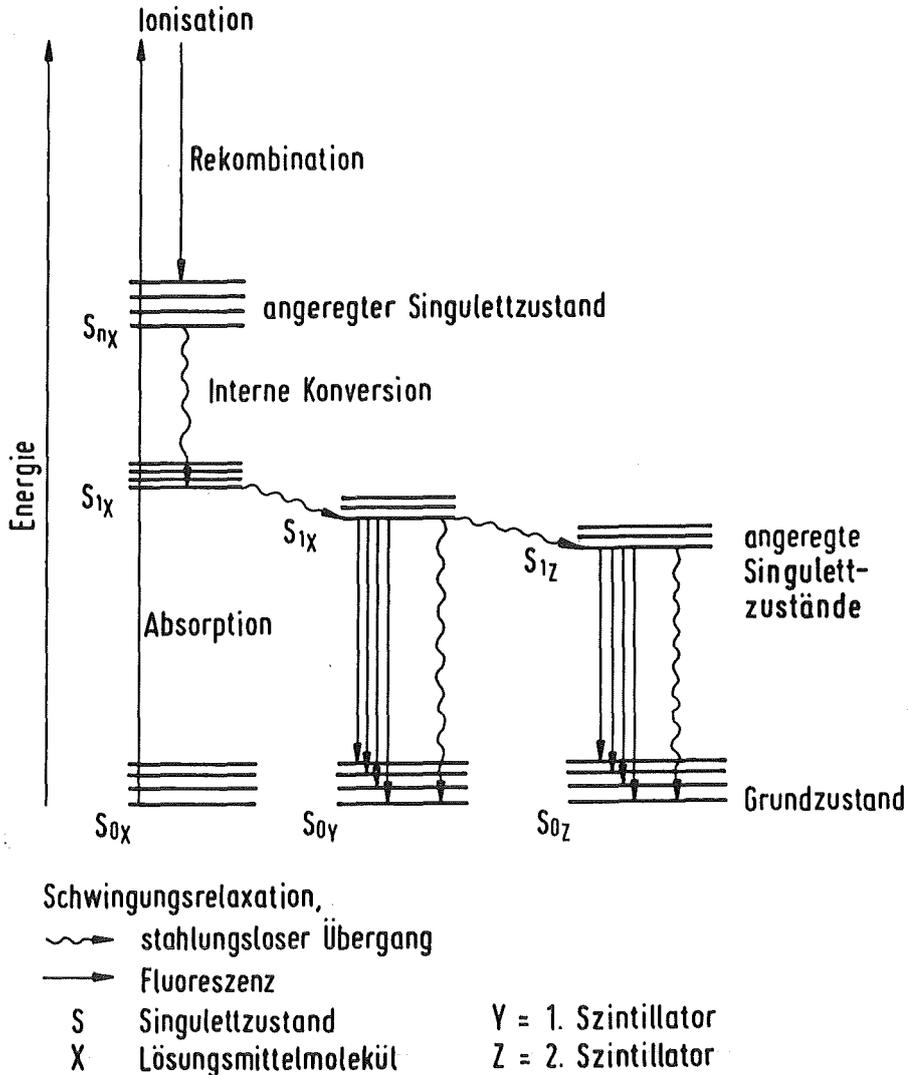
Lösungsmittelmolekülen zu ermöglichen. Sein Emissionsspektrum entspricht jedoch nicht dem Ansprechbereich des Photomultipliers. Der sekundäre Szintillator verlagert das Spektrum des ausgesendeten Fluoreszenzlichts in den Absorptionsbereich des Photomultipliers und gewährleistet so eine optimale Lichtausbeute. Tab. 14 zeigt eine Auswahl geeigneter Szintillatoren [64].

Tab. 14: Primäre und sekundäre Szintillatoren

Primäre Szintillatoren	
p-Terphenyl	
2.5-Diphenyl-oxazol	
2-Phenyl-5-(biphenyl-4'-yl)- 1.3.4-oxadiazol	
Sekundäre Szintillatoren	
1.4-Di-(5'-phenyl-oxazol- 2'-yl)-benzol	
1.6-Diphenyl-hexa-1.3.5-trien	
2-Naphthyl-5-phenyl-oxazol	
2.5-Bis-(biphenyl-4'-yl)-oxazol	
2.5-Dinaphthyl-oxazol	

Das angeregte Szintillatormolekül kann entweder durch Fluoreszenz oder thermische Stöße desaktiviert werden. Die Wahrscheinlichkeit, mit der das Molekül seine Energie durch Fluoreszenzstrahlung verliert, bezeichnet man als Fluoreszenzausbeute q . Das ausgesandte Fluoreszenzlicht, das von einem Photomultiplier registriert wird, ist über weite Bereiche der Konzentration des β -Strahlers proportional. Abb. 16 zeigt schematisch die beschriebenen Vorgänge.

Abb.16: Schematische Darstellung des Szintillationsprinzips

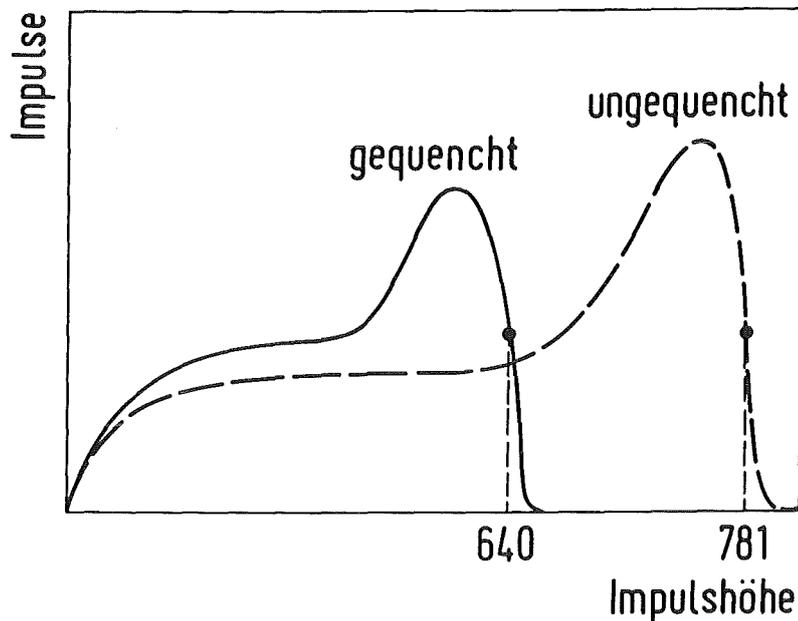


Effekte, die die Energieübertragung behindern und dadurch zu einer Verminderung der Fluoreszenzausbeute führen, bezeichnet man als Quencheffekte. Ursachen des Quenchens sind Verunreinigungen, gefärbte Probelösungen und Selbstlöschungen. Mit Verunreinigungen bilden die Lösungsmittel- oder Szintillatormoleküle Stoßkomplexe, die entweder nicht mehr im angeregten Zustand vorliegen oder ihre Anregungsenergie in Translationen oder

Schwingungen umsetzen. In gefärbten Lösungen werden entstandene Photonen von den Farbmolekülen absorbiert und vermindern dadurch die Zählausbeute. Insbesondere in heterogenen Cocktails wird der Energietransfer durch mangelnde Wechselwirkungen zwischen der Probe und dem Szintillator unterbrochen. Durch Quencheffekte werden die Impulshöhen des detektierten Fluoreszenzlichts zu niedrigeren Energiebereichen verschoben. Die Impulshöhen sind ein Maß für die Energie der β -Teilchen.

Korrekturen der Quencheffekte werden neben der Internen Standard- und der Kanalverhältnismethode hauptsächlich durch externe Standards vorgenommen. An dem Cocktail wird hierbei an der Meßkammer pneumatisch ein fester Gamma-Standard, meistens Cäsium-137, angebracht und die Probe mit und ohne Standard gemessen. Die das Probengefäß durchdringenden Gamma-Strahlen erzeugen in der Cocktaillösung Comptonelektronen. Die Comptonelektronen unterliegen bei auftretenden Quencheffekten ebenso wie die β -Teilchen der Probe einer Impulshöhenverschiebung zu niedrigeren Energien. Abb. 17 zeigt die Energieverteilung gequenchter und ungequenchter Comptonelektronen. Ein Mikroprozessor bestimmt in beiden Fällen mit dem Wendepunkt an der Comptonkante eine Impulshöhenzahl und bildet ihre Differenz, die sogenannte Horrockszahl. Durch Ermitteln einer Quenchkurve, man mißt Proben mit konstanter β -Strahlerkonzentration und mit wachsendem Quencheranteil, kann jede bestimmte Horrockszahl direkt in Relation zur Zählausbeute gesetzt werden. Die bei unbekanntem Proben ermittelte Horrockszahl gibt Auskunft über die Zählausbeute und den Quenchgrad.

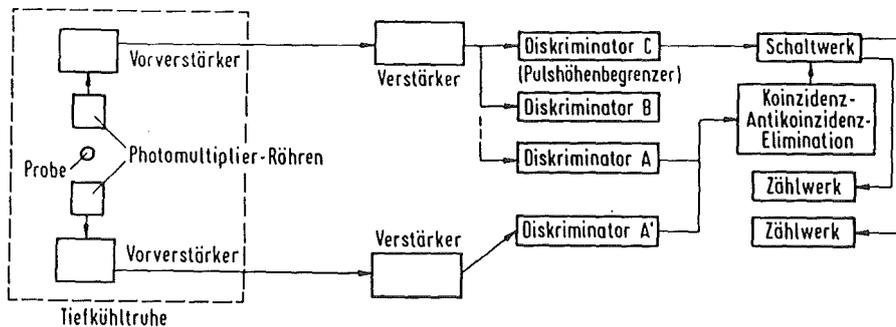
Abb. 17: Impulshöhenverteilung gequenchter und ungequenchter Proben



2.8.3.2. AUFBAU EINES FLÜSSIGSZINTILLATIONS-SPEKTROMETERS [63]

Die Probe wird durch einen Aufzug in die verspiegelte und mit Blei abgeschirmte Meßkammer zwischen zwei sich gegenüberliegenden Photomultipliern plaziert. Das auftreffende Lichtsignal löst an der Photokathode Elektronen aus, die, an Dynoden um das 10^6 -fache verstärkt, an der Photoanode einen elektrischen Impuls auslösen, dessen Höhe der Energie der β -Teilchen proportional ist. Die Koinzidenzschtaltung der Photomultiplier minimiert den Untergrund, indem nur Impulse gezählt werden, die innerhalb einer bestimmten Zeitspanne in beiden Photomultipliern auftreffen. Ereignisse wie Chemolumineszenz, die nur ein Photon erzeugen, verursachen kein meßbares Signal in beiden Photomultipliern. Dagegen werden durch Wechselwirkung mit einem β -Teilchen mehrere Photonen erzeugt, die entsprechend Signale in beiden Photomultipliern auslösen können.

Abb. 18: Schema eines Flüssigszintillationspektrometers



2.8.3.3. BESTIMMUNG DES TECHNETIUM-99-g MITTELS FLÜSSIGSZINTILLATION

Zur Messung der Technetiumproben wurden zwei verschiedene Geräte der Firma Beckmann eingesetzt.

Unabhängig von der Technetiumkonzentration wurden 0,5 ml der perchlorsäure- und peroxidhaltigen Probe in 9,5 ml eines käuflichen Szintillationscocktails Quickszin 401 (Zinsser) gelöst und 24 Stunden bei 8° C im Dunkeln gekühlt.

Die hohen Technetiumkonzentrationen konnten ohne Setzen eines Energiefensters ermittelt werden. Die Meßzeit betrug 10 Minuten. Zur Bestimmung der niederen Technetiumkonzentrationen war eine Erhöhung des Signalzu-Rauschverhältnisses notwendig. Dies ist durch die Einstellung eines Energiefensters möglich. Als Kriterium zur Ermittlung der Begrenzungen der Zählfenster dienten die E^2/B - Werte, wobei E der physikalischen Zählaußbeute und B der Nullrate entspricht, die im gewählten Kanalbereich gemessen wird. Das optimale Signalzu-Untergrund-Verhältnis ist am Maximalwert des E^2/B - Verhältnisses erreicht. Das Energiefenster wurde ent-

sprechend den Kanälen 270 bis 630 festgelegt. Die Meßdauer wurde für niedere Technetiumkonzentrationen auf 60 Minuten erhöht.

Zur Auswertung der erhaltenen Meßdaten wurde eine Eichkurve benutzt. Die Ermittlung einer Quenchkurve war nicht notwendig, da die Probenmatrix mit der Matrix des selbst hergestellten Standards identisch war.

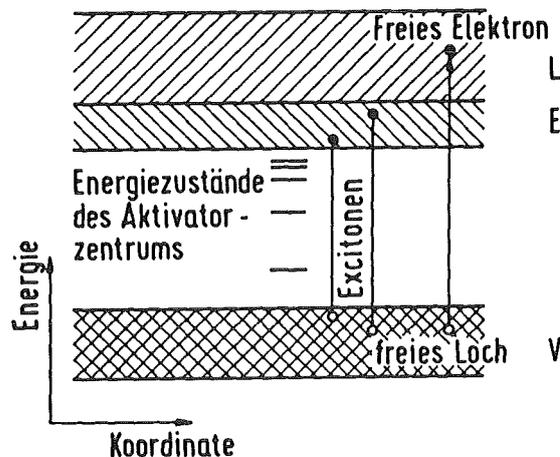
Alle verwendeten Meßlösungen wurden durch Verdünnung mit den entsprechenden Lösungsmitteln aus einer Urlösung hergestellt, die 0,955 mg/ml Technetium(VII) in Form von Ammoniumpertechnetat enthielt.

2.8.3.4. PRINZIP UND WIRKUNGSWEISE DER GAMMA-SZINTILLATIONSZÄHLUNG [65,66,67,68]

Zur Bestimmung des Technetium-99-m wurde die Gamma-szintillation eingesetzt. Die Wechselwirkung von Gammastrahlung mit Materie ist sehr schwach und neben der Energie der Strahlung entscheidend abhängig von der Dichte der Materie. Zur Messung von Gammastrahlung sind deshalb Szintillatoren hoher Dichte notwendig. Diese Voraussetzung wird von kristallinen anorganischen Szintillatoren, wie NaI(Tl)-Einkristallen, erfüllt.

Das Verhalten von Ionenkristallen unter dem Einfluß radioaktiver Strahlen läßt sich in guter Näherung mit dem Bändermodell beschreiben. Eine schematische Darstellung dieses Modells ist in Abb. 19 wiedergegeben. Man betrachtet die Szintillatorkristalle als Isolatoren. Der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband liegt zwischen 6 und 8 eV. Die einfallende Gammastrahlung wirkt auf zwei Arten. Zum einen werden durch die Energiezufuhr Elektronen aus dem Valenzband direkt in das Leitungsband angehoben. Es entstehen freie Elektronen und freie Lö-

Abb. 19: Darstellung des Bändermodells



- L = Leitungsband
- E = Akzeptorband
- V = Valenzband

cher. Zum anderen können Elektronen, wenn die angebotene Energie nicht ausreicht, in einen Energiezustand unterhalb des Leitungsbandes angehoben werden. Diese Elektronen sind nicht frei, sondern an die im Valenzband entstandenen Löcher gekoppelt. Die gekoppelten Anregungszustände bezeichnet man als Excitonen.

Die Emission des Fluoreszenzlichtes erfolgt nicht unter Rekombination freier Elektronen und Löcher. Sie erfolgt auch nur zu einem sehr geringen Anteil durch Rekombination der Excitonen. Nahezu die gesamte Lichtemission findet über sogenannte Aktivatorzentren statt. Dem Einkristall werden Gitterfehlstellen oder Aktivatorzentren in Form von Thallium dotiert. Dadurch werden Energieniveaus zwischen Valenz- und Leitungsband erzeugt. Die Aktivatorzentren sind im Kristall lokalisiert. Die durch die Strahlung erzeugten freien Elektronen, freien Löcher und Excitonen diffundieren durch den Kristall, bis sie auf ein Aktivatorzentrum treffen und transferieren ihre

Energie. Das Aktivatorzentrum kann durch Emission von Fluoreszenzlicht oder strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand übergehen. Zu welchen Anteilen die Desaktivierungsmechanismen stattfinden, hängt von der Lage der elektronischen Zustände des Aktivators ab. Das emittierte Licht wird über einen Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgesetzt.

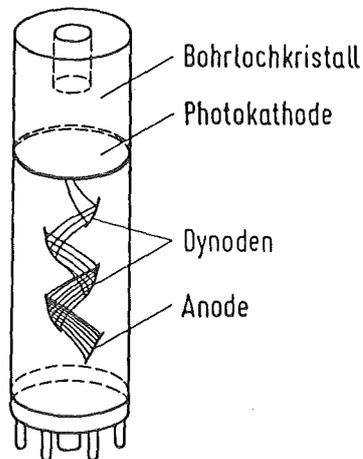
Das Zeitauflösevermögen von Szintillationszählern ist auf Grund kleiner Totzeiten von $0,2 \mu\text{s}$ sehr gut, so daß der lineare Meßbereich sich auch zu sehr hohen Impulsfrequenzen erstreckt.

2.8.3.5. AUFBAU EINES NaI(Tl)-SZINTILLATIONSZÄHLERS [68]

Zur Bestimmung der $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Proben wurde der Bohrlochdetektor MR 1032/Automatic Gammacounting der Firma W & W Electronic eingesetzt. In einen Natriumiodidkristall ist ein zylindrisches Loch gebohrt, in dem die Probe zur Messung gelangt. Vorteil eines solchen Szintillationszählers ist die optimale $4\text{-}\pi$ -Meßgeometrie, da die Probe allseitig von dem Kristall umgeben ist. Damit keine α - oder β -Untergrundstrahlung mitgemessen wird, ist in das Bohrloch eine Aluminiumkapsel eingebracht. Der Bohrlochkristall ist direkt mit einem Photomultiplier verknüpft, der die ausgesendeten Lichtquanten in ein elektrisches Signal umsetzt und linear verstärkt. In Abb. 20 ist ein Bohrlochdetektor schematisch dargestellt.

Abb. 20: Schematische Darstellung eines Bohrlochdetektors

Bohrloch-Szintillationszähler



2.8.3.6. BESTIMMUNG DES TECHNETIUM-99-m MITTELS GAMMASZINTILLATIONSZÄHLUNG

Technetium-99-m wurde den Modellaufgabelösungen zur Kontrolle der Technetiumbestimmungsmethoden zugesetzt, da Technetium-99-m unabhängig von seiner Matrix mittels der Gammaszintillationszählung nachgewiesen werden kann.

Die Impulsraten der zu bestimmenden Proben wurden relativ zu einem zum gleichen Zeitpunkt am Generator abgenommenen Aliquot bestimmt. Die absolute Konzentration wurde nicht ermittelt. Der Untergrund wurde mit einem Aliquot reiner Eluatlösung bestimmt. Zur Verringerung des Untergrunds wurde ein Energiefenster von 0 - 500 keV gesetzt. Zur Messung gelangte jeweils ein Aliquot von einem Milliliter.

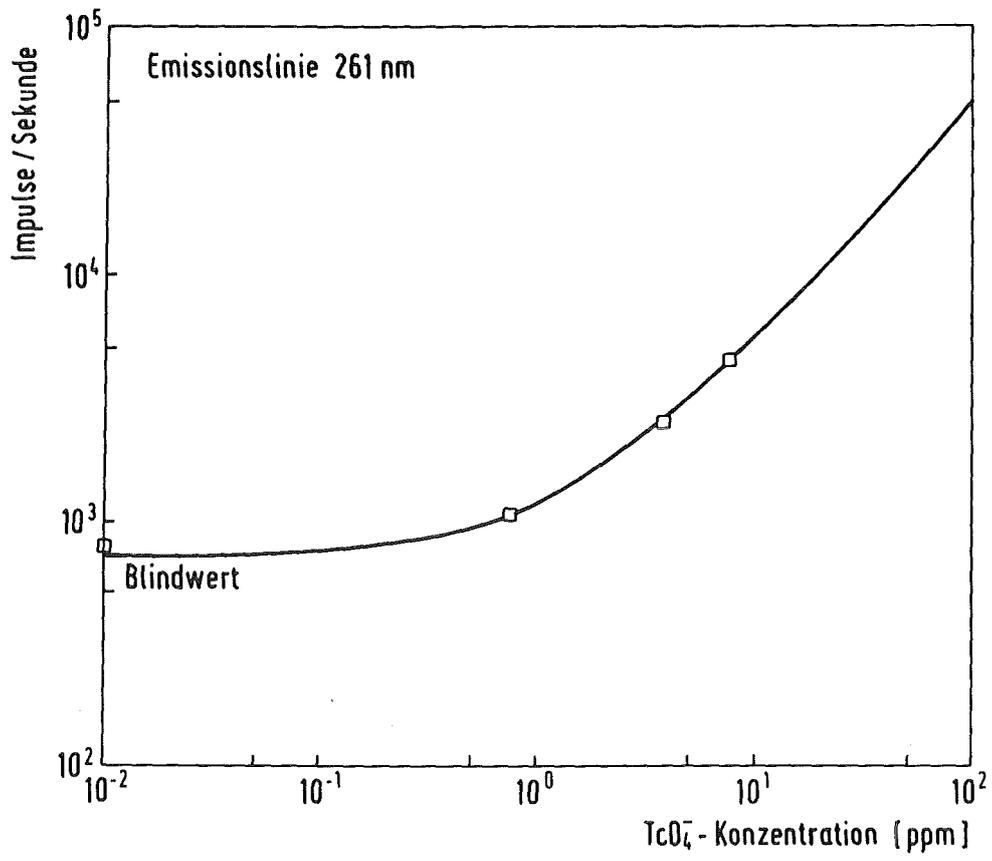
2.8.4. TECHNETIUMBESTIMMUNG MITTELS ICP - AES
(Inductively Coupled Plasma - Atomemissions-
spektrometrie)

Während der Optimierungsphase zur Anreicherung und Matrixabtrennung wurde Technetium auch mit Hilfe der ICP-AES-Technik bestimmt. Prinzip und Wirkungsweise dieser Technik werden in Kap. 2.9.2.1. verdeutlicht.

2.5.3.1. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG

Zur Messung wurde die stärkste Emissionslinie des Technetiums bei 261,0 nm benutzt. Die zu bestimmenden Technetiumfraktionen wurden direkt, ohne weitere Vorbereitung, zur Messung gebracht. Die erhaltenen Meßdaten wurden mit Hilfe einer zuvor erstellten Eichkurve ausgewertet. Abb. 21 zeigt die gegen den Untergrund nicht korrigierte Eichkurve der Pertechnetatbestimmung in Wasser, die vom Datenverarbeitungssystem des AES-Gerätes direkt benutzt wird, um aus Meßwerten unbekannter Proben Konzentrationsangaben zu ermitteln. Die Fitquality, die in der Aussage dem Korrelationkoeffizienten entspricht, betrug 0,998. Für die dazu notwendigen Standards wurde eine Urlösung aus Ammoniumpertechnetat mit 0,955 mg/ml Technetium(VII) mit der jeweils verwendeten Eluatlösung verdünnt. Um das Auswandern der Analysenlinie korrigieren zu können, wurden zwischen den Bestimmungen der Proben Standards gemessen. Jede Probe wurde dreimal gemessen und der Endwert mit Hilfe der Standardabweichung ermittelt. Sie lag, je nach der Konzentration der Pertechnetatlösung, zwischen 4,3 und 15,4 %. Zur Bestimmung der Technetiumfraktionen stand ein ICP-AES-Spektrometer der Firma Kontron zur Verfügung. In Tab. 15 sind die wichtigsten Gerätedaten und optimierten Versuchsparameter zusammengestellt.

Abb. 21: Eichkurve der Pertechnetatanalyse mittels ICP-AES



Tab. 15: Geräteparameter des ICP-AES-Spektrometers und
Analysenparameter

Anregungseinheit

Anregungssystem : ICP (Inductively Coupled
Plasma)
Hochfrequenzgenerator
Frequenz : 27,12 MHz
Leistung : 1,80 KW

Technische Einheit

Probentransport : peristaltische Pumpe
Zerstäubersystem : Babbington-Weers
Plasmagas : 19 l/min Argon
Carriergas : 0,4 l/min Argon
Plasmabrenner : Quarzrohrsystem nach Greenfield

Optische Einheit

analytische Beobachtungszone : 15 - 20 mm über der Cu-Spule
Spaltbreite : 40 µm
Spiegelsystem : Czerny-Turner
holographisches Gitter : 2,400 Strich/mm
Dispersion : 0,6 nm/mm
Auflösung : 50.000

Analytische Parameter

Analysenlinie : 261,00 nm
Untergrundbestimmung : Fenster rechts und links des
Peakmaximums
Integrationszeit : 10 s

2.9. URANANALYTIK

Für die Analyse der Uranylionen in der Matrix (nach der Abtrennung von Iodid und Pertechnetat) und nach dem zweiten Matrixabtrennschritt wurde eine Kombination von HPLC mit fluorimetrischer und UV-VIS-Detektion auf ihre

Anwendbarkeit untersucht. Daneben wurden die Verfahren ICP-AES (abgereichertes Uran) und α -Zählung (Uran-233-Spike) angewandt.

2.9.1. URANBESTIMMUNG MITTELS FLUORIMETRIE UND UV-VIS-SPEKTROSKOPIE NACH ABTRENnung DURCH HPLC

Uran sollte mit Hilfe der Fluorimetrie bestimmt werden. Die Fluoreszenzspektroskopie ist für Uran eine äußerst empfindliche Bestimmungsmethode [69].

Die bei der Fluoreszenz von Uran stattfindenden Vorgänge sind noch nicht vollständig geklärt und stellen sich wesentlich komplizierter dar als das angeführte Betrachtungsschema (Kap. 2.5.1.6), so daß nur von einer prinzipiellen Übereinstimmung ausgegangen werden kann. Das Uranylion besitzt drei zur Messung geeignete Emissionslinien bei 496, 520 und 536 nm. Die Intensität der Lichtemission wird durch Komplexbildung mit Anionen, wie Sulfat oder Phosphat, erhöht. Die vom Uranylion absorbierte Energie kann dadurch nicht mehr auf die Hydrathülle übertragen werden. Die Quantenausbeute erhöht sich. Die höchste Quantenausbeute erreicht man durch Komplexierung mit Phosphationen [70,71]. Bei diesem Komplex ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes sehr hoch. Man nimmt an, daß die Messung von Phosphoreszenz- und nicht von Fluoreszenzlicht erfolgt.

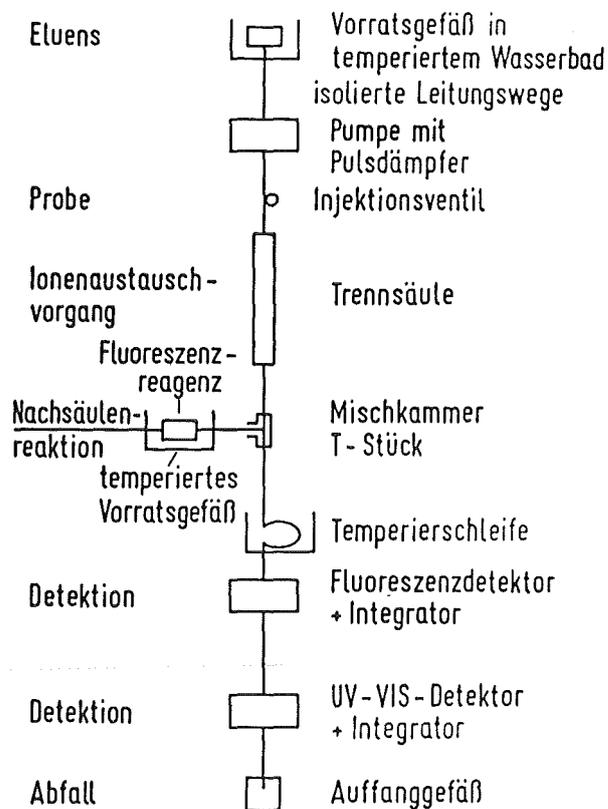
Da Uran in den Fraktionen des Matrixabtrennverfahrens in Gegenwart störender Ionen vorliegt, sollte versucht werden, in einem kontinuierlichen Verfahren die Abtrennung der Störionen und die Detektion des Urans zu bewerkstelligen. Dazu wurde die HPLC-Technik eingesetzt.

Das Prinzip der Chromatographie wurde bereits in Kap. 2.5.1.1. ausführlich beschrieben.

2.9.1.1. AUFBAU DES EINGESETZTEN HPLC-SYSTEMS

Zur Bestimmung wurden ein Fluoreszenzdetektor und ein UV-VIS-Detektor benutzt. Sie wurden zur Erhöhung des Informationsgehaltes der Chromatogramme nach der Trennsäule in Reihe geschaltet. Das Blockschaltbild der Abb. 22 verdeutlicht den Aufbau der Meßstation.

Abb. 22: HPLC-System zur Uranbestimmung



Nach der Trennsäule (SA 10, Macherey/Nagel) wurde der mobilen Phase das zur Fluoreszenzmessung notwendige Reagenz zugemischt. Man spricht von einer Nachsäulenreaktion. Die mobile Phase durchläuft nach der Mischkammer

(Kratos) zuerst den Fluoreszenzdetektor (LS-5, Perkin Elmer), und anschließend den UV-VIS-Detektor (BT 3030, Biotronik). Zur Eluent- und Reagenzförderung wurde eine Kolbenpräzisionspumpe (300 B, Gynkotek) eingesetzt.

Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz [71,72,73,74] wurde der Eluent, sowie das Fluoreszenzreagenz vor und nach der Säule mit Hilfe zweier Thermostaten (RM 6, Lauda) auf 293,15 K temperiert. Eine weitere Thermostatisierung wurde kurz vor der Durchflußküvette durchgeführt. Alle Leitungen wurden mit Schaumstoffbändern isoliert.

2.9.1.2. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG

Zur Trennung wurde eine Kationenaustauschersäule eingesetzt. Die Fluoreszenzstrahlung wurde bei einer Wellenlänge von 245 nm angeregt, während die Emissionslinie bei 518 nm zur Detektion benutzt wurde.

Zunächst mußten die optimalen Parameter sowohl für die Abtrennung des Uranylions auf der Säule, als auch für die Nachsäulenreaktion ermittelt werden. Die Optimierung erfolgte mit Uranylнитrat-Standardlösungen. Die Bedingungen sind der Tab. 16 zu entnehmen. Die Reproduzierbarkeit der Methode konnte durch Messungen mit Uranyllösungen, die 0,1 M HCl, 1,0 M HCl und 0,1 M HNO₃ als Matrix enthielten, bewiesen werden. In Abb. 23 sind Chromatogramme der HPLC-Trennung verschiedener Konzentrationen an Uranylionen in 0,1 M Salpetersäure sowohl für die Detektion mit dem Fluorimeter als auch dem UV-VIS-Detektor dargestellt.

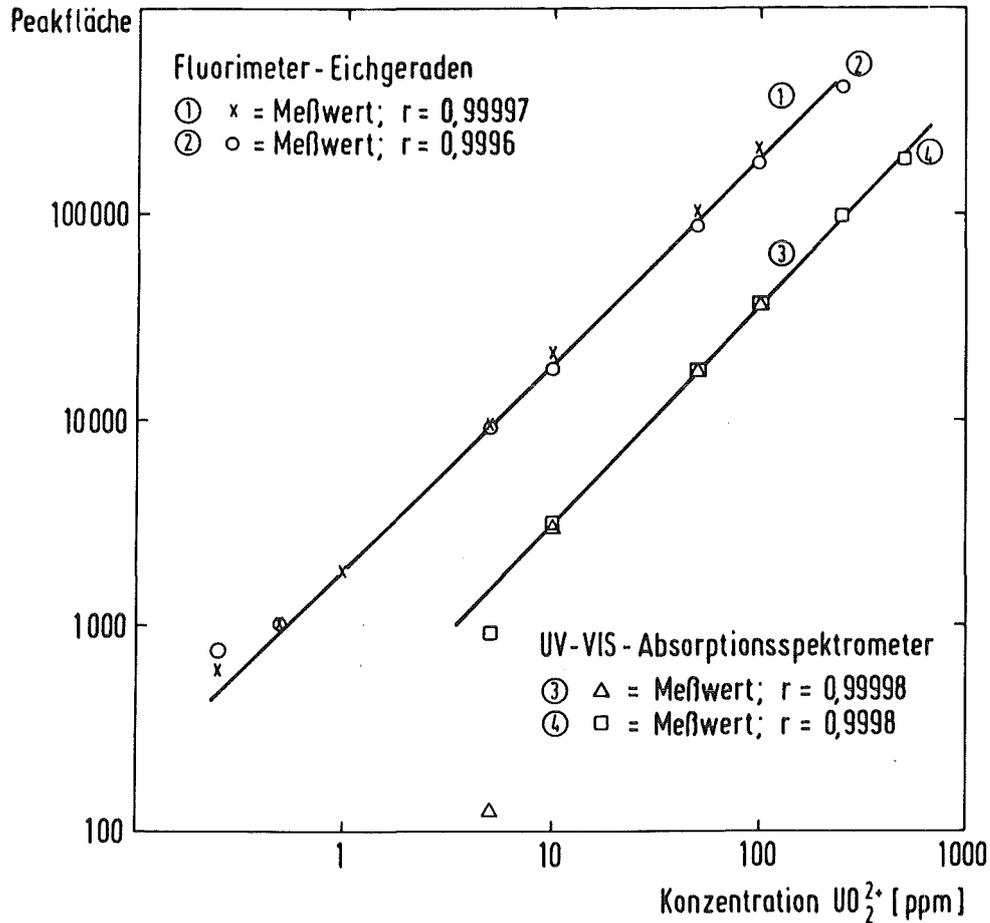
Die linearen Meßbereiche der beiden Detektionsmethoden sind aus den Eichgeraden der Abb. 24 zu ersehen.

Tab. 16: Parameter zur Uranbestimmung mittels HPLC und Fluoreszenzdetektion

Injektionsvolumen	: 100 μ l
Trennsäule	: SA 10, 4 x 250 mm
Eluent	: 0,01 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05 M H_2SO_4
Flußrate _{Eluent}	: 1,0 ml/min
Fluoreszenzreagenz	: 0,5 M KH_2PO_4
Flußrate _{Reagenz}	: 0,9 ml/min
Temperatur	: 298,1 \pm 0,1 K
UV-VIS-Detektor	
Absorptionswellenlänge	: 245 nm
Fluoreszenzdetektor	
Anregungswellenlänge	: 245 nm
Emissionswellenlänge	: 518 nm
Gatetime	: 0,5 ms
Verzögerungszeit	: 0,1 ms
Spaltbreite _{Anreg.}	: 5 mm
Spaltbreite _{Emission}	: 20 mm

Die Uranfraktionen konnten nicht direkt zur Messung gebracht werden, sondern mußten auf Grund des hohen Chloridgehaltes 1 : 10 verdünnt werden. Die Urankonzentration wurde mit Hilfe des Standardadditionsverfahrens ermittelt. Für jeden zu ermittelnden Wert wurden drei Messungen durchgeführt und die Standardabweichung bestimmt.

Abb. 24: Eichgeraden der Urandetektion mit dem Fluorimeter und dem UV-VIS-Detektor



2.9.2. URANBESTIMMUNG MITTELS ICP-AES [35,51,75]

Die Uranbestimmung mit Hilfe der ICP-AES wurde zum einen durchgeführt, um die entwickelte Urananalyse mit HPLC und angeschlossener Fluoreszenzdetektion kontrollieren zu können. Zum anderen diente die Bestimmung mittels der ICP-AES als Analysenmethode für das Matrixabtrenn- und Anreicherungsverfahren des Urans(VI).

2.9.2.1. PRINZIP UND WIRKUNGSWEISE DER ICP-AES

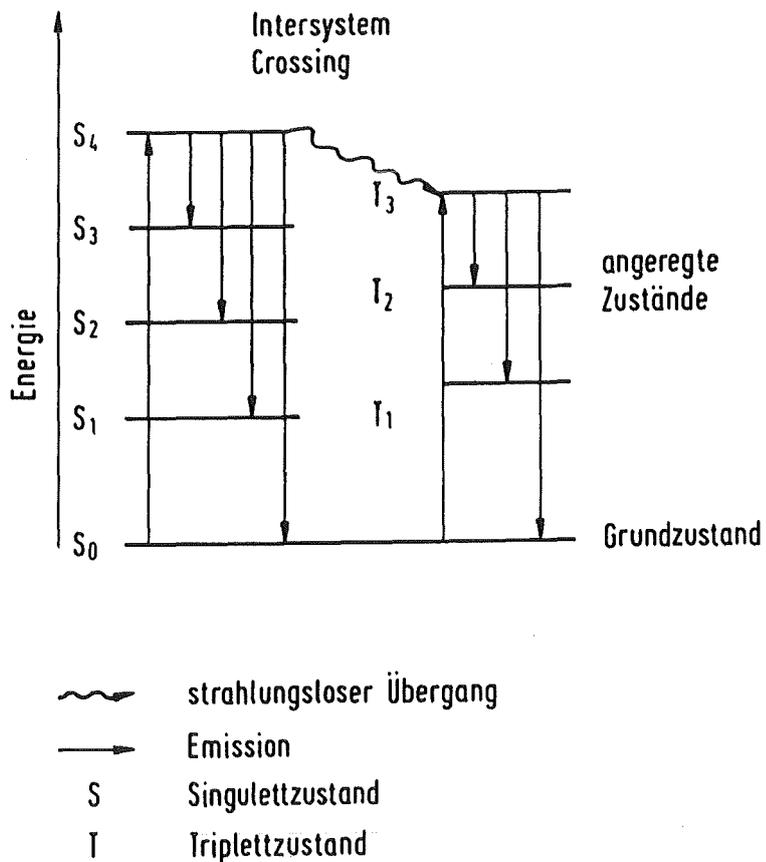
In der Emissionsspektrometrie wird die Intensität von

zuvor angeregter, emittierter Strahlung von Ionen gemessen und als Maß für die Konzentration des entsprechenden Elements benutzt. Für die Anregung der Atome und Ionen stehen mehrere Techniken zur Verfügung. An dieser Stelle soll nur auf die zur Uranbestimmung eingesetzte Anregungstechnik, das ICP (Inductively Coupled Plasma), eingegangen werden. Unter einem ICP versteht man, ein zu einem erheblichen Prozentsatz ionisiertes Gas, Argon, das in Wechselwirkung mit einem von einer Kupferspule erzeugten, oszillierenden Magnetfeld tritt. In diesem Plasmakern wird die über ein Zerstäubersystem zugeführte Probe verdampft, atomisiert und ionisiert. In Abb. 25 ist der Vorgang von Anregung und Emission schematisch dargestellt. Die Ionen nehmen Anregungsenergie auf, indem sie Elektronen aus dem Grundzustand S_0 in höher energetische Niveaus $S_{n,x}$ anheben. Der Elektronenübergang kann sowohl unter Spinerhalt als auch unter Spinumkehr in einen Triplettzustand erfolgen. Bei der Rückkehr der Elektronen in ihre ursprünglichen Energiezustände wird die freiwerdende Energie in Form von monochromatischer Strahlung abgegeben. Emissionsspektren sind sehr linienreich und damit äußerst komplex. Ursache für den Linienreichtum ist die Vielzahl der Energieniveaus in den äußeren Schalen der Atome. Von einem hochenergetischen Singulett- oder Triplettzustand ist eine große Anzahl von Elektronenübergängen in andere angeregte Zustände oder auch in den Grundzustand S_0 möglich. Von jedem weiteren angeregten Zustand sind wiederum Übergänge in alle tieferen Energieniveaus denkbar. Die ausgesendeten Photonen weisen demnach einen weiten Bereich an Wellenlängen auf. Für die Messung wählt man die intensivste Linie, die die geringsten Interferenzen durch mitanwesende Elemente zeigt.

Die Emissionsspektrometrie ist ein relatives Analyseverfahren, das heißt zur Konzentrationsbestimmung von

Proben müssen Eichkurven als Bezugssystem erstellt werden.

Abb. 25: Schematische Darstellung der Anregungs- und Emissionsvorgänge

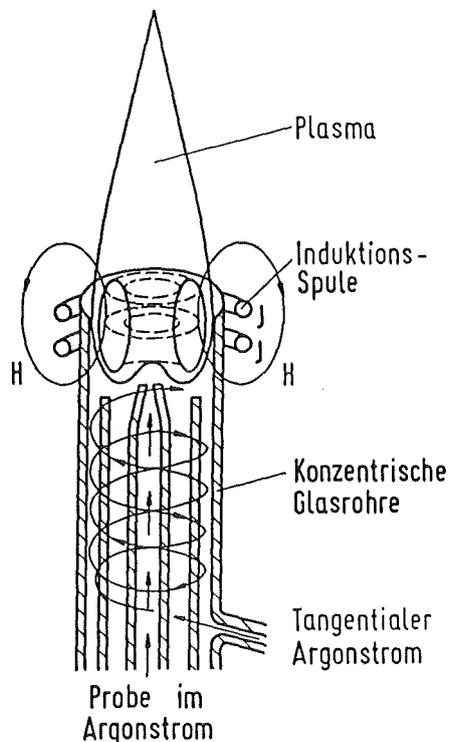


2.9.2.2. AUFBAU EINES AES-SPEKTROMETERS

2.9.2.2.1. ANREGUNGSQUELLE [75]

Die Anregungsquelle besteht, wie aus Abb. 26 hervorgeht, aus drei konzentrischen Quarzrohren, durch die das Argon strömt. Am oberen Ende des Hüllrohres befindet sich die

Abb. 26: Schematische Darstellung einer ICP-Anregungsquelle



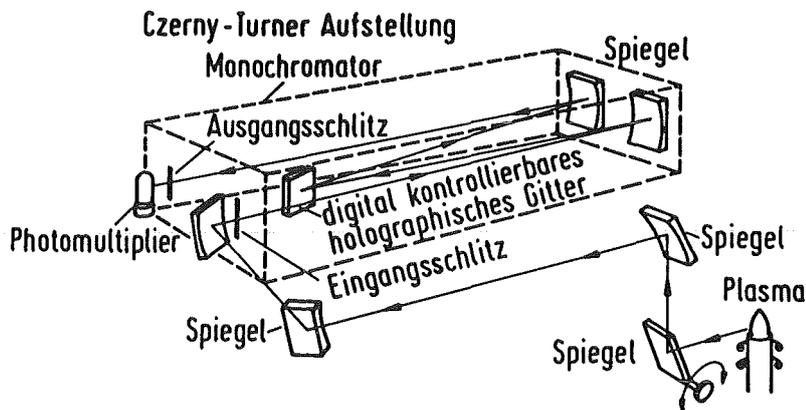
wassergekühlte Kupferinduktionsspule, die ein mit der Frequenz des Generators oszillierendes Magnetfeld erzeugt, dessen Kraftlinien in dem Quarzrohr parallel verlaufen. Das Magnetfeld induziert einen ringförmigen Verlauf der Elektronen und Ionen des teilweise ionisierten Argons. Der Strömungswiderstand, den das Gas erfährt, verursacht eine innere Aufheizung des Gases bis zu Temperaturen von 9.000 - 10.000 K im Kern des Plasmas. Um eine Überhitzung des Quarzrohres zu vermeiden, wird in das umhüllende Quarzrohr tangential ein Argonstrom zugeführt, der die Außenseite des plasmaführenden Rohres kühlt. Durch das innerste Quarzrohr wird die fein zerstäubte Probe zugeführt. Sie wird im Kern des Plasmas atomisiert und ionisiert, während die analytische Beobachtungszone etwas stromabwärts in einem optisch durch-

sichtigen Bereich liegt. Die Temperatur liegt mit 7000 K in diesem Bereich nicht höher als bei Flammenanregungsmethoden und bietet somit ähnliche Beobachtungsbedingungen, bei einem besseren Ionisierungsgrad als bei anderen Anregungsmechanismen.

2.9.2.2.2. OPTISCHE EINHEIT

Das emittierte Licht wird über Spiegel auf ein Gitter gelenkt, um es spektral zu zerlegen. Durch den Austrittsspalt werden dann die störenden Emissionslinien ausgeblendet. Der Lichtweg im AES-Spektrometer ist in Abb. 27 dargestellt. Das erhaltene monochromatische Licht wird mit Hilfe eines Photomultipliers in seiner Intensität bestimmt.

Abb. 27: Optische Einheit eines Atomemissions-spektrometers



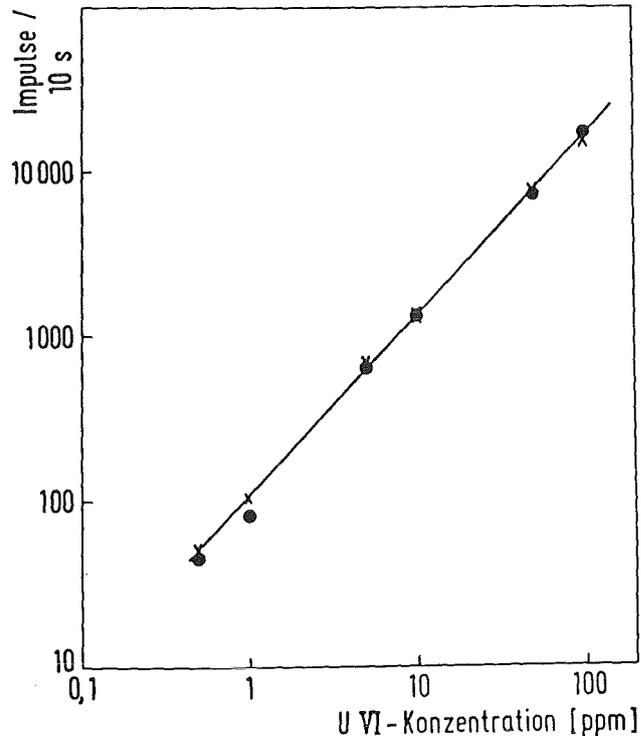
2.9.2.3. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG

Die aus dem Matrixabtrennverfahren erhaltenen Uranfraktionen mußten 1 : 10 verdünnt werden, da der noch hohe

Natriumchloridgehalt des Eluats das Plasma zu stark destabilisiert, so daß dies zum Erlöschen des Plasmas führen kann.

Zur Ermittlung der Uranwerte war die Erstellung einer Eichgerade notwendig. Da das zur Emissionsanregung der Atome benutzte ICP von Betriebsphase zu Betriebsphase auf Grund der Schwankungen im Gasfluß nicht reproduziert werden konnte, mußte bei jeder Betriebsphase eine neue Eichkurve erstellt werden. Eine der Eichkurven ist in Abb. 28 dargestellt. Als Blindlösung diente eine 0,1 M Natriumchloridlösung. Zur Detektion wurde die Emissionslinie bei 263,55 nm benutzt.

Abb. 28: Eichkurve für die Uran(VI)-Analyse mittels ICP-AES



Die Messungen wurden an einem Spektrometer der Firma Kontron durchgeführt. Jede Probe wurde durch 10 - 12 Integrationzeitspannen von jeweils 10 s bestimmt. Nach je 5 Meßproben erfolgte eine Standardbestimmung, um das durch die steigende Raumtemperatur bedingte Auslaufen der Analysenlinie zu berichtigen. Die Fehlerermittlung erfolgte nach der Nalimov-Methode, die in Kap. 3.2. erläutert wird. Die optimalen Meßbedingungen und die Geräteparameter sind in Tab. 17 zusammengestellt.

Tab. 17: Meßbedingungen und Geräteparameter der ICP-AES

Anregungseinheit

Anregungssystem : ICP (Inductively Coupled
Plasma)
Hochfrequenzgenerator
Frequenz : 27,12 MHz
Leistung : 1,80 KW

Technische Einheit

Probentransport : peristaltische Pumpe
Zerstäubersystem : Babbington-Weers
Plasmagas : 19 l/min Argon
Carriergas : 0,4 l/min Argon
Plasmabrenner : Quarzrohrsystem nach Greenfield

Optische Einheit

analytische Beobachtungszone : 15 - 20 mm über der Cu-Spule
Spaltbreite : 40 μ m
Spiegelsystem : Czerny-Turner
holographisches Gitter : 2,400 Strich/mm
Dispersion : 0,6 nm/mm
Auflösung : 50.000

Analytische Parameter

Analysenlinie : 263,55 nm
Untergrundbestimmung : Blindlösung
Integrationszeit : 10 s

2.9.3. URAN-233 - NACHWEIS MITTELS α -ZÄHLUNG [76]

Um bei der Optimierung des Uranabtrennverfahrens unabhängig von der Elutionslösung messen zu können, wurden die Versuche zunächst mit dem Uranisotop Uran-233, einem reinen α -Strahler, durchgeführt und der Urangehalt durch α -Zählung mit einem Proportionaldurchflußzähler bestimmt.

2.9.3.1. PRINZIP UND WIRKUNGSWEISE EINES PROPORTIONALZÄHLERS

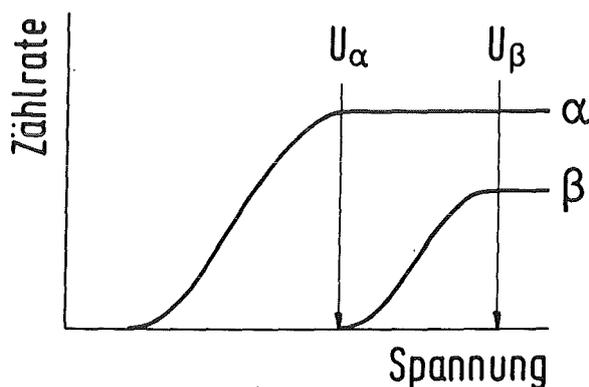
Proportionalzähler sind insbesondere für die Messung von α -Strahlung geeignet. Auf Grund ihrer geringen Reichweite, die im Bereich der Zählrohrdimensionen liegen, haben α -Strahlen eine Ansprechwahrscheinlichkeit von 100 Prozent. β -Strahler können ebenfalls, jedoch mit weit geringerer Ansprechwahrscheinlichkeit, mit dem Proportionalzähler gemessen werden.

Die Wirkungsweise des Proportionalzählers besteht in der Ionisation des Zählgases durch die von der Probe ausgesendete α -Strahlung.

Der Proportionalzähler ist aus einer zylindrischen Kathode und einem Anodendraht im Zentrum des Zylinders aufgebaut. Durch diese Anordnung wird ein inhomogenes elektrisches Feld erzeugt. Die Feldstärke ist vom Abstand von der Anode abhängig. Der Meßraum ist mit Zählgas, zum Beispiel mit einem Gemisch aus 90 % Argon und 10 % Methan, gefüllt. Die in das Zählrohr gelangenden α -Teilchen erzeugen durch Stöße mit den Gasmolekülen primäre Ladungsträger, Elektronen und positive Gasionen. Die Elektronen werden durch das elektrische Feld zur Anode hin beschleunigt, und erzeugen in einem Abstand von nur 20 μm um die Anode durch weitere Stöße mit Gasmo-

lekülen sekundäre Ladungsträger. Nach jedem Stoß erfolgt eine Verdoppelung der Elektronenzahl. Man erreicht Gasverstärkungen um einen Faktor von 10^3 bis 10^5 . Die gemessene Zählrate ist der Anzahl der primären Ionisationen nur in einem bestimmten Spannungsbereich proportional. Die Größe des Proportionalitätsbereiches ist unter anderem von der Art des Zählgases abhängig. Im allgemeinen benutzt man Edelgase, wie Argon oder Krypton, mit einem mehratomigen Gas (Methan) als Zusatz. Durch Elektronenstöße entstehen bei oder statt der Ionisierung angeregte Moleküle, die ihre Energie in Form von Photonen emittieren. Diese Photonen können so energiereich sein, daß sie im Kathodenmaterial Elektronen erzeugen, die wie primäre Elektronen eine Lawine von Ladungsträgern auslösen, die unabhängig von der Konzentration der α -Strahler ist. Die Aufgabe des Gaszusatzes ist, die gebildeten Photonen zu absorbieren und so den Proportionalitätsbereich auszudehnen. Oberhalb eines bestimmten Spannungsbereiches ändert sich die Zählrate nicht mehr mit steigender Spannung. Die zur quantitativen Bestimmung notwendige Proportionalität geht verloren. Das Plateau tritt bei α -Strahlen schon bei geringen, bei β -Strahlern bei höheren Spannungswerten auf. Das unterschiedliche Verhalten von α - und β -Strahlen ist aus Abb. 29 ersichtlich.

Abb. 29: Charakteristik eines Proportionalzählers



Das Proportionalzählrohr befindet sich in einem durch Blei gegen die Umgebung abgeschirmten Probenraum, in den die Probe, die auf ein Edelmetallschälchen aufgebracht wurde, im konstanten Abstand zum Zählrohr eingeführt wurde. Das Zählrohr wurde ständig mit Zählgas gespült.

2.9.3.2. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG

Um eine gute Zählstatistik (1000 Impulse) für die α -Messung der aus dem Trennverfahren hervorgegangenen Fraktionen zu erreichen, wurden der Aufgabelösung $12,5 \mu\text{g}$ Uran-233 entsprechend $4,46 \cdot 10^3 \text{ Bq}$ zugesetzt. Die α -Zählproben konnten nicht nach dem optimierten und allgemein angewandten Verfahren auf Edelstahlschälchen aufgetropft und geglüht werden. Der Säuregehalt der Proben war zu hoch, als daß ein korrosiver Angriff auf die Edelstahlunterlage hätte ausgeschlossen werden können. Es wären rauhe Oberflächen entstanden, die keine reproduzierbaren Messungen erlauben. Die Edelstahlschälchen wurden deshalb mit ausgestanzten Teflonplättchen belegt. Auf Grund der Instabilität des Teflons gegenüber höheren Temperaturen, konnten die Proben nur unter Rotlicht getrocknet und nicht geglüht werden. Für die α -Detektion war, im Gegensatz zu der im Anschluß an die Optimierungsversuche vorgesehenen Urananalyse mittels ICP-AES, die vollständige Natriumchloridfreiheit der zu bestimmenden Fraktionen notwendig. Eine beim Trocknen der α -Zählproben entstehende Salzsicht würde durch Absorption den Austritt der α -Teilchen verhindern und eine geringere Urankonzentration vortäuschen.

Uran-233 lag in Form von Uranylнитrat in 4 M Salpetersäure in der Urlösung vor und wurde zum Einsatz in der Aufgabelösung durch Verdünnung mit destilliertem Wasser in den entsprechenden Konzentrationsbereich gebracht.

Es wurden Aliquots von 100 μl der Uranfraktionen auf ein mit einem Teflonplättchen von 19 mm Durchmesser ausgelegtes Edelstahlschälchen aufgebracht. Durch Auftropfen von 100 μl Äthanol wurde eine großflächige, dünn-schichtige Verteilung der Probe erreicht. Als Bezugszählrate diente die einer Probe, die einem der Modell-aufgabelösung des Matrixabtrennverfahrens zugesetzten Aliquots an Uran-233-Lösung entsprach. Die Nullrate wurde bestimmt und von den Meßwerten subtrahiert. In Tab. 18 werden die Meßparameter des Durchflußzählers aufgeführt. Zur Messung wurde ein Zählrohr der Firma Frieseke & Hoepfner GmbH eingesetzt.

Tab. 18: Parameter des Durchflußzählers [77]

Zählgas	: 90 % Argon und 10 % Methan
Gasflußrate	: 2 cm^3/min
Spannung	: 1,1 kV
Zählbecher	: mit Teflonplättchen ausgelegte Edelstahl-schälchen, Durchmesser : 19 mm
Probevolumen	: 100 μl
Meßzeit	: 10 min
Totzeit	: 3 μs

3. FEHLERBETRACHTUNG [78,79,80]

3.1. STANDARDABWEICHUNG

Messungen jeder Art unterliegen statistischen Schwankungen, die zu Fehlern führen. Zur Beurteilung der Fehler wird die statistische Fehlertheorie herangezogen. Sie geht von einer Normalverteilung, also von einer Gauß'schen Verteilung der Meßwerte aus. Die Standardabweichung σ beinhaltet eine Aussage über die Breite der Nor-

malverteilung und ist demnach ein Maß für die Genauigkeit der durchgeführten Messungen. Die Standardabweichung läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Gl.15}$$

- σ = Standardabweichung
- x_i = Meßwert der i-ten Messung
- \bar{x} = arithmetischer Mittelwert aller x_i
- n = Anzahl der Messungen

Um Fehler verschiedener Meßverfahren vergleichbar zu machen, wird im allgemeinen die relative Standardabweichung σ_{rel} angegeben, die wie folgt definiert wird:

$$\sigma_{rel} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gl.16}$$

Aus der Standardabweichung von Blindwerten läßt sich die Nachweisgrenze eines Verfahrens, wie nachfolgend beschrieben, berechnen.

Der Wert des Faktors k ist unter anderem von der geforderten statistischen Sicherheit abhängig. Soll die Nachweisgrenze mit einer Sicherheit von 99,7 % angegeben werden, ist für k der Wert 3 zu setzen.

$$\underline{x} - x_B = k \sqrt{2\sigma_B} \quad \text{Gl.17}$$

\underline{x} = Nachweisgrenze

x_B = arithmetisches Mittel der Blindwerte

σ_B = Standardabweichung des Blindwerts

k = Faktor

Die Genauigkeit aller durchgeführten Messungen, mit Ausnahme der Uranbestimmungen mittels der ICP-AES, konnten mit Hilfe der Standardabweichung nur abgeschätzt werden.

Zur Berechnung der Standardabweichung wurden im Rahmen dieser Arbeit nur 3 - 4 unabhängig voneinander ermittelte Meßwerte eingesetzt, so daß die angegebenen Standardabweichungen lediglich Näherungen darstellen können.

Da verschiedene Meßverfahren durchgeführt wurden, wird auf die spezifischen Ursachen der Fehler auf Grund von Geräteungenauigkeiten nicht eingegangen. Fehlerursachen, die unabhängig von den Meßmethoden auftreten, liegen in den Ungenauigkeiten der Probenvorbereitung begründet (Einwaage, Pipettierung).

3.2. NALIMOV-AUSREIßERTEST

Für die Anwendung des Ausreißertests nach Nalimov ist eine Vielzahl von Meßwerten notwendig. Je mehr unabhängige Messungen vorliegen, desto schärfer kann nach der nachfolgenden Formel ein Ausreißer aus einer Ansammlung von Werten ausgegrenzt werden.

Die berechnete statistische Kenngröße r^* wird mit in Tabellen aufgelisteten Kenngrößen verglichen. Unter Berücksichtigung der gewünschten statistischen Sicherheit

$$r^* = \frac{x^* - \bar{x}}{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}} \quad \text{Gl.18}$$

- x^* = ausreißverdächtiger Wert
- \bar{x} = arithmetischer Mittelwert
- σ = Standardabweichung
- n = Anzahl der Messungen
- r^* = statistische Kenngröße

kann ein Wert als Ausreißer erkannt und von der Mittelwertbildung sowie der Berechnung der Standardabweichung ausgeschlossen werden. Durch Wiederholung des Ausreißertests wird ein homogenes Datenfeld geschaffen, das zuverlässige Mittelwerte liefert.

Mit Hilfe des Ausreißertests wurden die Meßwerte der Urananalyse, bestimmt mittels ICP-AES, auf ihre Homogenität hin untersucht. Die Anzahl der für eine Probe durchgeführten Messungen lag zwischen 12 und 15.

3.3. LINEARE REGRESSION

Wie in den Kap. 2.2. bis 2.9. mehrfach erwähnt, handelt es sich bei keiner der angewendeten Bestimmungsverfahren um absolute Analysentechniken. Als notwendige Bezugsfunktionen dienen Kalibrierkurven, die mit Hilfe von Standardlösungen ermittelt werden. Auch die Meßwerte von Standards unterliegen einer statistischen Streuung, so daß sie nicht exakt auf einer Kalibrierkurve liegen. Zur optimalen Angleichung der Kalibrierkurve an die vorliegenden Meßwerte benutzt man die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die lineare Regression stellt den einfachsten Fall dieser Methode dar und liefert Geradengleichungen. Der Korrelationskoeffizient r ist, wie in

Gl. 19 beschrieben, definiert.

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{(S_{xx} \cdot S_{yy})}} \quad \text{Gl.19}$$

$$S_{xx} = \sum_i x_i^2 - \frac{(\sum_i x_i)^2}{n} \quad \text{Gl.20}$$

$$S_{yy} = \sum_i y_i^2 - \frac{(\sum_i y_i)^2}{n} \quad \text{Gl.21}$$

$$S_{xy} = \sum_i x_i y_i - \frac{\sum_i x_i \sum_i y_i}{n} \quad \text{Gl.22}$$

S = Summe der Fehlerquadrate

x_i/y_i = Wertepaare

n = Anzahl der Messungen

Alle Kalibriergeraden wurden mit Hilfe der linearen Regression erstellt.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Aufgabenstellung beinhaltete die Entwicklung eines Verfahrens für die Abtrennung von Iodid, Uranylionen und Pertechnetat aus einer gesättigten Natriumchloridlösung sowie die Trennung der Spezies voneinander und die nachfolgende Analyse der Elemente.

Zur Lösung dieses Problems wurden Abtrenn- und Analysenvorschriften für jedes Element aus einer Natriumchloridmatrix entwickelt und erst in einem zweiten Schritt kombiniert. Die gegenseitige Beeinflussung der Spezies und Reagenzien führte zu einem komplexen System von Randbedingungen. Deshalb war es notwendig, zahlreiche Methoden und Verfahren zu erproben, bevor ein geeigneter, vollständiger Trennungs- und Analysenablauf für alle drei Spezies formuliert werden konnte.

4.1. STABILITÄT DER AUSLAUGLÖSUNG

Aus der Literatur [21,26,27,28,29,30] geht hervor, daß die Elemente Uran, Iod und Technetium sich in Form von UO_2^{2+} , I^- und TcO_4^- in gesättigter Natriumchloridlösung lösen. Die Auslaugversuche an radioaktivem Abfall, bzw an Brennelementen, werden über Jahre hinweg mit gesättigter Natriumchloridlösung vorgenommen. Diese Lösungen unterliegen demnach einer beträchtlichen Standzeit. Ob diese Spezies unter den vorliegenden Bedingungen und über eine große Zeitspanne als stabil zu betrachten sind, mußte geklärt werden, bevor die Vorschriften für das Matrixabtrennverfahren ausgearbeitet werden konnten.

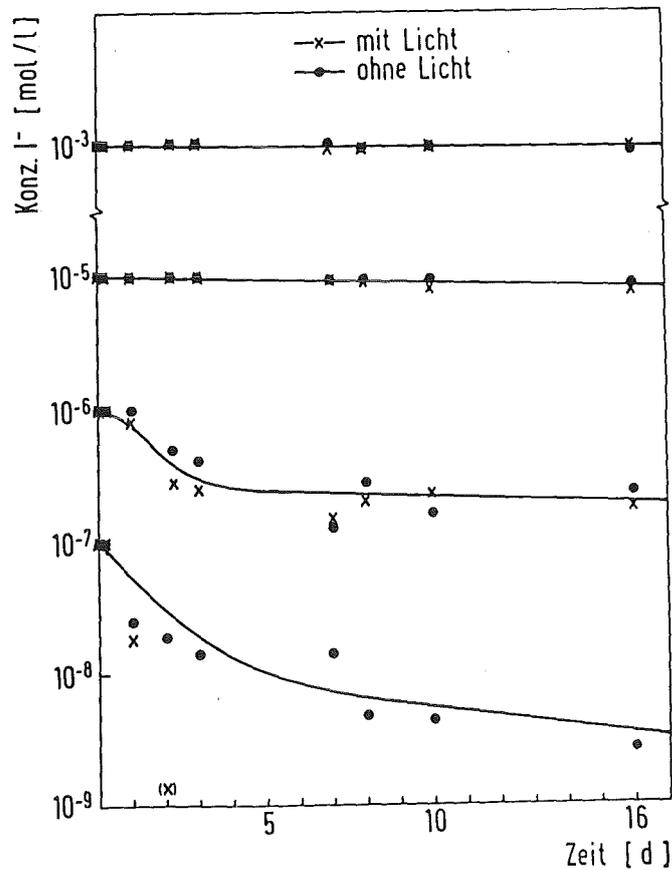
Weder eigene Beobachtungen an Modelllösungen noch Literaturstellen wiesen auf eine Instabilität der Spezies UO_2^{2+} und TcO_4^- in neutraler, gesättigter, der Luft ausgesetzter Natriumchloridlösung hin.

Wäßrige Iodidlösungen zeigen dagegen ein vollständig anderes Verhalten [36,37]. Um grundsätzliche Aussagen über ihre Stabilität machen zu können, wurde das Verhalten von Iodid in 2 M Natriumnitratlösung untersucht (Kap. 2.2.1.).

Es wurden zwei Verdünnungsreihen erstellt, von der eine in absoluter Dunkelheit, die andere unter Aussetzung von Licht aufbewahrt wurde. Wie aus Abb. 30 ersichtlich ist, sank der Iodidgehalt in nitrathaltigen Lösungen mit der Zeit ab. Der Kurvenverlauf läßt vermuten, daß es sich beim Absinken der Iodidkonzentration um verschiedene parallel laufende Reaktionen handeln muß. Die Tatsache, daß geringer konzentrierte Iodidlösungen schneller an Iodid abnehmen als hochkonzentrierte Lösungen, liegt wahrscheinlich unter anderem auch darin begründet, daß Iodid stark an Gefäßwänden adsorbiert wird. Ein eindeutiger Einfluß des Lichts auf den Iodidabbau ließ sich hier nicht feststellen.

Für wäßrige Iodidlösungen mit anderen Matrices mußten ähnliche Iodidabbaukurven erwartet werden, weshalb das Verhalten von Iodid in gealterten und gesättigten Natriumnitratlösungen untersucht wurde. Eine direkte Iodidbestimmung in diesen Lösungen mittels der Ionenchromatographie erwies sich als zu unempfindlich für quantitative Aussagen (Kap. 2.2.1.). Aus diesem Grunde wurde versucht, den Iodidabbau in Auslauglösungen indirekt über seine Produkte Iod und Iodat zu verifizieren. In der Modellösung wurde der Gesamtiodgehalt mit Hilfe von Ausgasversuchen bestimmt (Kap. 2.2.2.1.). Die im einzelnen erhaltenen Meßwerte sind in Tab. A 1 im Anhang aufgeführt. Der zu Iod abgebaute Iodidanteil lag 3 Zehnerpotenzen unter der Iodidkonzentration der Modellösung.

Abb. 30: Iodidabbau in nitrathaltigen Standardlösungen



Iodat war weder chromatographisch noch voltammetrisch quantitativ nachzuweisen. Der chromatographische Iodatnachweis (HPLC/Photodiodenarray, Kap.2.2.2.2.) konnte nicht geführt werden, da eine Trennung des Iodats von der störenden Chloridmatrix nicht möglich war. Voltammetrisch gelang ein Iodatnachweis nur in alkalischer Lösung (Kap. 2.2.2.2.). Die Iodatbestimmung in der Auslauglösung war in alkalischem Milieu jedoch nicht möglich, da neben Iodat auch elementares Iod vorlag. Die Disproportionierung von Iod zu Iodid und Iodat hätte einen zu hohen Iodatwert vorgetäuscht.

Weitere Iodatbestimmungsmethoden wurden nicht auf ihre

Anwendbarkeit untersucht, da der Nachweis der im Iodidabbau entstehenden Spezies für die Analyse der Modellösung nicht von Bedeutung war. Entscheidend war, daß die Modellösung ebenso wie die nitrathaltigen Iodidstandards einem Iodidabbau unterliegen. Wenn auch die Iodkonzentrationen in der Modellösung als klein zu betrachten sind, muß beachtet werden, daß Lösungen mit längeren Standzeiten als 6 Monaten, durchaus beträchtlich höhere Anteile an Iodioxidationsprodukten aufweisen können. Dies galt insbesondere unter der Berücksichtigung, daß reale Auslauglösungen neben Luftsauerstoff [37] auch durch Gammastrahlen [36] beeinträchtigt werden. In realen Lösungen sollten demnach in noch stärkerem Maße aus primär gelöstem Iodid oxidierte Spezies gebildet werden.

Aus den Beobachtungen mußte neben der Konsequenz für die Modellösung der Schluß gezogen werden, daß Iodidstandardlösungen für jede Messung neu, aus festem, getrocknetem Kaliumiodid hergestellt werden müssen.

4.2. REDUKTIVE VORBEHANDLUNG DER AUSLAUGLÖSUNG

Um Fehler bei der Gesamtiodidbestimmung von realen und simulierten Auslauglösungen mit unterschiedlichsten Standzeiten ausschließen zu können, ohne die genaue Zusammensetzung der Iodidlösung kennen zu müssen, mußte ein Arbeitsschritt entwickelt werden, der alle Iodspezies in eine definierte bestimmbare Form überführt.

Es wurde ein Reduktionsmittel gesucht, das einerseits befähigt ist, alle oxidierten Iodidspezies zu Iodid zu reduzieren, und das andererseits keine Störungen im Matrixabtrennverfahren verursacht. Thiosulfatlösungen und Schweflige Säure kamen als Reduktionsmittel in Frage. Ihre reduktiven Eigenschaften wurden mittels der

Ionenchromatographie untersucht (Kap. 2.3.). Thiosulfat reduzierte unter den vorliegenden Bedingungen nur Iod zu Iodid; bei höher oxidierten Iodspezies versagte das Reagenz. Schweflige Säure reduzierte dagegen in neutraler, gesättigter Natriumchloridlösung alle Iodspezies innerhalb der Fehlergrenze quantitativ zu Iodid. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 zusammengefaßt.

Tab. 19: Ionenchromatographisch bestimmter Iodidanteil in mit Schwefliger Säure reduzierten Lösungen oxidierter Iodspezies

eingesetzt	gefunden		
	\bar{x}_M	σ	σ_{rel}
$2,5 \cdot 10^{-3}$ M I_2	$2,43 \cdot 10^{-3}$ M I^-	$\pm 4,0 \cdot 10^{-5}$	$\pm 1,6\%$
$5 \cdot 10^{-3}$ M KIO_3	$2,50 \cdot 10^{-3}$ M I^-	$\pm 6,3 \cdot 10^{-5}$	$\pm 2,5\%$
$5 \cdot 10^{-3}$ M KJO_4	$2,47 \cdot 10^{-3}$ M I^-	$\pm 2,6 \cdot 10^{-5}$	$\pm 1,1\%$

\bar{x}_M = Mittelwert

σ = Standardabweichung

σ_{rel} = relative Standardabweichung

Durch die Behandlung der Auslauglösung mit Schwefliger Säure war gewährleistet, daß alle Iodspezies als Iodid vorlagen. Die im folgenden durchgeführten Bestimmungen des Gesamtiodgehaltes von Auslauglösungen konnten auf die Analyse von Iodid beschränkt werden.

Die reduktive Vorbehandlung der Modellösung hatte auf das in Kap. 2.5.2. beschriebene Matrixabtrennverfahren für Iodid keinen Einfluß, wie ein Vergleich der

Wiederfindungsraten von Versuchen mit und ohne reduktive Vorbehandlung bewies (Tab. 20).

Tab. 20: Wiedergefundene Iodidmengen bei der Aufgabe einer Lösung bestehend aus Iodid und Iodat

eingesetzte Absolutmenge x [µg]	gefundene Absolutmenge Iodid		
	x/x _M [µg]	σ	σ _{rel} [%]
ca 507,6 6 Monate alte Lösung reduktive Vorbehandlung	510,5		
	506,1		
	<u>492,5</u>		
	503,0	± 9,4	±1,9
	W = 99,1 %		
507,6 frische Lösung	515,0		
	493,5		
	<u>502,0</u>		
	503,5	±1 0,8	±2,1
	W = 99,2 %		
253,6 (I-in Form von IO ₃ ⁻) 253,6 (I-in Form von IO ₄ ⁻) frische Lösung	497,6		
	503,1		
	<u>511,5</u>		
	504,1	±7,0	±1,4
	W = 99,3 %		

x = Meßwert

x_M = Mittelwert

σ = Standardabweichung

σ_{rel} = relative Standardabweichung

W = Wiederfindungsrate

Desweiteren konnte gezeigt werden, daß die reduktive Vorbehandlung auch bei weit höheren Konzentrationen an oxidierten Iodidspezies, als in der gealterten Modellösung zu erwarten waren, gelang. Die erzielten Meßwerte und die Wiederfindungsraten sind Tab. 20 zu entnehmen.

4.3. ANALYSE DER AUSLAUGLÖSUNG

Für die Analyse der Spezies I^- , TcO_4^- und UO_2^{2+} stellt der hohe Chloridgehalt der simulierten Auslauglösung die zentrale Schwierigkeit dar. Deshalb muß die Chloridabtrennung und die anschließende Analyse der Elemente als zusammenhängendes Problem für jede zu untersuchende Methode betrachtet werden.

4.3.1. DIREKTE IODIDANALYSE

Im Hinblick auf die Radioaktivität der realen Auslauglösungen wäre es wünschenswert, eine direkte Analysenmethode, ohne vorherige Aufarbeitung der Lösung, anwenden zu können. Als Verfahren, die die Abtrennung und Detektion der Iodidspezies in direkter Folge vornehmen, kamen die HPLC mit angeschlossener UV-VIS-Detektion und die IC mit amperometrischer Detektion in Frage.

Der Versuch, die Modellösung direkt, ohne Verdünnung mittels HPLC aufzutrennen und mittels UV-Spektrometrie zu detektieren, scheiterte an den starken Interferenzen zwischen Iodid und Chlorid. Abb. A 3 im Anhang enthält ein Chromatogramm dieser Versuche.

Im Gegensatz dazu gelang mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) die Trennung von Iodid und Chlorid (Kap. 2.4.). Iodid wurde mittels gepulstem amperometrischem Detektor selektiv nachgewiesen. Zur Analyse war eine 1 : 10 Verdünnung der Probelösung aus

mehreren Gründen notwendig:

1. Die starken Wechselwirkungen zwischen Iodid und Chlorid werden gemindert.
2. Die Säulen des Dionex-Systems zeichnen sich durch wesentlich geringere Kapazität aus als die HPLC-Säulen. Die Aufgabe der an Natriumchlorid gesättigten Lösung führt zur Überlastung der Säule. Eine Trennung konnte in diesem Falle nicht erwartet werden.
3. Die Iodiddetektion erfolgt durch Oxidation der Iodidspezies an einer Silberelektrode. Das Chlorid der aufgegebenen Probe bildet auf der Oberfläche der Elektrode eine schwerlösliche Silberchloridschicht, die durch den Eluentstrom abgespült werden mußte, bevor ein Strom durch den Eluenten oder Iodid erzeugt werden kann. Diese Schichtbildung ist im Chromatogramm der Abb. 31 zu beobachten. Die Basislinie, verursacht vom Eluenten, sank nach dem Chloridpeak vollständig auf Null ab, um dann asymptotisch mit dem Abtragen der Silberchloridschicht wieder anzusteigen. Ist die Chloridkonzentration zu hoch, wird die Chloridelutionsfront so breit, daß eine Abtragung der Silberchloridschicht durch den Eluenten nicht möglich ist, bevor der Iodidpeak auftritt. Die Empfindlichkeit der Detektion wird durch die Bildung und Ablösung der schwerlöslichen Silberchloridschicht auf der Silberelektrode bestimmt. Ein Peak wird vom Integrator nicht als solcher erkannt, wenn der asymptotische Anstieg des Grundstroms nicht mehr kleiner ist als die Steigung des Iodidpeaks. Der Integrator kann in einem solchen Fall den Anfangspunkt des Peaks nicht richtig setzen. Dies trifft für kleine Iodidkonzentrationen zu, da bei geringen Konzentrationen die Peaks breit und flach anfallen. Die beschriebenen Vorgänge sind in Abb. 31 verdeutlicht.

Der Iodidnachweis war unter den genannten Voraussetzungen in einem Konzentrationsbereich von 10^{-2} - 10^{-5} mol/l

Iodid in 1/10 gesättigter Natriumchloridlösung möglich. Dies entspricht unter Berücksichtigung der Verdünnung einem Konzentrationsbereich von 10^{-2} - 10^{-4} mol/l Iodid in der simulierten Auslauglösung. In Abb. 32 ist dieser Konzentrationsbereich in Abhängigkeit von der Peakfläche doppeltlogarithmisch dargestellt.

Eine Ausdehnung der Nachweisgrenze hätte eventuell durch eine stärkere Verdünnung der simulierten Auslauglösung erreicht werden können, denn in rein wäßrigen Kaliumiodidlösungen kann Iodid mit der Ionenchromatographie bis zu einer Konzentration von 10^{-6} mol/l bestimmt werden [81].

Abb. 31: Chromatogramme der direkten Iodidanalyse mittels Ionenchromatographie und amperometrischer Detektion

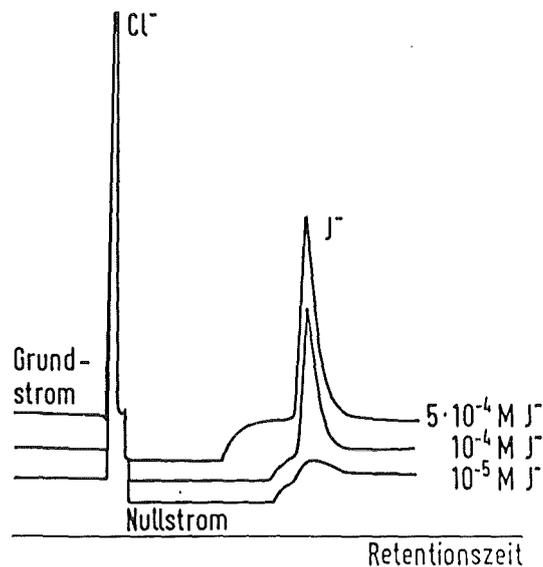
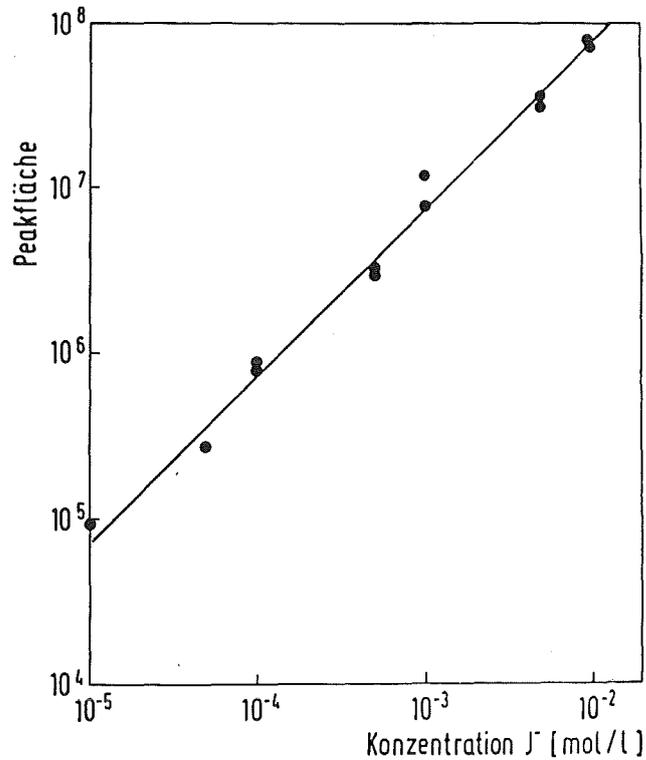


Abb. 32: Eichgeraden zur Iodidanalyse mittels Ionenchromatographie



Iodid ist in realen Auslauglösungen in einem Konzentrationsbereich von $2,7 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-9}$ mol/l Iodid-129 zu erwarten [9]. Die direkte Iodidanalyse der Modellösung erwies sich damit als zu unempfindlich, als daß der Iodidgehalt einer realen Auslauglösung auf diese Weise hätte bestimmt werden können. Ohne Vorbehandlung konnte die Auslauglösung nicht analysiert werden.

4.3.2. MATRIXABTRENNUNG VON IODID

Es wurde eine Methode benötigt, die neben der Abtrennung des überschüssigen Chlorids auch eine Abtrennung anderer Ionen durchführen kann. Dabei mußten folgende Aspekte berücksichtigt werden:

Die Iodidverbindungen stehen einem großen Überschuß an Chloridionen gegenüber. In einer gesättigten Natriumchloridlösung beträgt die Chloridkonzentration 6,1 mol/l.

Iodid ist in Spuren in der Auslauglösung enthalten.

Die Iodidspezies liegen in Gegenwart einer Vielzahl anderer Elemente in ähnlicher Konzentrationsgrößenordnung vor.

Die Ionenaustauschchromatographie kann diesen Anforderungen genügen, sofern eine spezifische Adsorption und eine selektive Elution von der verwendeten stationären Phase erreicht werden kann. Eine chromatographische Methode bietet daneben den Vorteil, mit der Matrixabtrennung gleichzeitig eine Anreicherung vornehmen zu können.

Wünschenswert wäre, die Matrixabtrennung von Iodid mit derjenigen der Spezies TcO_4^- und UO_2^{2+} zu koppeln, um die Matrixabtrennung in einem Schritt vornehmen zu können. Dies mußte in die Planung der Iodidabtrennung eingeschlossen werden.

4.3.2.1. IODIDABTRENNUNG AUS SAURER LÖSUNG

Eine Möglichkeit die drei zu analysierenden Spezies I^- , UO_2^{2+} und TcO_4^- in einem Ionenaustauschersystem zu trennen, war die Überführung des kationischen UO_2^{2+} in seine anionischen Komplexe. Das Uranylion bildet in konzentrierter, salzsaurer Lösung anionische Chlorokomplexe. In dieser Form kann das Uranylion aus salzsaurer Lösung an einem stark basischen Anionenaustauscher adsorbiert werden [82]. Aus diesen Überlegungen folgt, daß I^- und TcO_4^- ebenfalls aus stark salzsaurer Lösung an stark basischen Anionenaustauschern adsorbiert werden müssen.

Für Iodid sollte deshalb die Möglichkeit einer Ionenaustauscherabtrennung aus salzsaurer Lösung untersucht werden. Für dieses Verfahren wurden Modellösungen aus gesättigter Natriumchloridlösung benutzt, die Kaliumiodid gelöst enthielten und mit rauchender Salzsäure (37 Gew. %) 8 molar salzsauer gemacht wurden. Iodid wurde in dieser Lösung partiell zu Iod oxidiert. Um einheitliche Bedingungen für die nachfolgende Adsorption zu bekommen, wurde das in der Aufgabelösung enthaltene Iodid coulometrisch bei +450 mV quantitativ zu Iod oxidiert. Als Ionenaustauschermaterial diente AG 1 X8, ein stark basisches Harz. Iod wurde quantitativ adsorbiert, konnte jedoch erst nach einer Reduktion durch 0,1 M Thiosulfatlösung mit 2 M Natriumnitratlösung eluiert werden. Der Reduktionsvorgang nahm 10 Stunden in Anspruch.

Eine Abtrennung des Iodid aus stark saurer Lösung war, wie die Versuche zeigten, möglich. Das Verfahren war jedoch durch die notwendigen Oxidations- und Reduktionsschritte äußerst fehleranfällig und kompliziert. Der Zeitaufwand für die Reduktion war sehr hoch. Ein weiterer Aspekt, der gegen diese Aufarbeitung der Auslauglösung sprach, war die Reduktion der Tc(VII) zu Tc(IV) in salzsaurer Lösung unter Bildung von $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ [83].

Aus den angeführten Gründen wurde für die folgenden Untersuchungen zur Matrixabtrennung in Kauf genommen, daß die zu analysierenden anionischen und kationischen Spezies in zwei getrennten, aufeinander folgenden chromatographischen Schritten von der komplexen Matrix abgetrennt werden müssen. Vorgesehen war, die Matrix gemeinsam mit den Uranylkationen von Iodid und Pertechtetat abzutrennen, und in einem zweiten Schritt die Uranylspezies von der Chloridmatrix zu trennen.

Da pH-Änderungen in iodidhaltigen Lösungen Ursache für die Bildung von Iodspezies unterschiedlicher Oxidationsstufen sind, sollte eine Iodidabtrennung aus der neutralen, simulierten Auslauglösung als Basis für die Gesamtanalyse aller Spezies dienen und die Uran- und Technetiumtrennung auf diese abgestimmt werden.

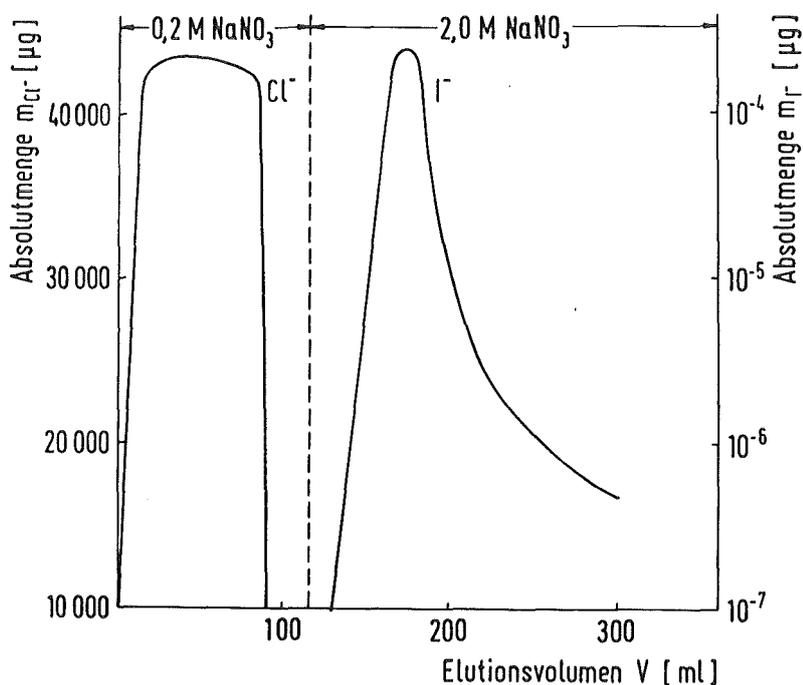
4.3.2.2. IODIDABTRENNUNG AUS NEUTRALER LÖSUNG

Für die Iodid-Chlorid-Trennung aus neutraler Lösung wurde das Verfahren [84] entsprechend der Problemstellung modifiziert. Um kurze Trennzeiten zu erreichen, wurden geringe Mengen an dem stark basischen Austauscherharz AG 1 X8 eingesetzt. Iodid ließ sich aus neutraler, gesättigter Natriumchloridlösung an AG 1 X8 fixieren und mit 2 M Natriumnitratlösung eluieren. Die Chloridmatrix mußte vor der Elution des Iodids durch einen Spülgang abgetrennt werden. Bidestilliertes Wasser spülte dabei nur das überschüssige, aber nicht das am Harz adsorbierte Chlorid aus.

Die Bestimmung der Iodidfraktionen mit der Iodidselektiven Elektrode ergab durch Anwesenheit des zuvor adsorbierten und mit 2 M Natriumnitratlösung eluierten Chlorids immer stark überhöhte Iodidwerte. Durch einen Zwischenspülgang mit 0,2 M Natriumnitratlösung konnte die vollständige Abtrennung der Matrix erreicht werden. Die Iodid-Chlorid-Trennung ist in der Elutionskurve der Abb. 33 verdeutlicht.

Die Chloridkonzentration in der gesamten Iodidfraktion von 150 ml betrug nach dem Spülgang mit 0,2 M Natriumnitratlösung maximal 0,1 ppm. In Gegenwart so geringer Chloridmengen konnte Iodid ohne Störungen mit der Iodidselektiven Elektrode bestimmt werden. Der Chloridgehalt in der Iodidfraktion kann das 10^6 -fache

Abb. 33: Iodid-Chlorid-Elutionskurve



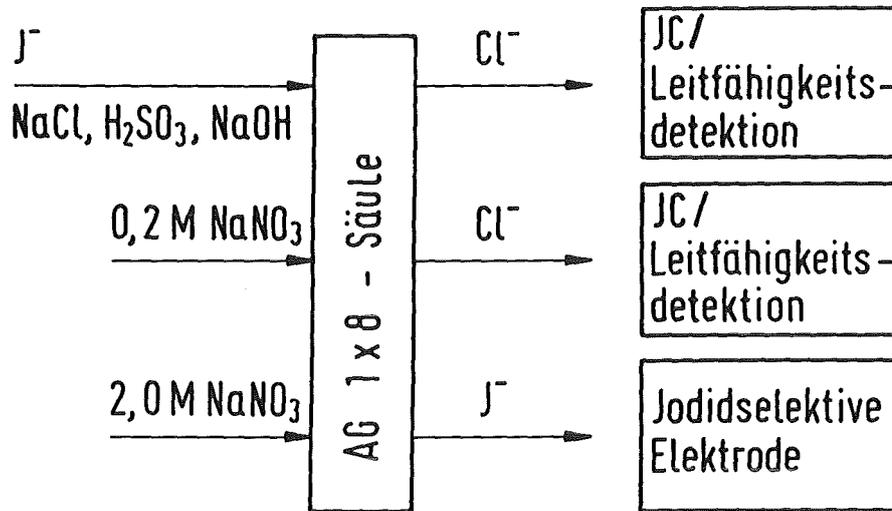
der Iodidkonzentration betragen, ohne daß es zu Störungen bei der Messung mit der Iodidselektiven Elektrode kommt [85]. Selbst bei einer Konzentration von 0,002 ppm Iodid, was der Iodidkonzentration in der Iodidfraktion von 150 ml bei den Blindwertsversuchen entsprach, störte die Anwesenheit von 0,1 ppm Chlorid die Iodidbestimmung nicht.

Eine Verschiebung des pH-Wertes in den leicht sauren Bereich (pH 5,5 - 6), wie dies zur Verhinderung der Hydrolyse der Uranylionen notwendig wurde (Kap. 2.5.3.), beeinträchtigte die Adsorption des Iodid nicht.

Das Blockschema der Iodidabtrennung aus neutraler, gesättigter Natriumchloridlösung ist in Abb. 34 aufgeführt.

Die detaillierten Bedingungen sind in Tab. 21 enthalten.

Abb. 34: Blockscheema der Iodidabtrennung



Für die gesamten Iodidbestimmungen mit der Ionen-selektiven Elektrode war kein ISA-Zusatz (Ionic Stength Addjuster) in Form einer indifferenten Ionenlösung notwendig. Die Elutionslösung war so hoch konzentriert an Natriumnitrat gewählt worden, daß die zur Messung notwendige Ionenstärke bereits in der Probelösung vorlag. Diese Methode hat den Vorteil, ohne weitere Verdünnung, die ein ISA-Zusatz zwangsläufig mit sich bringen würde, eine direkte Messung durchführen zu können.

In Tab. 22 sind die Wiederfindungsraten und Fehlerquoten aufgebener simulierter, frisch hergestellter Auslauglösungen unterschiedlicher Iodidkonzentrationen zusammengestellt. Für die Messung wurde jeweils eine Fraktion von 150 ml gesammelt und direkt ausgemessen.

Mit fallender Iodidkonzentration der simulierten Auslauglösung sank die Wiederfindungsrate, was sich durch die Adsorption des Iodid an den Säulenwänden und in den Schläuchen erklären ließ. Iodidverluste durch Adsorptionen fallen bei kleinen Konzentrationen stärker ins Gewicht als bei hohen Konzentrationen, da die

Tab. 21: Optimierte Bedingungen für die Iodidabtrennung
aus gesättigter Natriumchloridlösung

Aufgabelösung : 3 ml NaCl-Lösung gesättigt
Aliquot der KI-Standardlösung

Harz : AG 1 X8
Korngröße : 100-200 mesh
Gewicht : 4,0 g
Schütthöhe : 12,5 cm
Innendurchmesser : 1,0 cm

Spülen : 10 ml H₂O
Spülen : 110 ml 0,2 M NaNO₃
Elution : 150 ml 2,0 M NaNO₃
Flußrate : 2,0 ml/min (Pulsationspumpe)
Fraktionierung : 8,5 ml (150 ml)

Detektion : Iodid : Ionenselektive Elektrode
gemessen gegen ges. Kalomelelektrode
Probe : direkte Elutionslösung
Meßzeit : 10 min

Chlorid : Ionenchromatographie
Säule : AS 2
Probe : 1:10 verdünnte Fraktionen
Schleife : 50 µl
Eluent : 0,003 M NaCO₃
0,002 M NaOH
Detektion : Leitfähigkeitsmessung

adsorbierten Absolutmengen in allen Fällen ähnlich groß
sein werden.

Die Bestimmung des Blindwertes gestaltete sich äußerst
schwierig, da sowohl der Konzentrationsbereich der Stan-
dardadditionslösung (10^{-6} mol/l KI) als auch das Volumen
der Probelösung (150 ml) nur um 5 % bzw 7,5 % von den

angegebenen Werten abweichen durften, um gut reproduzierbare Werte erzielen zu können. Der Blindwert des Matrixabtrennverfahrens wurde aus neun unabhängig voneinander durchgeführten Versuchen bei einem Aufgabevolumen von 3 ml in einer Probe von 150 ml zu $(0,34 \pm 0,16)$ μg Iodid ermittelt.

Legt man eine statistische Sicherheit von 99,7 % zu Grunde, lag die Nachweisgrenze (Kap. 2.7.1.) für die Iodidabtrennung aus neutraler, gesättigter Natriumchloridlösung bei einer Aufgabe von 3 ml Modellösung bei 1 μg Iodid. Dies entspricht einem Iodidgehalt von 0,3 μg Iodid pro Milliliter simulierter Auslauglösung.

Aus den Arbeiten zur Matrixabtrennung von Iodid ließ sich folgendes Fazit ziehen:

Iodid konnte mit dem ausgearbeiteten Verfahren in gesättigter Natriumchloridlösung bis zu einer Grenze von 1 μg Iodid pro 3ml Auslauglösung analysiert werden. Dies entsprach einer Analyse einer $2,3 \cdot 10^{-6}$ molaren Iodid-129-Lösung. Müssen Iodidkonzentrationen unterhalb dieser Grenze ermittelt werden, kann die Methode problemlos zur Anreicherung von Iodid eingesetzt werden [55,84,86,87]. Die Begrenzung der Volumenvervielfachung liegt in den Blindwerten der verwendeten Chemikalien begründet. Das Matrixabtrenn- und Anreicherungsverfahren deckte damit den, in realen Auslauglösungen festgestellten [9] Konzentrationsbereich von $2,7 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-9}$ mol/l Iodid ab. In Kombination mit dem vorangesetzten Reduktionsschritt gewährleistete die Methode die Analyse des gesamten, bei Auslaugversuchen in Lösung gegangenen Iodids, ungeachtet der nach dem Lösevorgang erfolgten Redoxreaktionen.

Tab. 22: Wiederfindungsraten und Fehlerquoten der Iodidmatrixabtrennung

eingesetzte Absolutmenge I- [µg]	wiedergefundene Absolutmenge I-				W [%]
	x [µg]	x_M [µg]	σ	σ_{rel} [%]	
507,6	515,0	503,5 ± 10,8 ± 2,1 %			99,2
	493,5				
	502,0				
126,9	115,1	113,0 ± 4,2 ± 3,7 %			89,1
	115,8				
	108,2				
6,3	5,1	5,3 ± 0,35 ± 6,6 %			84,2
	5,7				
	5,1				

x = Meßwert

x_M = Mittelwert

σ = Standardabweichung

σ_{rel} = relative Standardabweichung

W = Wiederfindungsrate

4.3.3. TECHNETIUM

4.3.3.1. DISKUSSION GEEIGNETER ANALYSENTECHNIKEN

Abgesehen von den Bedingungen, die bei der Erarbeitung des chromatographischen Matrixabtrennverfahren berücksichtigt

sichtigt werden mußten, war die Auswahl geeigneter Analysenverfahren für die Bestimmung des Pertechnetats einerseits zur Kontrolle der Matrixabtrennung, andererseits zum Nachweis des Pertechnetats in den simulierten Auslauglösungen zu treffen. Die Eignung der Analysetechniken hing neben der Notwendigkeit, für die Messung von Pertechnetatspuren einsetzbar sein zu müssen, auch davon ab, ob die zur Elution in Frage kommenden Reagenzien die Bestimmung des Pertechnetats mit dem jeweiligen Verfahren stören.

Für die Analyse von Pertechnetatspuren eignen sich grundsätzlich Verfahren wie die Voltammetrie, die ICP-AES sowie die Flüssigszintillation. Zur Bestimmung des Technetium-99-m-Tracers wurde die Gamma-Szintillation eingesetzt.

Als Lösungsmittel für die Elution des Pertechnetats von stark basischen Anionenaustauschern, wie AG 1 X8, kamen Salpetersäure [83,88,89,90], Perchlorsäure [83,91] sowie Ammoniumrhodanidlösung [83,92,93,94] auf Grund ihrer Komplexbildungseigenschaften in Frage.

4.3.3.1.1. INVERSE VOLTAMMETRIE

Strippingvoltammetrische Pertechnetatbestimmungen mußten aus mehreren Gründen ausgeschlossen werden:

In einer in der Literatur beschriebenen strippingvoltammetrischen Methode [60] wird Pertechnetat aus schwefelsaurer, rhodanidhaltiger Grundlösung bei einer Spannung von $-0,4$ V am hängenden Quecksilbertropfen elektro-adsorptiv angereichert. Die angeschlossene voltammetrische Bestimmung liefert ein der Pertechnetatkonzentration proportionales Stromsignal bei $-1,23$ V. Alle Messungen waren an der Kemula-Elektrode durchgeführt

worden.

Die Messungen ließen sich an einer von Metrohm neu entwickelten Multimodeelektrode nicht nachvollziehen, da auf Grund von Sättigungseffekten kein linearer Meßbereich ermittelt werden konnte (Kap. 2.8.2.). Die Sättigungseffekte waren auf die zu geringen Tropfengrößen zurückzuführen. An der in der Literatur [60] verwendeten Kemula-Elektrode konnten die Tropfengrößen über einen weiten Bereich gewählt und entsprechend große Tropfen eingestellt werden, um einen Proportionalitätsbereich zu erhalten. Der maximal erzielbare lineare Meßbereich von einer halben Größenordnung erwies sich angesichts der bei den Matrixabtrennverfahren zu erwartenden stark unterschiedlichen Konzentrationen als zu eng.

In einem weiteren aus der Literatur bekannten stripping-voltammetrischen Verfahren [61] wird das als Pertechetat vorliegende Technetium aus 0,01 M Schwefelsäure bei -0,8 V an einer rotierenden Scheibenelektrode aus Glaskohlenstoff angereichert und anschließend bei -0,5 V reoxidiert, wobei der hierdurch verursachte elektrische Strom gemessen wird.

Die unter Ausnutzung des gesamten Spektrums an möglichen Anreicherungszeiten erzielbare untere Grenze des Proportionalitätsbereichs lag bei $6 \cdot 10^{-9}$ mol/l Pertechetat in der Grundlösung. Bis zu einer Konzentration von 10^{-6} mol/l Pertechetat konnte keine Sättigung festgestellt werden, die durch Verkürzung der Anreicherungszeit nicht hätte umgangen werden können (Kap. 2.8.2.).

Die beschriebene Methode hätte auf Grund der Größe des linearen Meßbereiches einen Einsatz zur Analyse des Pertechetats im Matrixabtrennverfahren erlaubt. Sie erwies

sich jedoch als nicht geeignet, da die zur chromatographischen Abtrennung des Pertechnetats von der Matrix möglichen Elutionsmittel, Salpeter-, Perchlorsäure und Rhodanid, die Messung störten. Eine Zugabe von 100 bis 1000 μl der Pertechnetatfraktionen, die die zur Elution notwendigen Konzentrationen an Salpeter-, Perchlorsäure und Rhodanid enthielten, führten zu Konzentrationen von 0,07 mol/l Perchlorsäure, 0,01 mol/l Ammoniumrhodanid und 0,026 mol/l Salpetersäure in der Grundlösung. Schon diese geringen Konzentrationen an Perchlorsäure oder Ammoniumrhodanid in der schwefelsauren Grundlösung verhinderten das Auftreten des Pertechnetatsignals bei +0,5 V. Die Anwesenheit von Salpetersäure im Grundelektrolyten verhinderte zwar nicht das Auftreten des Pertechnetatpeaks, ließ jedoch die Höhe des Signals von Bestimmung zu Bestimmung absinken. Wahrscheinlich wurde die Elektrodenoberfläche durch die Salpetersäure chemisch so verändert, daß eine Anreicherung des Pertechnetats nicht mehr möglich war.

Umgekehrt eignete sich Schwefelsäure, der Grundelektrolyt der voltammetrischen Bestimmung, nicht zur Elution der Pertechnetats von dem Harz (AG 1 X8), das zur Matrixabtrennung des Iodids benutzt wurde.

4.3.3.1.2. ATOMEMISSIONSSPEKTROMETRIE

Während der Optimierungsphase zum Matrixabtrennverfahren für Pertechnetat wurden unter anderem Elutionen mit Salpetersäure bzw mit Salpetersäuregemischen durchgeführt. Zum Nachweis der Pertechnetatkonzentrationen in diesen Eluaten eignete sich die ICP-AES sehr gut (Kap.2.8.4.).

Die aus der Standardabweichung des Blindwertes berechnete Nachweisgrenze (Kap. 2.7.1.) für Pertechnetat betrug $3,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

Salpetersäure erwies sich in den Versuchen zur Matrixabtrennung als ungeeignet zur Elution des Technetium(VII). Dagegen konnte mit einem Perchlorsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch das Pertechetat sehr gut eluiert werden. Eine ICP-AES-Messung des Technetiums war in dieser Matrix praktisch aber nicht durchführbar. Perchlorsäure wirkt stark korrosiv, nicht nur auf die Stahlteile der Apparatur, sondern insbesondere gegenüber den aus organischem Material gefertigten Filtern des Gerätes. Die Filter haben die Aufgabe, die Abgase des ICP von den Probenbestandteilen zu reinigen, was insbesondere beim Einsatz radioaktiver Substanzen von großer Bedeutung ist.

4.3.3.1.3. FLÜSSIGSZINTILLATION

Die Flüssigszintillation ist für weiche β -Strahler, wie Technetium-99-g, eine äußerst empfindliche Meßmethode. Die bisher ermittelten Nachweisgrenzen liegen je nach Arbeitsbedingungen zwischen 10^{-8} bis 10^{-11} g Technetium [95]. Sie ist damit grundsätzlich empfindlicher als die ICP-AES (Nachweisgrenze: $3,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l). Ein Einsatz für die gesamte Optimierungsphase des Matrixabtrennverfahrens wäre deshalb wünschenswert gewesen. Die als Elutionsmittel eingesetzte Salpetersäure wirkte jedoch bei den Flüssigszintillationsmessungen in starkem Maße als Quencher [63]. Das zur Matrixabtrennung des Pertechetat erfolgreich eingesetzte Gemisch aus Perchlorsäure und Wasserstoffperoxid störte ebenfalls die Messung der Szintillation durch Absorption der auftretenden Photonen. In vollständig organischer Matrix kann Pertechetat bis zu 10^{-11} mol/l nachgewiesen werden [91,95]. Pertechetat könnte jedoch nur über mehrere aufwendige Extraktionsschritte von der wäßrigen in eine geeignete organische Phase überführt werden [91], um die Empfindlichkeit der Flüssigszintillation ausnutzen zu

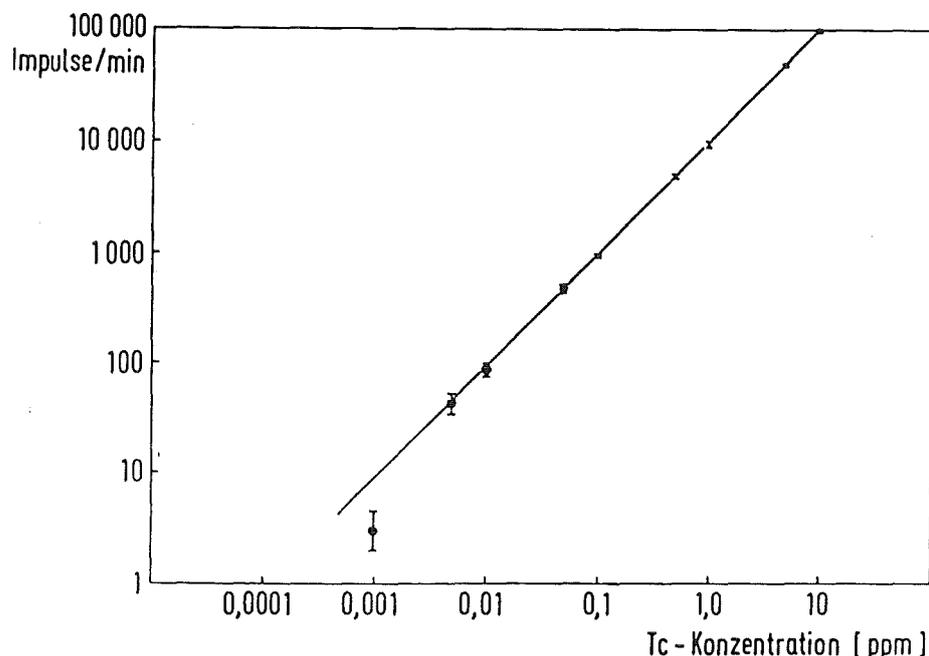
können. Trotz der quenchenden Wirkung des Perchlorsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisches konnte eine zufriedenstellende Nachweisgrenze von 0,0009 ppm erreicht werden.

Der zur Messung eingesetzte Szintillator "Quickszint 401" wies mit wäßrigen Proben eine Mischungslücke bei mehr als einem Milliliter wäßriger Phase pro 10 ml organischen Reagenzes auf. Einphasigkeit des Szintillationscocktails war bei einer Zusammensetzung von maximal 0,5ml perchlorsäure- und wasserstoffperoxidhaltiger Probe und 9,5 ml Szintillator gewährleistet. Zur Messung wurde der maximal mögliche Anteil an Probe verwendet, um die größtmögliche Empfindlichkeit zu erzielen.

Die Aufnahme einer Quenchkurve war nicht notwendig, da Eichlösungen und zu bestimmende Pertechneatfraktionen eine identische Matrix besaßen. Matrixeffekte traten somit in Eichlösung und Probe gleichermaßen auf und mußten nicht korrigiert werden.

Die unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen erstellte Eichkurve ist in Abb. 35 doppelt logarithmisch dargestellt. Je 3 unabhängige Messungen wurden für einen Punkt durchgeführt. Die Meßwerte wichen bis zu einer Konzentration von 0,00955 ppm Technetium(VII) maximal um 1,5 % voneinander ab. Die Linearität der Eichgeraden war von 0,955 ppm bis 0,00475 ppm Technetium(VII) sehr gut erfüllt.

Abb. 35: Eichgerade für die Pertechnetatanalyse mittels Flüssigszintillation



4.3.3.2. MATRIXABTRENNVERFAHREN FÜR PERTECHNETAT

Für den zu erwartenden Konzentrationsbereich von Pertechnetat liegen bisher keine Meßwerte vor, da die Pertechnetatkonzentrationen so gering sind, daß sie mit den verfügbaren Methoden nicht analysiert werden konnten [9,96]. Eine Matrixabtrennung des Pertechnetats war deshalb vor der Analyse unumgänglich.

Durch die bereits ausgearbeitete Iodidabtrennung war vorgegeben, daß die Adsorption des Pertechnetats an AG 1 X8 aus neutraler, gesättigter Natriumchloridlösung erfolgen mußte. In der Literatur [88,89,90,91,92,93,94,97,98] wurde bisher ausschließlich die Adsorption von Pertechnetat an stark basischen Anionenaustauschern aus saurer oder alkalischer Lösung beschrieben. Es gelang, Pertechnetat aus neutraler, gesättigter Natriumchloridlösung an AG 1 X8 zu adsorbieren.

Der Einsatz von Schwefelsäure als Elutionsmittel für Pertechnetat wäre wünschenswert, da in diesem Falle Pertechnetat mit der empfindlichen Stripping-Voltammetrie hätte bestimmt werden können. Schwefelsäure erwies sich jedoch als ungeeignet. Mit Salpetersäure konnte nur dann eine quantitative Elution des Pertechnetats von AG 1 X8 erreicht werden, wenn keine reduktive Vorbehandlung der Aufgabelösung durchgeführt wurde. Die Konzentrationen von Pertechnetat in den Salpetersäurefraktionen wurden mittels der ICP-AES bestimmt. Offenbar wurde Pertechnetat durch die reduktive Vorbehandlung zu Technetium(IV) reduziert. Technetium(IV) bildet in neutraler Lösung, wie dies bei der Aufgabe und der simulierten Iodidelution der Fall war, ein schwerlösliches Hydrolyseprodukt, das weder mit Salpetersäure noch durch ein oxidierendes Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Salpetersäure eluiert werden konnte. Dagegen erfolgte die Elution des Pertechnetats nach demselben Prinzip mit Wasserstoffperoxid und Perchlorsäure quantitativ. Die reduzierten Pertechnetatspezies wiesen offensichtlich in dem nicht komplexierenden Perchloratmedium ein Redoxpotential auf, das die Oxidation mit Wasserstoffperoxid erlaubte, so daß das gesamte Technetium als Pertechnetat vorlag und eluiert werden konnte. Die Elution mit Perchlorsäure weist gegenüber der mit Salpetersäure noch den Vorteil weit geringerer Elutionsvolumina und damit schärferer Elutionspeaks auf. Eine in der Literatur [91] beschriebene, quantitative, reduktive Elution des Pertechnetat mit einem Perchlorsäure-Hydrazin-Gemisch konnte nicht bestätigt werden. In Versuchen, in denen Perchlorsäure als Elutionsmittel diente, wurde die Wiederfindungsrate des Pertechnetats, neben der Bestimmung durch die Flüssigszintillation, mit Hilfe der Aufgabelösung zugesetzten Spikes $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ermittelt. Technetium-99-m ist ein Gamma-Strahler und kann deshalb unabhängig von der Matrix mit Hilfe eines NaI(Tl)-

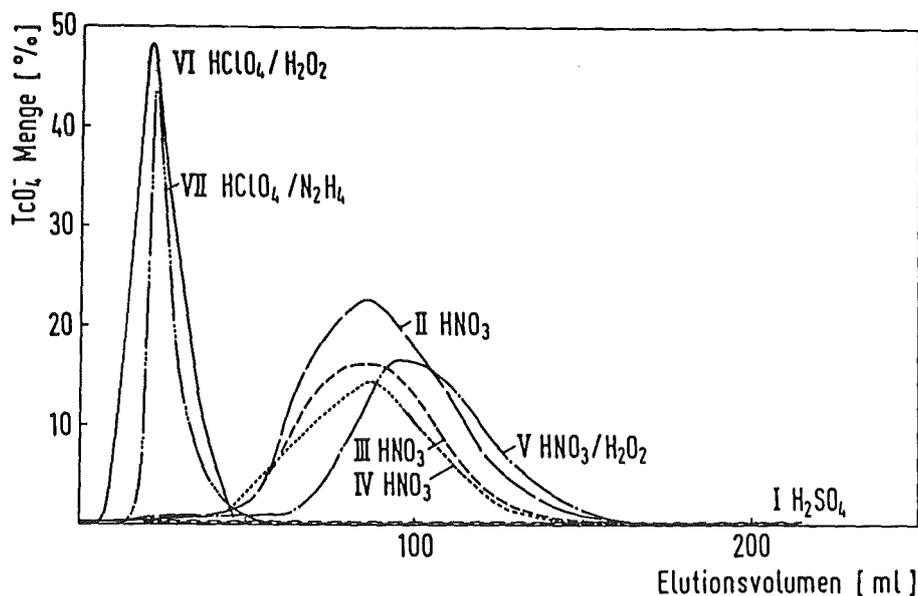
Szintillationsdetektors nachgewiesen werden.

Sollte die Matrixabtrennung von Iodid und Pertechnetat kombiniert werden, mußte berücksichtigt werden, daß die Iodidelution vor der des Pertechnetat stehen muß, da das Spülen des Harzes mit einer oxidierenden Säure wie Perchlor- oder Salpetersäure zur Oxidation des auf der Säule adsorbierten Iodids führen würde. Eine Iodidelution mit 2 M Natriumnitratlösung wäre dann nicht mehr erfolgreich. Aus diesem Grunde wurde eine Iodidabtrennung simuliert, indem das Austauschharz nach der Aufgabe der pertechnetat- und natriumchloridhaltigen Modellösung mit 110 ml 0,2 M Natriumnitratlösung zum Erreichen der Chloridfreiheit und anschließend mit 2 M Natriumnitratlösung zur Iodidelution gespült wurde. Die angeschlossene Pertechnetatelution erfolgte quantitativ. Damit war bewiesen, daß die zur Iodidabtrennung notwendigen Schritte die Elution von Pertechnetat nicht stören.

Eine Zusammenfassung aller Optimierungsversuche ist in Tab. A 4 a/b im Anhang enthalten. Die dabei erstellten Elutionskurven sind der Abb. 36 zu entnehmen.

Aus den beschriebenen Ergebnissen kristallisierten sich die optimalen Bedingungen, sowohl die des Matrixabtrennverfahrens als auch die der Detektion, für die Pertechnetatabtrennung aus neutraler, gesättigter Natriumchloridlösung heraus. Der Aufgabe der reduktiv vorbehandelten Aufgabelösung folgte die simulierte Iodidabtrennung durch einen Spül- und einen Elutionsschritt mit jeweils entsprechend konzentrierter Natriumnitratlösung. Zur Vermeidung von Konzentrationsniederschlägen (NaNO_3 in HClO_4) wurde mit Wasser zwischengespült. Die Elution des Pertechnetat erfolgte quantitativ mit 60 ml 3,4 M Perchlorsäure, die 0,1 molar an Wasser-

Abb. 36: Elutionskurven des Pertechnetat unter verschiedenen Bedingungen



stoffperoxid war. Pertechnetat wurde mit Hilfe der Flüssigszintillation bestimmt. Die Wiederfindungsrate wurde außerdem mittels dem der Aufgabelösung zugesetzten $^{99m}\text{TcO}_4$ -Spike und der dadurch möglichen Gamma-Szintillation kontrolliert. Die detaillierten Bedingungen des Abtrennverfahrens wurden in Tab. A 5 im Anhang zusammengefaßt.

Unter Anwendung der optimierten Bedingungen wurden Matrixabtrennversuche mit verschiedenen Pertechnetatkonzentrationen in der simulierten Auslauglösung durchgeführt. Tab. 23 enthält die Fehlerquoten der Analysen und die Wiederfindungsraten des Verfahrens.

Die Ermittlung des externen Standardverhältnisses ließ Störungen bei der Flüssigszintillationsmessung erwarten. Durch die im Elutionsmittel enthaltenen Reagenzien Perchlorsäure und Wasserstoffperoxid traten Quencheffekte auf, die die Impulsrate der Proben verringerten. Bereits

Tab. 23: Wiederfindungsraten und Fehlerquoten des Matrixabtrennverfahrens

einges. Tc(VII) x [µg]	wiedergefundenes Tc(VII)			W [%]	
	x/x _M [µg]	σ	σ _{rel} [%]	βW	gammaW σ
9,55	9,57 <u>9,48</u> 9,53	± 0,006	± 0,7 %	99,8	101,8 ± 1,8
0,955	0,975 0,991 <u>0,986</u> 0,984	± 0,0081	± 0,8 %	103,0	99,1 ± 1,3
0,0955	0,0934 0,0925 <u>0,0973</u> 0,0944	± 0,0025	± 2,7 %	98,8	101,3 ± 1,6
0,00477	0,0382 0,0335 <u>0,0401</u> 0,0372	± 0,003	± 9,1 %	78,1	100,3 ± 2,1
0,00955	0,00498 0,00411 0,00339 <u>0,00420</u> 0,00417	± 0,0006	± 15,6 %	43,6	101,3 ± 2,4
0,000955	β -Zählrate ≤ Untergrund			—	100,6 ± 1,3

x = Meßwert
x_M = Mittelwert
σ = Standardabweichung
σ_{rel} = relative Standardabweichung
W = Wiederfindungsrate

bei einer Aufgabe von 0,0477 µg Technetium(VII) auf das Austauschharz kamen die Quencheffekte so stark zum Tragen, daß nur noch eine verminderte Wiederfindungsrate gemessen werden konnte. Beachtet man, daß Per technetat in diesem Falle in der Elutionsfraktion um den Faktor 60 verdünnt in einer Konzentration von ca 0,0008 ppm ($7,8 \cdot 10^{-9}$ mol/l) vorliegt, wird deutlich, daß für Konzentrationen dieser Größenordnung die Abweichungen aus der Eichkurve (Abb. 35) zu ersehen sind. Das Matrixabtrennverfahren war für geringere Aufgabemengen an Per technetat als 0,0477 µg geeignet. Dies konnte mit Hilfe der Gamma-Szintillationsmessung des zugesetzten ^{99m}TcO₄--Spikes ermittelt werden. Gamma-Strahlen können auf Grund ihrer geringen Wechselwirkungen mit der Umgebung unabhängig von der Matrix nachgewiesen werden. Adsorptionseffekte des Per technetats an den Wänden der eingesetzten Apparatur konnten somit nicht für die sinkende "β-Wiederfindungsrate" verantwortlich sein.

Die kleinste, in der Aufgabelösung vorliegende Per technetatmenge, die mittels Flüssigszintillation bestimmt werden konnte, betrug 0,0047 µg Technetium(VII). Dies entspricht einer Konzentration von 0,0015 ppm Technetium(VII) in der simulierten Auslauglösung.

Eine Erweiterung der Nachweisgrenze kann durch eine mit der Matrixabtrennung gekoppelte Anreicherung erzielt werden, indem das Aufgabevolumen erhöht wird. Eine Beschränkung der Anreicherungsmöglichkeit durch den in

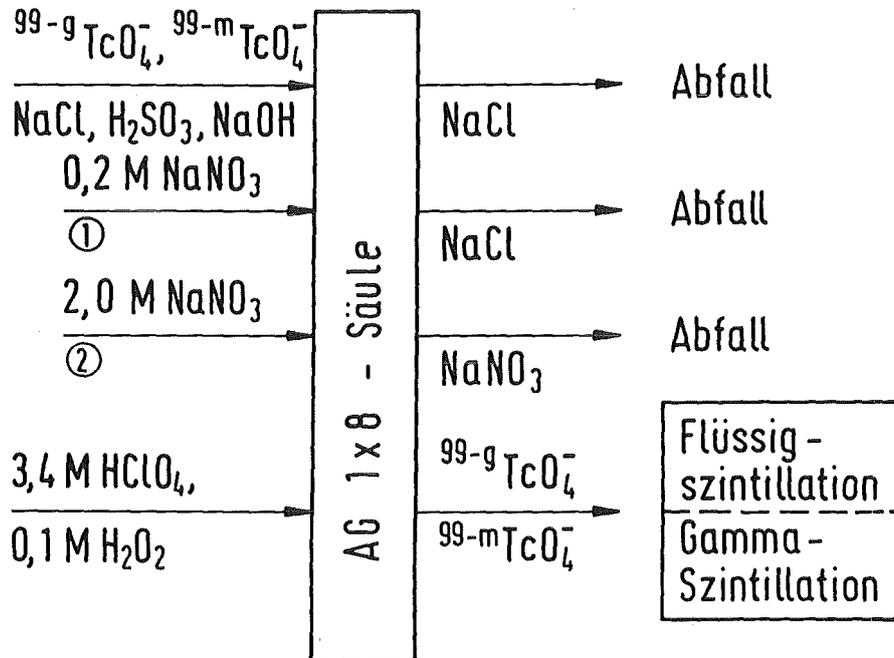
Chemikalien vorliegenden Blindwert ist im Falle des Pertechnetats in geringerem Maße als bei Iodid und Uran gegeben (Kap. 4.3.2.2.).

Die Arbeiten zum Matrixabtrennverfahren lassen sich abschließend wie folgt zusammenfassen:

Die erarbeitete Methode bot die Möglichkeit, Pertechnetat selektiv von seiner umgebenden Matrix sowie dem Iodid abzutrennen und erlaubt, insbesondere unter Berücksichtigung der Vergrößerung des Aufgabevolumens, den Nachweis von Pertechnetatspuren in den Auslauglösungen. Ohne Anreicherung war der Nachweis von 0,0015 ppm Technetium(VII) in der simulierten Auslauglösung möglich.

Abb. 37 zeigt das Blockschema des erarbeiteten Verfahrens zur Abtrennung und Analyse des Pertechnetats in Kombination mit der simulierten Iodidabtrennung.

Abb. 37: Blockschema der Matrixabtrennung und Analyse des Pertechnetats in Kombination mit der Iodidabtrennung



① Matrixabtrennung

② simulierte I^- -Abtrennung

4.3.4. URAN

4.3.4.1. DISKUSSION GEEIGNETER BESTIMMUNGSMETHODEN

Die Matrixabtrennung von Uran(VI) in Form von Uranylionen mußte in zwei Teilschritten durchgeführt werden, da eine gleichzeitige Abtrennung der Spezies I^- , TcO_4^- und UO_2^{2+} von der Natriumchloridmatrix auf einer Säule nicht möglich war (Kap.4.3.2.1.). Die Urankonzentration sollte, sowohl nach dem ersten Abtrennschritt (Abtrennung von I^- und TcO_4^-) als auch nach der Matrixabtrennung (Abtrennung von $NaCl$), analysiert werden.

Nach der Abtrennung von Iodid und Pertechnetat lag das zu analysierende Uranylion in Gegenwart großer Chloridmengen vor. Bei der Analyse nach der Matrixabtrennung mußte die Gegenwart von Nitrationen des Elutionsmittels berücksichtigt werden (Kap. 2.5.2. und 2.5.3.). Zur Urananalyse kamen die Fluorimetrie und die ICP-AES in Frage.

4.3.4.1.1. FLUORIMETRIE/HPLC

Die fluorimetrische Urananalyse ist sehr sensitiv, insbesondere wenn Phosphat oder Sulfat den zu bestimmenden Lösungen als Fluoreszenzverstärker zugesetzt werden [69]. Allerdings ist die Methode anfällig gegen Störungen. Die Anwesenheit von Chlorid verhindert die Fluoreszenz, was auch durch die Literatur [72] bestätigt wurde. Eine der Fluoreszenzmessung vorgeschaltete Abtrennung des Chlorid durch Fällung mit Silbernitrat scheiterte an der Bildung eines schwerlöslichen Niederschlags mit dem fluoreszenzverstärkenden Reagenz, Phosphat. Nitrat schwächt die Fluoreszenzintensität des Uranylkomplexes durch Absorption des Anregungslichtes. Wie aus Abb. A 4 im Anhang zu ersehen ist, absorbiert Nitrat in dem Wellenlängenbereich, in dem auch das Uranylion seine intensivste Absorptionsbande aufweist. Die störende Wirkung des Nitrats wird in der Literatur [70] beschrieben.

Die HPLC bietet die Möglichkeit, Chlorid oder Nitrat von Uranylverbindungen abzutrennen und Uranylionen direkt im Eluentstrom fluorimetrisch mit Hilfe einer Durchflußküvette zu detektieren.

Folgende Erwägungen führten zur Auswahl des geeigneten Trennsystems:

Als stabilste HPLC-Säulen-Materialien haben sich die Um-

kehrphasen herausgestellt. Sie waren in diesem Falle nicht anwendbar, da das zur Trennung ionischer Substanzen der mobilen Phase zugesetzte organische Ionenpaarreagenz TBA eine starke Verringerung der Fluoreszenzintensität bedingt. Excitations- und Emissionsspektren, die dies verdeutlichen, sind in Abb. A 5 im Anhang enthalten. Störungen durch organische Materialien generell waren auch in der Literatur [72,99] beschrieben.

Die höchste Fluoreszenzverstärkung für Uran(VI) erhält man bei Anwesenheit von Phosphationen [70,71]. Phosphatpuffer können in der HPLC direkt als mobile Phase eingesetzt werden. Das Uranylion würde dann in Form eines anionischen Phosphatkomplexes auf einer Anionenaustauschersäule von Chlorid oder Nitrat abgetrennt. Dabei mußte in neutraler Lösung gearbeitet werden, da die Uranylionen nur durch ein Gemisch von einfach und zweifach negativ geladener Phosphationen eluiert werden konnten. Unter diesen Bedingungen bildete sich jedoch mit dem Phosphateluente eine schwerlösliche Verbindung, die sich am Säulenkopf absetzte.

Eine weitere Möglichkeit, das Uranylion von Chlorid oder Nitrat zu separieren, war die Trennung auf einer Kationenaustauschersäule mit einem Ammoniumsulfatpuffer [100]. Chlorid und Nitrat werden von einem Kationenaustauscher nicht retardiert und mit dem Totvolumen von der Säule eluiert. Sulfat wirkt, wenn auch in geringerem Maße als Phosphat, fluoreszenzverstärkend. Trotzdem mußte dem Eluentstrom nach der Säule eine Phosphatlösung zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Fluoreszenzdetektion zugeführt werden (Abb. A 6 im Anhang). Zur Kontrolle der Fluoreszenzdetektion wurde dem HPLC-System ein zweiter Detektor, ein UV-VIS-Detektor, angeschlossen.

Zur Trennung des Uranylions von Chlorid oder Nitrat wurde eine fabrikneue HPLC-Kationenaustauschersäule eingesetzt.

Die Säule zeigte einen so hohen Austrag an organischem Material, daß Messungen mit akzeptabler Reproduzierbarkeit erst nach einer Spüldauer von 8 Tagen durchgeführt werden konnten. Die verwendete HPLC-Säule enthält mit Ausnahme der funktionellen Gruppen, den Sulfonsäuren, kein organisches Material. Es mußte daher angenommen werden, daß bei dem hohen pH-Wert des Sulfatpuffers von 5 - 6 bereits eine Hydrolyse der Sulfonsäuregruppen erfolgt. Ähnliche Erfahrungen sind auch in der Literatur beschrieben [101]. Organische Komponenten stören die Uranfluoreszenz durch Absorption, durch Komplexierung und durch Stoßdesaktivierung.

Die mit dem Fluoreszenzdetektor bestimmbaren Konzentrationen an Uran(VI) lagen in einem Bereich von 250 - 0,25 ppm bei einer Injektion von 100 µl Probelösung.

Der detektierbare Konzentrationsbereich des UV-VIS-Absorptionsspektrometers erstreckte sich von 1.000 - 10 ppm. Bei kleineren Konzentration als 5 ppm Uran(VI) wird der Uranylpeak vom Tailing des übergroßen Nitratpeaks verdeckt. Die UV-VIS-Bestimmung ist um ca 2 Größenordnungen weniger empfindlich als die Fluoreszenzdetektion.

Um dem Problem des variierenden Gehalts an organischen Fragmenten im Eluent begegnen zu können, sollten die Bestimmungen unbekannter Konzentrationen durch Additionen von Standardlösungen durchgeführt werden. Es wurden Aufstockungen mit bekannter Urankonzentration in den Matrices 0,1 M Salpetersäure, 0,1 M und 1,0 M Salzsäure durchgeführt, deren genaue Fehlerquoten in den Tab. A 6 und 7 im Anhang entnommen werden können. Bei den Uran-

bestimmungen in gering konzentrierten Säuren ließen sich die bisher erstellten Daten unabhängig von der Art der Matrix bestätigen. Diese Aussage konnte nicht für den Urannachweis in 1 M HCl verifiziert werden. Die hohe Chloridkonzentration störte beide Detektionsarten. Offenbar konnte der hohe Chloridanteil nicht vollständig von der Säule gespült werden, bevor das Uranylion eluiert wurde.

Dies bestätigten auch vergleichende Messungen von Uran(VI)-Fraktionen des Matrixabtrennverfahrens mit der ICP-AES. Sie zeigten, daß mittels der Fluorimetrie/HPLC zu niedrige Urankonzentrationen ermittelt wurden, was erneut auf die unzulängliche Abtrennung zu hoher Chloridkonzentrationen zurückzuführen war. Die Ergebnisse sind in Tab. 24 zusammengestellt.

Tab. 24: Ergebnis des ersten Matrixabtrennschrittes für Uranylverbindungen

eingesetzte Menge [µg]	gefundene Menge HPLC / Fluorimetrie x/x_M [µg]	ICP - AES x/x_M [µg]
1000	821,8	1037,5
1000	<u>816,1</u>	<u>997,3</u>
	818,95	1017,4
	W = 81,9 %	W = 101,7 %

x = Meßwert

x_M = Mittelwert

W = Wiederfindungsrate

Ein Einsatz der Analysetechnik für den Nachweis von Uran(VI) in Fraktionen des ersten Matrixabtrennschrittes mit stark varrierender Chloridmatrix war deshalb nicht möglich.

4.3.4.1.2. ATOMEMISSIONSSPEKTROMETRIE

Im Gegensatz zur Fluorimetrie-HPLC-Technik traten bei den Messungen mit der ICP-AES-Methode keine Störungen durch die Anionen Chlorid oder Nitrat auf. Es mußten jedoch Störungen anderer Art beseitigt werden. Die Proben des Matrixabtrennverfahrens wiesen je nach Abnahmezeitpunkt Salzanteile über 3 Gew.% auf. Bei Anwesenheit einer derartig hohen Salzfracht war die einwandfreie Zerstäubung der Proben in das Plasma nicht mehr gewährleistet. Natriumchlorid erniedrigte somit die Gesamtzahl der zählbaren Impulse, so daß die Empfindlichkeit der Bestimmungen nicht vollständig ausgenutzt werden konnte. Alle Proben wurden deshalb 1 : 10 verdünnt.

Die kleinste Konzentration, die gerade noch einen detektierbaren Peak lieferte, lag, je nach Betriebsphase, zwischen 0,1 und 0,5 ppm Uran (VI). Die nach dem 3- σ -Verfahren berechnete Nachweisgrenze lag bei 0,08 ppm Uran(VI).

4.3.4.1.3. ALPHAZÄHLTECHNIK

In den Versuchen zum zweiten Matrixabtrennschritt wurde Uran-233-Lösung eingesetzt. Uran-233 ist ein reiner α -Strahler mit einer Halbwertszeit von $1,592 \cdot 10^5$ Jahren [15]. Reine α -Strahler können mit Hilfe der α -Zähltechnik bestimmt werden. Störend für die α -Zählung wirkten sich die Verunreinigungen durch Thorium aus. Mit Hilfe massenspektrometrischer Messungen wurde festgestellt, daß die Uran-233-Lösung die Isotope Tho-

rium-229 und Thorium-232 enthielt. Thorium tritt sowohl in der Zerfallsreihe des Uran-233 [102] als auch bei der Herstellung von Uran-233 auf [103]. Thorium wird, da es bei der übliche Verwendung von Uran-233 als Spike zur massenspektrometrischen Verdünnungsanalyse nicht stört, nicht von Uran-233 abgetrennt oder quantifiziert. Im Matrixabtrennverfahren mußte der Anteil des Thorium an der α -Aktivität deshalb zunächst bestimmt werden, um ihn bei den α -Messungen der Fraktionen berücksichtigen zu können. Zur Bestimmung der Fraktionen wurden Relativmessungen vorgenommen. Die absolute Aktivität der Proben wurde nicht ermittelt.

4.3.4.2. MATRIXABTRENNVERFAHREN FÜR URAN(VI)

Das Matrixabtrennverfahren für Uranylionen mußte in zwei Teilschritte gegliedert werden. Das in der reduktiv vorbehandelten Aufgabelösung als positiv geladenes Uranylion vorliegende Uran wurde bei einer Aufgabe auf das AG 1 X8-Harz unter den bisher erarbeiteten Bedingungen mit dem Totvolumen von der Säule gespült. Damit war zwar eine Trennung von den Spezies Iodid und Per-technetat erreicht, aber die Uranylionen lagen nach wie vor in Gegenwart des Hauptteiles an Natriumchlorid vor. Die Abtrennung von der Matrix sollte in einem zweiten Teilschritt realisiert werden. Ein zweiter anionischer Trennungsgang bot im Hinblick auf reale Auslauglösungen den Vorteil, alle neben Natriumchlorid vorliegende Kationen ebenfalls von den Uranylspezies zu trennen.

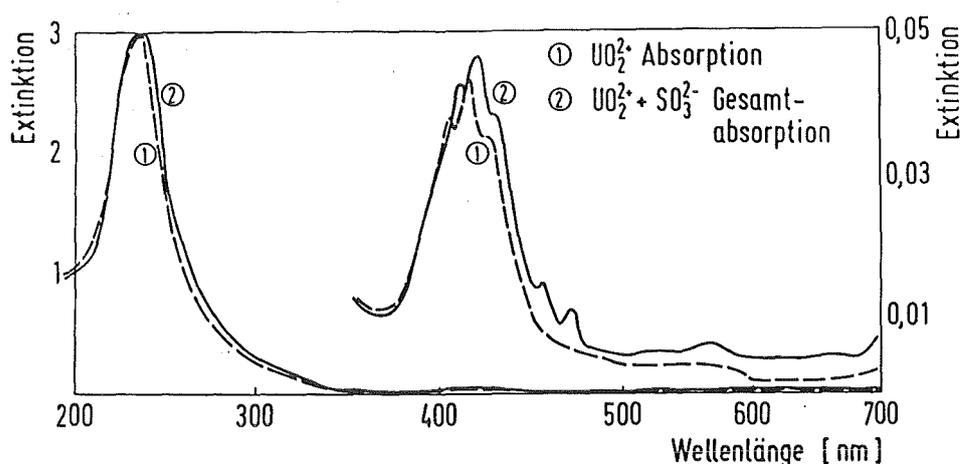
4.3.4.2.1. REDUKTIVE VORBEHANDLUNG DER URANYLAUFGABE-LÖSUNG

Im Gegensatz zum Pertechnetat wurde Uran(VI) durch die für Iodid notwendige, reduktive Vorbehandlung der Aufgabelösung nicht reduziert. Der Nachweis wurde durch

photometrische Messungen vor und nach dem Reduktionsschritt geführt.

Uran(IV) und Uran(VI) lassen sich mit Hilfe von photometrischen Messungen gut unterscheiden. Das Uranylion besitzt im UV-Bereich bei 234 nm eine sehr intensive Absorptionsbande und im sichtbaren Bereich drei weniger intensive Banden bei 405, 415 und 425 nm. Uran(IV) dagegen weist seine intensivste Adsorptionsbande bei 648 nm auf [104,105]. Die in Abb. 38 dargestellten Adsorptionsspektren ließen erkennen, daß die Anwesenheit von Schwefliger Säure in der Uranylösung den Uranylpeak um 5 nm zu höheren Wellenlängen verschob, was durch einen teilweisen Austausch des ursprünglichen Komplexbildners durch Sulfiten erklärt werden kann. Bei 648 nm erschien jedoch kein Peak, das heißt es fand keine Reduktion des Uran(VI) zu Uran(IV) statt.

Abb. 38: Absorptionsspektren des Uranylions in Gegenwart von Sulfit



Die der Reduktion nachgeschaltete Neutralisierung durch 1 M Natronlauge verursachte eine Hydrolysierung der

Uranylionen. Es trat ein gelber Niederschlag auf. Die Aufgabelösung konnte deshalb nicht wie bisher neutralisiert werden. Sie wurde mit 1 molarer Natronlauge nur auf pH 5,5 - 6 gebracht.

4.3.4.2.2. ERSTER ABTRENNSCHRITT

Die Uranylverbindungen wurden dem für Iodid und Pertechetat erarbeiteten Matrixabtrennverfahren unterzogen, indem Uranylionen in vorbehandelter, modifizierter und gesättigter Natriumchloridlösung auf AG 1 X8 aufgegeben und mit Wasser eluiert wurden. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens ist in Tab. 25 enthalten.

Die sofort mit der Aufgabe der Probelösung gesammelten Fraktionen mit einem Volumen von 11 ml wurden mit der ICP-AES bestimmt. Die Elutionskurve, dargestellt in Abb. 39, machte deutlich, daß der Uranpeak ein Tailing aufweist. Mit einem Elutionsvolumen von 60 ml wurden jedoch 97 % des aufgegebenen Urans(VI) eluiert. Die Fehlerquoten und Wiederfindungsraten des ersten Abtrennschrittes können der Tab. 26 entnommen werden.

Uran(VI) konnte im ersten Abtrennschritt durch quantitatives Ausspülen von der Trennsäule von den Spezies Iodid und Pertechetat selektiert werden.

Tab. 25: Versuchsbedingungen des ersten Schrittes des
Abtrennverfahrens für Uranylionen

Aufgabelösung : 3 ml NaCl ges.
Aliquot der Uranyl nitratstandardlösung
400 µl H₂SO₃ (64,01 Gew.%)
120 µl 1 M NaOH

Harz : AG 1 X8
Korngröße : 100 - 200 mesh
Gewicht : 4,0 g
Schütthöhe : 12,5 cm
Innendurchmesser : 1,0 cm

Spülen/Elution : 60 ml H₂O dest.

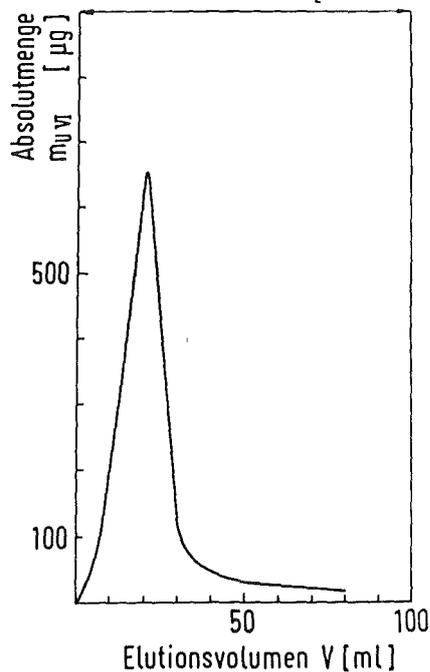
Flußrate : 2 ml/min (Pulsationspumpe)

Fraktionierung : 11 ml (60 ml)

Detektion : HPLC / Fluorimeter
Bedingungen siehe Tab. 13

Detektion : ICP-AES
Geräteparameter siehe Tab. 14
Analysenlinie : 263,55 nm
Untergrundbestimmung : Blindprobe
Integrationszeit : 10 s

Abb. 39: Elutionskurve des ersten Abtrennschrittes
bidestilliertes H₂O



Tab. 26: Fehlerquote und Wiederfindungsrate des ersten
Abtrennschrittes für Uran(VI)

eingesetzte Absolutmenge Uran(VI) [µg]	gefundene Absolutmenge Uran(VI)			
	x [µg]	\bar{x}_M [µg]	σ	σ_{rel} [%]
1000	1037,5			
	997,3			
	1036,6			
	924,6	1019,45 ± 56,0 ± 5,5 %		
	953,3			
	1074,1			
	1057,2			
	1075,0			
			W = 101,9 %	

4.3.4.2.3. MATRIXABTRENNNSCHRITT

Ausgangspunkt für den zweiten Teilschritt des Matrixabtrennverfahrens war das Uranyleluat der vorausgegangenen Abtrennung der beiden Spezies Iodid und Per-technetat. Das Eluat enthielt neben den Uranylionen den Hauptteil des Natriumchlorids in verdünnter Lösung. Diese Lösung sollte so modifiziert werden, daß die Uranylspezies in anionische Komplexe überführt werden, um neben der Chloridmatrix die in der Matrix vorliegenden Kationen abtrennen zu können.

Das Uranylion kann in Form negativ geladener Chlorokomplexe an Anionenaustauschern adsorbiert werden [82]. Das 60 ml umfassende Eluat des ersten Matrixabtrennschrittes wurde mit 110 ml rauchender Salzsäure versetzt. Einerseits war dadurch gewährleistet, daß die Aufgabelösung hoch genug an Salzsäure konzentriert war (8 molar), um das gesamte vorliegende Uran(VI) in negativ geladenen Chlorokomplexe zu überführen. Andererseits entstand bei einem derartigen Verhältnis von Natriumchlorid zu Salzsäure in der Aufgabelösung kein Konzentrationsniederschlag an Natriumchlorid.

Zur Adsorption anionischer Uranylkomplexe kamen neben dem bereits verwendeten Harz AG 1 X8 auch andere Harztypen in Frage:

Schwach basische Anionenaustauscher, wie BioRex 5, bieten bei der Adsorption anionischer Uranylkomplexe aus karbonathaltigem Milieu Vorteile gegenüber stark basischen Austauschern, wie AG 1 X8 [106].

Lewatit, ein mit TBP (Tributylphosphat), dem Extraktionsmittel des Purex-Prozesses, beladenes Austauschermaterial hält aus stark saurer Lösung Uran(VI) quantitativ zurück [107,108].

Zur Elution des Uran(VI) kamen für alle genannten Harztypen die Mineralsäuren Salz- und Salpetersäure in Frage [82,109,110,111,112,113]. Sie eluieren das Uranylion durch Zerstörung des negativ geladenen Chlorokomplexes. Salpetersäure wurde der Salzsäure wegen ihrer geringeren korrosiven Wirkung vorgezogen.

Für die rein qualitativen Vorversuche zur Ermittlung des geeigneten Harzes wurde jeweils die Aufgabelösung auf das zuvor mit 8 M Salzsäure konditionierte Säulenmaterial aufgegeben. Zur Elution des Natriumchlorids wurde mit Salzsäure zwischengeschpült und anschließend die Uranylionen mit 4 M Salpetersäure eluiert. Uran(VI) wurde mit Hilfe der UV-VIS-Spektrometrie durch die Absorptionsbande des Uran(VI) bei 425 nm detektiert [105]. Die Ergebnisse sind in Tab. 27 zusammengefaßt.

Tab. 27: Vergleich der Anionenaustauscherharze

Harz	AG 1 X8	BioRex 5	Lewatit
Eigenschaft	stark basisch	schwach basisch	Extraktion
Uranaustrag [%]	15 - 20	ca 50	3 - 5
W [%]	90 - 97	90 - 97	60 - 65

W = Wiederfindungsrate

Das stark basische AG 1 X8 erwies sich als geeignetes Austauschermaterial. Es zeigte einen weit geringeren Uranaustrag während des Spülgangs mit Salzsäure als

BioRex 5. AG 1 X8 ermöglichte außerdem eine quantitative Elution des Uran(VI). Die folgenden Optimierungsversuche wurden deshalb auf dieses Harz beschränkt.

Zur Verringerung des Uranaustrages sollten die Harzmenge an AG 1 X8 bei verringerter Korngröße vergrößert und die Zusammensetzung sowie das Volumen der Spül- und Elutionslösung variiert werden.

Um in den Optimierungsversuchen einerseits der Forderung nach Abtrennung von Uranspuren nachzukommen und andererseits eine von der Matrix möglichst unabhängige Detektionsmethode anwenden zu können, wurde die der Aufgabelösung zugesetzte Standardlösung aus abgereichertem Uranylнитrat durch eine $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ -Spike-Lösung ersetzt. Die Spike-Lösung enthielt außerdem verschiedene Thoriumisotope, die wie Uran-233 α -Strahler sind (Kap. 4.3.4.1.3.). Thorium bildet keine negativ geladenen Chlorokomplexe, so daß positiv geladene Thoriumionen die Anionenaustauschersäule mit dem Totvolumen verließen und einen Uranaustrag vortäuschten. Der Thoriumgehalt im Uran-233-Spike war nicht bekannt. Deshalb wurde die Harzmenge so weit erhöht, bis ein konstanter Austrag an α -Aktivität mit dem Totvolumen erreicht war, der dem Thorium zugeordnet werden mußte. Die Bestätigung wurde durch eine wiederholte Aufgabe des Ureluats aus dem Matrixabtrennschritt unter konstant gehaltenen Bedingungen angestrebt. In diesem Falle konnte kein Austrag an α -Aktivität gemessen werden. Der ermittelte Anteil des Thoriums an der α -Aktivität betrug 2,5 %. Die beste Wiederfindungsrate für das Uranylion ließ sich bei einer Harzmenge von 2,5 g erzielen.

Der Einsatz von 8 M Salzsäure als Spüllösung gewährleistete bei einem Spülvolumen von nur 50 ml die zur α -Zählung notwendige, Salzfreiheit der Uranylfraktionen.

Die Elution des aufgegebenen Uran(VI) erfolgte mit 100ml 0,1 M Salpetersäure quantitativ.

Eine Aufgabelösung, in der ein Konzentrationsniederschlag an Natriumchlorid akzeptiert wurde, um ein größeres Aliquot an simulierter Auslauglösung aufgeben zu können, führte zu einer ungenügenden Wiederfindungsrate des Uran(VI). Wahrscheinlich entzog sich das am Niederschlag adsorbierte Uran(VI) der Detektion. Die Nachweisgrenze von Uran für das Gesamtverfahren konnte auf diese Weise nicht gesteigert werden. Die im folgenden durchgeführten Versuche zeigten, daß, sofern es sich um eine homogene Aufgabelösung handelte, der Natriumchloridgehalt keine Bedeutung für die Uranadsorption besaß.

Die aus den Optimierungsversuchen herausgearbeiteten Bedingungen zum zweiten Matrixabtrennschritt der Uranylspezies sind in Tab. 28 stichwortartig zusammengestellt.

Die unter den ermittelten Bedingungen erstellte Elutionskurve ist in Abb. 40 dargestellt.

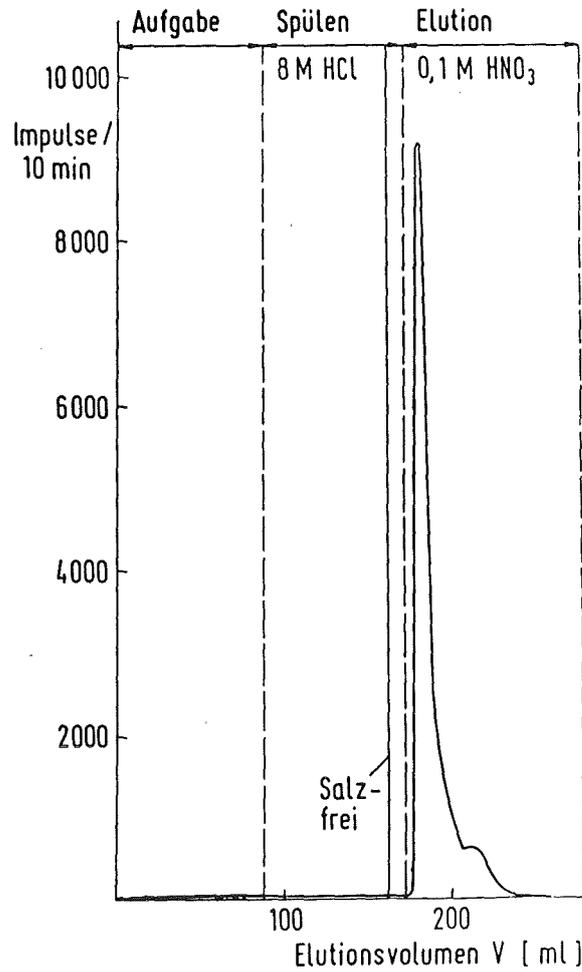
Die erhaltenen Wiederfindungsraten der verschiedenen Arbeitsgänge des zweiten Matrixabtrennschrittes können Tab. 29 entnommen werden. Der zu verzeichnende große Fehler bei den Wiederfindungsraten der Uran(VI)-Fraktion war auf die nur mangelhaft mögliche Herstellung der α -Zählproben zurückzuführen (Kap. 2.9.3.2.).

Tab. 28: Parameter des zweiten Matrixabtrennschrittes
für Uranylionen

Aufgabelösung	: 12,4 µg Uran-233
	3 ml NaCl ges. (6 ml)
	27 ml H ₂ O dest.
	55 ml HCl rauchend
	<hr/>
	0,26 M NaCl
	8,0 M HCl
Harz	: AG 1 X8
	Korngröße : 100 - 200 mesh
	(50 - 100 mesh)
	Gewicht : 2,5 g
	Schütthöhe : 12,5 cm
	Innendurchmesser : 0,7 cm
Spülen	: 50 ml 8 M HCl
Elution	: 100 ml 0,1 M HNO ₃
Flußrate	: 0,5 ml/min (keine Pumpe)
Fraktionierung	: 4,0 ml
Detektion	: α-Zählung
	Argon / Methan - Durchflußproportional-
	zähler
	Meßvolumen : 100 µl
	Meßfläche : φ 19 mm
	Meßdauer : 10 min

Mit Hilfe des zweiten Matrixabtrennschrittes war die quantitative und selektive Abtrennung der Uranylspezies von der Natriumchloridmatrix möglich. Die Verwendung des Uran-233-Spikes für die Aufgabelösung erlaubte die Detektion von µg-Mengen. Dadurch konnte die Anwendbarkeit des Verfahrensschrittes auf Uranspuren bewiesen werden.

Abb. 40: Elutionskurve des zweiten Matrixabtrennschrittes für Uranylionen



Tab. 29: Auf Thorium korrigierte Wiederfindungsraten des zweiten Matrixabtrennschrittes

Arbeitsvorgang	W [%]	σ [%]
Aufgabe	—	—
Spülen	0,2 ±	0,05
Elution	95,7 ±	11,0

W = Wiederfindungsrate UO_2^{2+}

σ = Standardabweichung

4.3.4.2.4. VERKNÜPFUNG DER TEILSCHRITTE ZUR MATRIXAB- TRENNUNG VON URANYLIONEN

Die mit Hilfe von Uran-233 ausgearbeiteten Bedingungen zur Matrixabtrennung von Uranylionen mußten mit dem ersten Teilschritt des Verfahrens kombiniert werden, um Aussagen über die tatsächliche Wiederfindungsrate für Uranylionen treffen zu können. Hierbei wurde mit einer Aufgabelösung aus 3 ml Natriumchlorid gearbeitet, der ein entsprechendes Aliquot einer Standardlösung aus abgereichertem Uranylнитrat zugesetzt wurde. Die Detektion erfolgte wie beim ersten Abtrennschritt mittels der ICP-AES. Die detaillierten Versuchsbedingungen sind in Tab. 30 aufgeführt. Das Blockschema der Abb. 41 faßt die Arbeitsschritte zusammen.

Die Wiederfindungsrate und die Fehlerquote des kombinierten Verfahrens sind in Tab. 31 eingetragen.

Uran(VI) konnte nach zwei aufeinanderfolgenden Teilschritten innerhalb der Fehlergrenze quantitativ wiedergefunden werden. Der Fehler lag bei 5,3 %. Mit Hilfe des ausgearbeiteten Matrixabtrennverfahrens ist die Analyse der Uranylionen in der simulierten Auslauglösung möglich. Durch Vervielfachung des Aufgabevolumens kann, wie bei den Matrixabtrennverfahren für Iodid und Pertech-netat, eine Anreicherung kleiner Urankonzentrationen vorgenommen werden. Die Begrenzung dieser Verfahrensweise liegt erneut in den Blindwerten der verwendeten Reagenzien begründet.

Tab. 30: Kombination der beiden Teilschritte zur Matrix-
abtrennung von Uranylionen

Schritt I

Aufgabelösung : 3 ml NaCl ges.
400 µl H₂SO₃ (64,01 Gew.%)
120 µl 1 M NaOH
Aliquot der Uranylнитratstammlösung

Harz : AG 1 X8
Korngröße : 100 - 200 mesh
Gewicht : 4 g
Schütthöhe : 12,5 cm
Innendurchmesser : 1,0 cm

Elution : 60 ml H₂O bidest.
Flußrate : 2,0 ml/min (Pulsationspumpe)
Konditionieren : 150 ml 8 M HCl

Schritt II

Aufgabelösung : 60 ml Eluat
110 ml HCl rauchend

Flußrate : 0,3 ml/min (Schlauchpumpe)

Spülen : 20 ml 8 M HCl

Elution : 110 ml 0,1 M HNO₃

Flußrate : 2 ml/min (Pulsationspumpe)

Fraktionierung : 11,8 ml

Detektion : ICP-AES
Wellenlänge : 263,55 nm
Meßdauer : 10 s
Verdünnung : 1:10

Tab. 31: Wiederfindungsrate und Fehlerquote des kombinierten Matrixabtrennverfahrens für Uranylionen

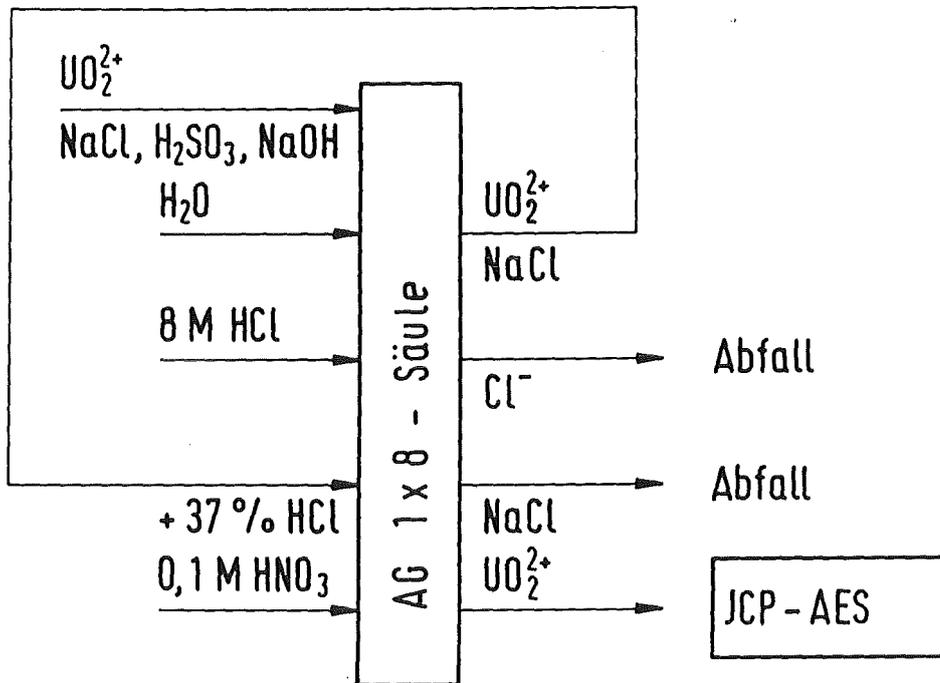
eingesetzte Absolutmenge Uran(VI) [μg]	gefundene Absolutmenge Uran(VI)			W [%]
	[μg]	σ	σ_{rel} [%]	
1000	1058,4			98,9
	957,4			
	<u>979,2</u>			
	989,35	$\pm 53,2$	$\pm 5,3$	

σ = Standardabweichung

σ_{rel} = relative Standardabweichung

W = Wiederfindungsrate

Abb. 41: Blockschema des Matrixabtrennverfahrens für Uran



4.3.5. KOMBINATION DER EINZELNEN MATRIXABTRENNVERFAHREN DER SPEZIES IODID, PERTECHNETAT UND URANYLIONEN

Im bisherigen Verlauf der für die einzelnen Spezies durchgeführten Selektionsverfahren wurde die Interferenz einer weiteren Spezies lediglich durch den Einsatz von Spül- und Elutionslösungen simuliert. Es mußte getestet werden, ob sich die Spezies Uranylionen, Iodid und Pertechnetat gegenseitig beeinflussen oder ob sie unabhängig voneinander aus einer Ausgabelösung selektiert und nachgewiesen werden können.

Eine simulierte Auslauglösung, die die Spezies UO_2^{2+} , I^- und TcO_4^- enthielt, wurde einem Gesamtselektionsverfahren unterzogen, das sich aus den für die einzelnen

Spezies optimierten Matrixabtrennverfahren zusammensetzte. Das Selektionsverfahren gliederte sich in zwei Arbeitsgänge, die mit derselben Säule mit dazwischenliegendem Konditionierungsabschnitt durchgeführt wurden. Im ersten Arbeitsgang war der erste Teilschritt der Uranylabtrennung und das Matrixabtrennverfahren für Iodid und Pertechtetat enthalten. Der zweite Arbeitsgang bestand aus der Matrixabtrennung des Uranylions.

Da auf Grund unabhängiger Untersuchungen [26] zu erwarten war, daß Uran in Auslauglösungen in weit größerer Konzentration vorliegt als Iodid und Pertechtetat, wurden, um den realen Verhältnissen möglichst nahe zu kommen, Lösungen mit konstant hoher Urankonzentration und verschiedenen Iodid- und Pertechtetatkonzentrationen eingesetzt.

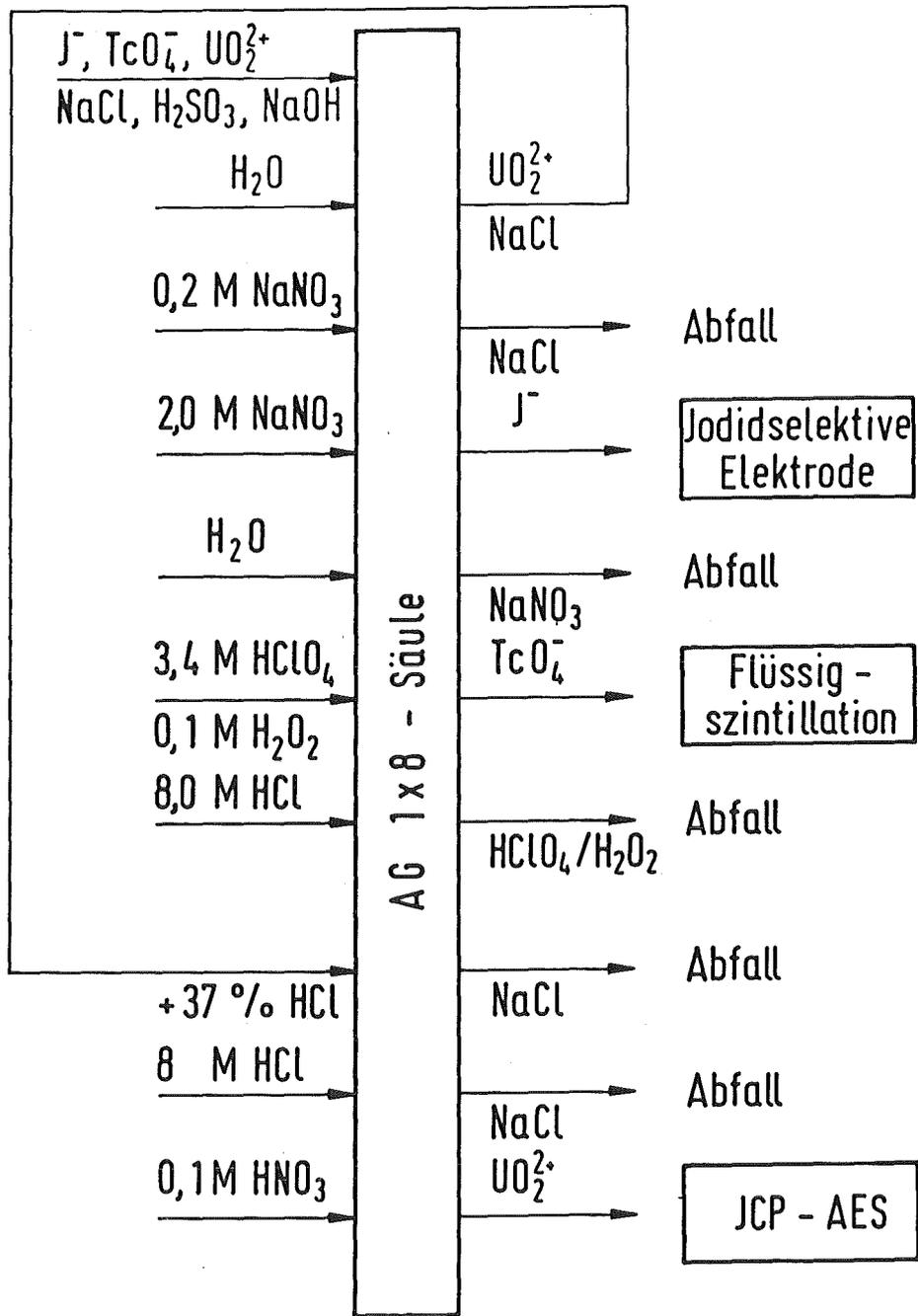
Der Aufgabe der Auslauglösung folgte direkt die Abtrennung der Uranylionen in Kombination mit dem Hauptteil der Natriumchloridmatrix durch Spülen mit 60 ml bidestilliertem Wasser. Dieses Eluat wurde aufgefangen, um es im zweiten Teilschritt der Uran(VI)-Matrixabtrennung in modifizierter Form als Aufgabelösung einsetzen zu können. Das adsorbierte Chlorid wurde mit 110 ml 0,2 M Natriumnitratlösung von der Säule gespült. Das anschließend mit 150 ml 2 M Natriumnitratlösung quantitativ eluierte Iodid konnte im gesamten Elutionsvolumen mittels der Iodidselektiven Elektrode nachgewiesen werden. Das Matrixabtrennverfahren für Pertechtetat schloß sich direkt an die Iodidelution an. Zur Vermeidung eines Konzentrationsniederschlags wurde mit bidestilliertem Wasser zwischengespült. Pertechtetat konnte mit 60 ml einer Lösung aus 3,4 M Perchlorsäure und 0,1 M Wasserstoffperoxid quantitativ eluiert werden. Die Konzentration der Fraktionen wurde mittels Flüssigszintillation bestimmt. Zur Durchführung des zweiten

Teiles des Uranabtrennverfahrens wurde das Harz mit 150 ml 8 M Salzsäure konditioniert, um zu gewährleisten, daß in der gesamten Säule die zur Aufrechterhaltung des Uranylchlorokomplexes notwendige Salzsäurekonzentration vorlag. Das Uranyleluat des ersten Teilschritts wurde zur Bildung dieser Chlorokomplexe mit 110 ml rauchender Salzsäure versetzt und als Aufgabelösung des zweiten Teilschritts aufgegeben. Ein Spülgang mit 50 ml 8 M Salzsäure verringerte die Natriumchloridkonzentration in dem nachfolgenden Eluat. Die Uranylionen wurden mit 100 ml 0,1 M Salpetersäure quantitativ eluiert. Der Nachweis erfolgte durch Messungen mit der ICP-AES-Analysentechnik.

Die Bedingungen und die Reihenfolge der einzelnen Spül- und Elutionsschritte sind in Tab. 8 (Kap.2.5.2.) aufgeführt und werden zur Verdeutlichung in dem Blockschema der Abb. 42 abstrahiert.

Die mit dem Gesamtselektionsverfahren und den nachgeschalteten Analysentechniken erzielten Ergebnisse sind der Tab. 32 a, b zu entnehmen. Aus Tab. 32 a, b geht hervor, daß sich die Spezies innerhalb der Fehlergrenzen mit der gleichen Wiederfindungsrate und den gleichen Fehlerbereichen bestimmen lassen wie in den Versuchen, in denen die Spezies separat abgetrennt und detektiert wurden. Die Spezies konnten mit Hilfe des beschriebenen Gesamtverfahrens ohne gegenseitige Beeinflussung in gesättigter Natriumchloridlösung analysiert werden.

Abb. 42: Blockschema des Matrixabtrennverfahrens



Tab. 32a: Matrixabtrennung und Nachweis der drei Spezies UO_2^{2+} , I^- und TcO_4^- aus einer Lösung

eingesetzte Absolutmenge [μg]	x [μg]	x_M [μg]	σ	σ_{rel} [%]	W [%]
U^{6+} : 1000	1073,6 993,4 986,4			$1017,8 \pm 48,5 \pm 4,7 \%$	101,8
I^- : 1269	1332,4 1225,5 1201,7			$1253,2 \pm 69,6 \pm 5,5 \%$	98,8
Tc^{7+} : 9,55	9,7 9,7 9,61			$9,67 \pm 0,05 \pm 0,45\%$	101,3
U^{6+} : 1000	978,6 952,2 989,54			$973,4 \pm 19,2 \pm 1,97\%$	97,3
I^- : 253,8	249,6 252,13 241,03			$247,6 \pm 5,8 \pm 2,4 \%$	97,6
Tc^{7+} : 0,955	1,043 1,020 0,993			$1,0186 \pm 0,025 \pm 2,45\%$	106,6

Tab. 32b: Matrixabtrennung und Nachweis der drei Spezies UO_2^{2+} , I^- und TcO_4^- aus einer Lösung

eingesetzte Absolutmenge [μg]	x [μg]	x_M [μg]	σ	σ_{rel} [%]	W [%]
$\text{U}^{6+} : 1000$	1033,5 920,0 910,7			$954,73 \pm 68,4 \pm 7,16\%$	95,4
$\text{I}^- : 25,38$	24,83 21,0 22,92			$22,92 \pm 1,91 \pm 8,35\%$	90,3
$\text{Tc}^{7+} : 0,0955$	— 0,1035 0,1020			$0,1027 \pm 0,001 \pm 1,03\%$	107,6

x/x_M = Meßwert/Mittelwert

$\sigma/\sigma_{\text{rel}}$ = Standardabweichung/relative Standardabweichung

W = Wiederfindungsrate

4.3.6. ZUSAMMENFASSUNG ALLER ANALYSENERGEBNISSE

Mit dem gesamten Matrixabtrennverfahren war die Selektion und Analyse der Spezies Iodid, Pertechnetat und Uranylionen aus einem Probenvolumen bis in den Spurenbereich möglich. Die Nachweisgrenzen für das Gesamtverfahren stimmten mit denen der Einzelverfahren überein. Für Iodid betrug die Nachweisgrenze $0,33 \mu\text{g/ml}$ simulierter Auslauglösung. Technetium(VII) konnte bis zu einer Konzentration von $0,00955 \mu\text{g/ml}$ im Eluat bzw einer

Konzentration von 0,0015 µg/ml in der Aufgabelösung ermittelt werden. Für die Bestimmung der Uranylionen mittels ICP-AES wurde unter den vorliegenden Bedingungen eine Nachweisgrenze von 0,8 µg/ml Uran(VI) berechnet.

Aus Entsorgungsstudien [9] lassen sich die Konzentrationsbereiche für die in Auslauglösungen vorliegenden Spezies berechnen. Iodid-129 liegt demnach in einem Bereich von 35 µg bis 0,0004 µg pro Milliliter Auslauglösung vor. Uran(VI) ist in einem Konzentrationsbereich von 8 µg/ml bis 0,052 µg/ml zu erwarten. Für Technetium(VII) liegen keine Analysenwerte, sondern lediglich Abschätzungen vor. Grundlage der Abschätzungen ist der Gehalt des Technetiums in Brennelementen und das Löseverhalten der Technetiumspezies.

Eine direkte Gegenüberstellung der zu erwartenden Konzentrationsbereiche der bearbeiteten Spezies und der erzielten Nachweisgrenze des erarbeiteten Verfahrens ist der Tab. 33 zu entnehmen.

Tab. 33: Vergleich der Literaturwerte mit den erzielten Nachweisgrenzen

Spezies	zu erwartender Konzentrationsbereich [9] [µg/ml]	Nachweisgrenze des erarbeiteten Verfahrens ohne Anreicherung [µg/ml]
I ⁻	35 - 0,0004	0,33
TcO ₄ ⁻	—	0,0015
UO ₂ ²⁺	8 - 0,052	0,8

Der Vergleich dieser Daten mit den im Matrixabtrennverfahren erzielbaren Minimalwerte, beweist die Einsetzbarkeit der erarbeiteten Methode für die Analyse realer Auslauglösungen. Mit Hilfe des erarbeiteten Verfahrens wird die Pertechnetatsbestimmung direkt aus der Auslauglösung erstmals möglich. Die Methode liefert innerhalb von 16 Stunden verlässliche Meßwerte über eine Auslaugprobe, die Uranylionen, Iodid und Pertechnetat enthält.

5. AUSBLICK

Das mit Modellösungen ausgearbeitete Verfahren weist gegenüber den bisher angewendeten eine deutliche Zeiterparnis auf Grund der Möglichkeit auf, mehrere Spezies in einem Gesamtverfahren selektieren und anschließend spezifisch analysieren zu können. Daneben kann mit minimalen Probenmengen von nur 3 ml ausgekommen werden. Es erscheint deshalb sinnvoll, die chromatographische Matrixabtrennung auf weitere, in Auslauglösungen enthaltene Spezies auszudehnen. Insbesondere Plutonium, Neptunium, Strontium und Cäsium sind in einem Konzentrationsbereich in Auslauglösungen enthalten [9], der die Möglichkeit einer Bestimmung innerhalb einer schnell durchführbaren Analytik notwendig macht.

Das erarbeitete Matrixabtrennverfahren sollte auf andere Matrices, wie zum Beispiel quinäre Laugen, ausgedehnt werden. Die Methode kann ebenso mit entsprechender Modifizierung ihren Einsatz in der Analyse der stark salzhaltigen Abfallströme des Wiederaufarbeitungsprozesses finden.

Im Rahmen der Aufgabenstellung war es nicht möglich, alle in Iodidlösungen entstehenden Abbauprodukte eindeutig zu charakterisieren und den Mechanismus des

Iodidabbaus zu klären. Dies erscheint ihm Hinblick auf Aussagen über die Stabilität von Iodidlösungen von zwingender Notwendigkeit.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Atomgesetz mit Verordnung, 11. Aufl.
Nomos Verlagsgesellschaft Baden-Baden, 1987

- [2] Bericht der Bundesregierung zur Entsorgung der
Kernkraftwerke und anderer kerntechnischer Ein-
richtungen, 13. Jan. 1988, Bundesminister für Um-
welt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

- [3] Beschluß der Regierungschefs von Bund und Ländern
zur Entsorgung der Kernkraftwerke vom 18. Sept.
1979,
Bulletin der Bundesregierung Nr. 122 1979, 1113

- [4] H. Grupe, W. Crocoll
Wie sicher ist die Entsorgung, KfK 1987

- [5] Projekt Sicherheitsstudien Entsorgung, PSE
Kennzeichen KWA5120, Bd. 16

- [6] E. Warnecke, I. Heinrich, D. Ehrlich
162 Int. Sem. on Chemistry a. Process Engineering
for High Level Liquid Waste Solidification,
Jülich, 1981, 797

- [7] W. Fröschen, J. Dressler, G.K. Wolf
unveröffentlichter Bericht, KfK, 1984

- [8] H. Kern, J.-H. Franke
Glückauf-Forschungshefte, 1980 H.6, 41, 252

- [9] R. Würtz, M. Ellinger, Systemstudie Andere Entsorgungstechniken: Auslaugversuche an unbestrahlten und bestrahlten und Kernbrennstoffen in Salzlaugen, Techn. Anhang 9, KWA 5124/7, KfK, Okt. 1984

- [10] E. Mainka
Privatmitteilung

- [11] R. Würtz, M. Ellinger
Zusatz zum Abschlußbericht Fördervorhaben BMFT
KWA 5124/A7, KfK

- [12] L. Kahl, M.C. Ruiz-Lopez, J. Saidl, Th. Dippel
KfK-Bericht 3251 e, April 1982

- [13] W. Bähr, R. Kraemer
Privatmitteilung

- [14] P. Engelmann,
Physikalische Blätter, 35, 1979, 311

- [15] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel,
H. Klewe-Nebenius, Karlsruher Nuklidkarte,
Gersbach Verlag, 5. Aufl., 1981

- [16] H.O. Haug, KfK-Bericht 3221, 1981

- [17] G. Baumgärtel, K.L. Huppert, E. Merz
Brennstoff aus der Asche,
Verlag W. Giradet, Essen

- [18] Fachverband für Stahlschutz e.V.
Inkorporationsüberwachung auf Uran
FS-81-21 AKI, Nov. 1981

- [19] H.J. Luxemburger, H. Schüttelkopf,
KfK-Bericht 3418, 1984

- [20] J.W. Bartlett, ERDA Report 76-43, 1976

- [21] J.E. Mendel, PNL 5157, 4.12

- [22] Limits of Intakes of Radionuclides by Workers,
A Report of Committee 2 of the International
Commission on Radiological Protection
ICRP Publication 30, Pergamon Press, 1979

- [23] Fachverband für Strahlenschutz e.V.
Inkorporationsüberwachung auf Iod
FS-81-21 AKI, Nov. 1981

- [24] H.D. Schreiber, G.B. Balazs, B.E. Carpenter,
J.E. Kirkley, L.M. Minnix, P.L. Jamison,
Com. of the Am. Ceramic Soc., 1984, 67, C-106

- [25] C. Keller, Radiochemie, Diesterweg, Salle, Sauer-
länder, 1981

- [26] R. Storck, PTB-SE-14, 1986, 308

- [27] B. Kanellakopoulos, Privatmitteilung

- [28] D.H. Sisson, S.C. MacLean, R.K. Schulz, R. Borg
UCRL-52832, Sept. 1979

- [29] K.H. Lieser et al., PTB-SE-14, 1986, 15

- [30] R.A. Lorenz, J.L. Collins, A.P. Malinaukas,
M.F. Osborne, R.T. Towns, NUREG/CR-1386,
ORNL/NUREG/TM-346, 1980

- [31] R.A. Lorenz, J.L. Collins, A.P. Malinaukas, O.L. Kirkland, R.L. Towns, NUREG/CR-0722, ORNL/NUREG/TM-287/R 2, 1979
- [32] R.J. Lemire, J. Paquette, D.F. Torgerson, D.J. Wren, J.W. Fletcher, AECL-6812
- [33] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1979/80
- [34] Manual Behring Diagnostika zum TecegenS Generator
- [35] R. Bock, Methoden der analytischen Chemie, Bd. 2, Verlag Chemie, 1980
- [36] C. C. Lin, J. Inorg.Nucl. Chem., 1980, 42, 1101
- [37] J. Paquette, S. Sunder, D. F. Torgerson, C. J. Wren, D. J. Wren, Water Chemistry, 1983, 3, 71
- [38] F. G. Mullins, G. F. Kirkbright, Analyst, 1984, 109, 1217
- [39] H. J. Cortes, J. Chromatography, 1982, 234, 517
- [40] R. N. Reeve, J. Chromatography, 1979, 177, 393
- [41] I. Molnar, H. Knauer, D. Wilk, J. Chromatography, 1980, 201, 225
- [42] C. Neck, Diss. Uni. Karlsruhe voraussichtlich 1989
- [43] L. Rohrschneider, Grundlagen chromatographischer Trennverfahren, Ullmann Enzyklopädie, Bd. 5, 92

- [44] J. Weiß, Handbuch der Ionenchromatographie, Dionex GmbH, 1985
- [45] E.L. Johnson, R. Stevenson, Basic Liquid Chromatography, Varian, 1978
- [46] R.W. Yost, L.S. Ettre, R.D. Conlon, Practical Liquid Chromatography, Perkin Elmer, 1980
- [47] Dionex Operators Manual für das System 2000i
- [48] B. Rössner, G. Schwedt, Fresenius Z. Anal. Chem., 1985, 320, 566
- [49] G. Schwedt, Ionen-Chromatographie, Vogel Verlag Würzburg, 1984
- [50] P.T. Kissinger, Anal. Chem., 1977, 49 (4), 447 A
- [51] D. A. Skoog, Principles of Instrumental Analysis, Hold Saunders International Edition, 1985
- [52] Metrohm Manual zur Iodidspezifischen Elektrode
- [53] K. Cammann, Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden, Springer Verlag, 1973
- [54] G. Gran, Analyst, 1952, 77, 661
- [55] H. Weiß, Diss. Regensburg, 1984
- [56] Ebel, Parzefall, Experimentelle Einführung in die Potentiometrie, Verlag Chemie, 1975
- [57] P. Rach, H. Seiler, Polarographie und Voltammetrie in der Spurenanalytik, Hüthig Verlag, 1985

- [58] G. Henze, R. Neeb, Elektrochemische Analytik, Springer Verlag, 1986
- [59] B. Speiser, Chem. in Z., 1981, 1, 21
- [60] H. Ruf, M. Friedrich, KfK-Bericht 3868, 1984
- [61] H. Ruf, M. Friedrich, The Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March 1984, Atlantic City, N.J., USA
- [62] A. Dyer, Liquid Scintillation Counting Practice Heyden Verlag, 1980
- [63] Beckmann Instructions No. 015-556331, Liquid Scintillation Systems, 1981
- [64] H. W. Scharpenseel, Angew. Chem., 1959, 71, 640
- [65] E. Fünfer, H. Neuert, Zählrohre und Szintillationszähler, Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1959
- [66] H. Neuert, Kernphysikalische Meßverfahren, Verlag G. Braun Karlsruhe, 1966
- [67] J. Urlaub, Röntgenanalyse, Bd.1, Siemens AG, 1974
- [68] R. E. Boyd, Radiochim. Acta, 1982, 30, 123
- [69] G. L. Romanovskaya, G. V. Zakharova, A. K. Chibisov, J. Anal. Chem. USSR, 1984, 39, 751
- [70] J. Krtil, V. Kuvik, V. Spevackova, J. Radioanal. Nulc. Chem. Letters, 1985, 94, 161

- [71] P. Mauchien, Ph. Cauchetier, IAEA-SM-260/25,
Nov. 1982
- [72] A. V. Davidov, T. S. Dobrolyubskaya, A. A.
Nemodruk, J. Anal. Chem. USSR, 1961, 16, 68
- [73] W. Campen, K. Bächmann, Mikrochimica Acta,
1979, 2, 159
- [74] G. A. Kenney-Wallace, J.P. Wilson, J. F.
Farrell, B. K. Gupta, Talanta, 1981, 28, 107
- [75] V. A. Vassel, R.N. Kniseley, Anal. Chem., 1974,
46, 13
- [76] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie,
Bd. 20, Verlag Chemie, 1981
- [77] Manual zum Durchflußzählrohr, Frieske & Hoepfner
- [78] R. Kaiser, G. Gottschalk, Elementare Tests zur
Beurteilung von Meßdaten, Hochschultaschenbücher
Bd. 774, 1972, Bibliographisches Institut
- [79] R. Kaiser, H. Specker, Zeitschrift f. analyt.
Chem. 1956, 149, 46
- [80] R. Kruse, G. Röhle, Nachr. Chem. Tech. Lab.,
1985, 33, 398
- [81] E. Mainka, W. Coerdts, U. Jegle, H. Wertenbach,
interne KfK-Veröffentlichung
- [82] K. A. Kraus, F. Nelson, Proc. Intern. Conf.
Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1956,
7, 118

- [83] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry,
Bd. Technetium, Suppl. Vol. 3, 1983, 274
- [84] W. Schindelmeier, Diss. Regensburg, 1984
- [85] Metrohm Manual zur Iodidselektiven Elektrode
- [86] K. G. Heumann, W. Schindelmeier, Fresenius Z.
Anal. Chem., 1982, 312, 595
- [87] K. G. Heumann, H. Weiß, Fresenius Z. Anal.
Chem., 1986, 323, 852
- [88] E.H. Huffman, R.L. Oswald, L.A. Williams,
J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, 3, 49
- [89] P. Kastenmayer, Diss. Regensburg, 1984
- [90] J. P. Riley, S. A. Siddiqui, Anal. Chim. Acta,
1982, 139, 167
- [91] H. J. Luxemburger, H. Schüttelkopf, B. Bohn,
KfK-Bericht 3784, Aug. 1984
- [92] K. A. Kraus, F. Nelson, Proc. Intern. Conf.
Peaceful Uses of Atomic Energy, 1956, 7, 113
- [93] N. F. Hall, D.H. Jones, J. of Am. Chem.
Soc., 1953, 75, 5787
- [94] R. W. Atteberry, G. E. Boyd, J. of Am. Chem.
Soc., 1950, 72, 4805
- [95] N. Boukis, KfK-Bericht 4362, Jan. 1988
- [96] E. Mainka, H. Ruf, Privatmitteilung

- [97] N. Y. Chu, J. Feldstein, *Talanta*, 1984, 31, 809
- [98] H. Gabalman, R. Nassiri, K. L. Kratz
Privatmitteilung
- [99] A. Danielsson, B. Rönholm, L.-E. Kjellström,
Talanta, 1973, 20, 185
- [100] Dionex, Application Note 48, Aug. 1983
- [101] M. Unger, E. Mainka, W. König, *Fresenius Z.
Anal. Chem.* 1987, 329, 50
- [102] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*,
Bd. Uran, Suppl. Vol. D 3, 1982, 187
- [103] K.-D. Cloß, *Bild d. Wissenschaft*, 1979, 7, 68
- [104] J. Römer, P. Groll, M. Persohn, B. Schuler,
KfK-Bericht 3844, Nov.1984
- [105] H. Schmieder, E. Kuhn, *Chemie-Ing. Tech.*,
1972, 44, 104
- [106] Haag, *KfK-Bericht* 3460, April 1983
- [107] A. A. Sameh, H. J. Ache, *Radiochimica Acta*,
1987, 41, 65
- [108] H. Eschrich, W. Ochsenfeld, *Sep. Sci. Technol.*,
1980, 15, 697
- [109] K. C. McBride, CONF-750673/5, ARH-SA-219, 1975
- [110] C. J. Hardy, *Prog. in Nucl. Energy S. III
Progress Chemistry*, 1958, 2, 357

- [111] J.-A. Hayden, *Talanta*, 1967, 14, 721
- [112] O.-J. Heinonen, Report in Series Radiochemistry,
HU-RAD-3, 3, 1981
- [113] R. M. Abernathy, G. M. Matlack, J. E. Rein,
IAEA/SM-149/37

7. ANHANG

Abb. A 1: Absorptionsspektren des gemeinsamen $\text{IO}_3^- / \text{Cl}^-$ - Peaks bei der Iodatbestimmung mittels Photodiodenarray mit vorgeschalteter HPLC-Trennung

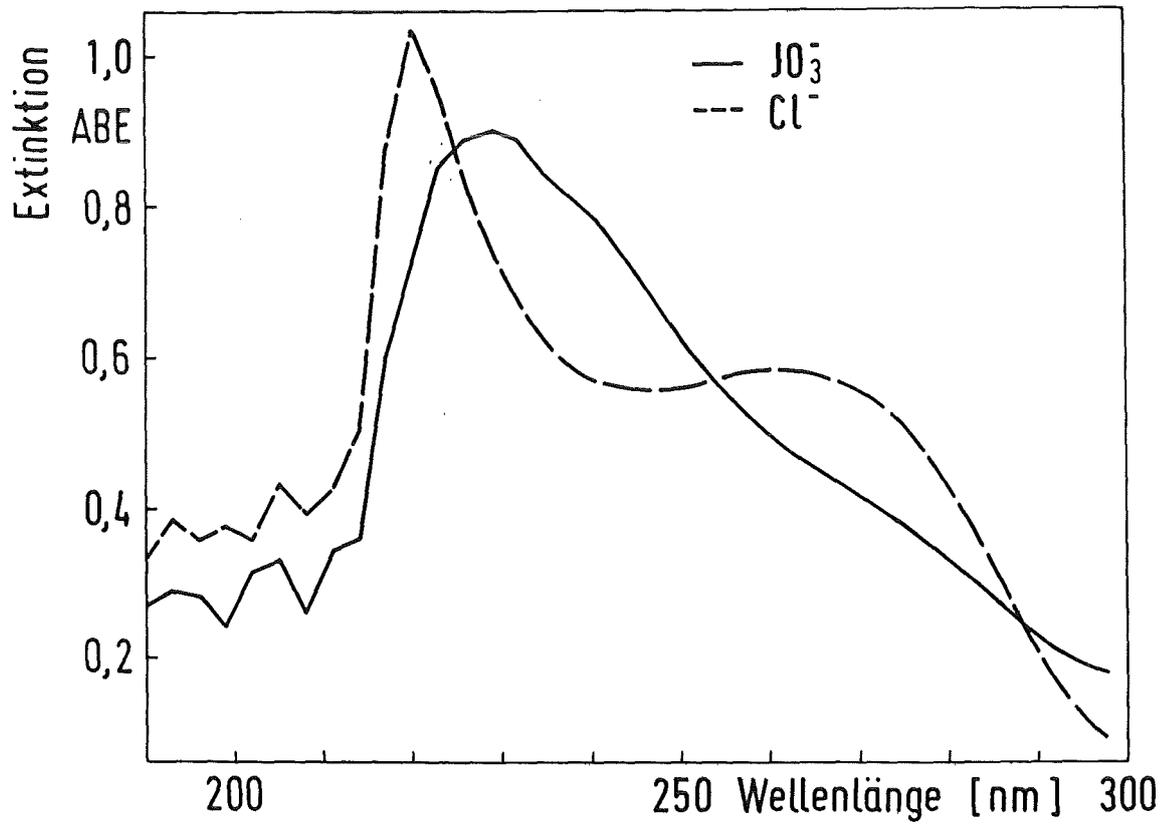


Abb. A 2: HPLC-Chromatogramme des Reversed Phase/
Acetonitril Systems zur direkten Bestimmung
der Auslauglösung

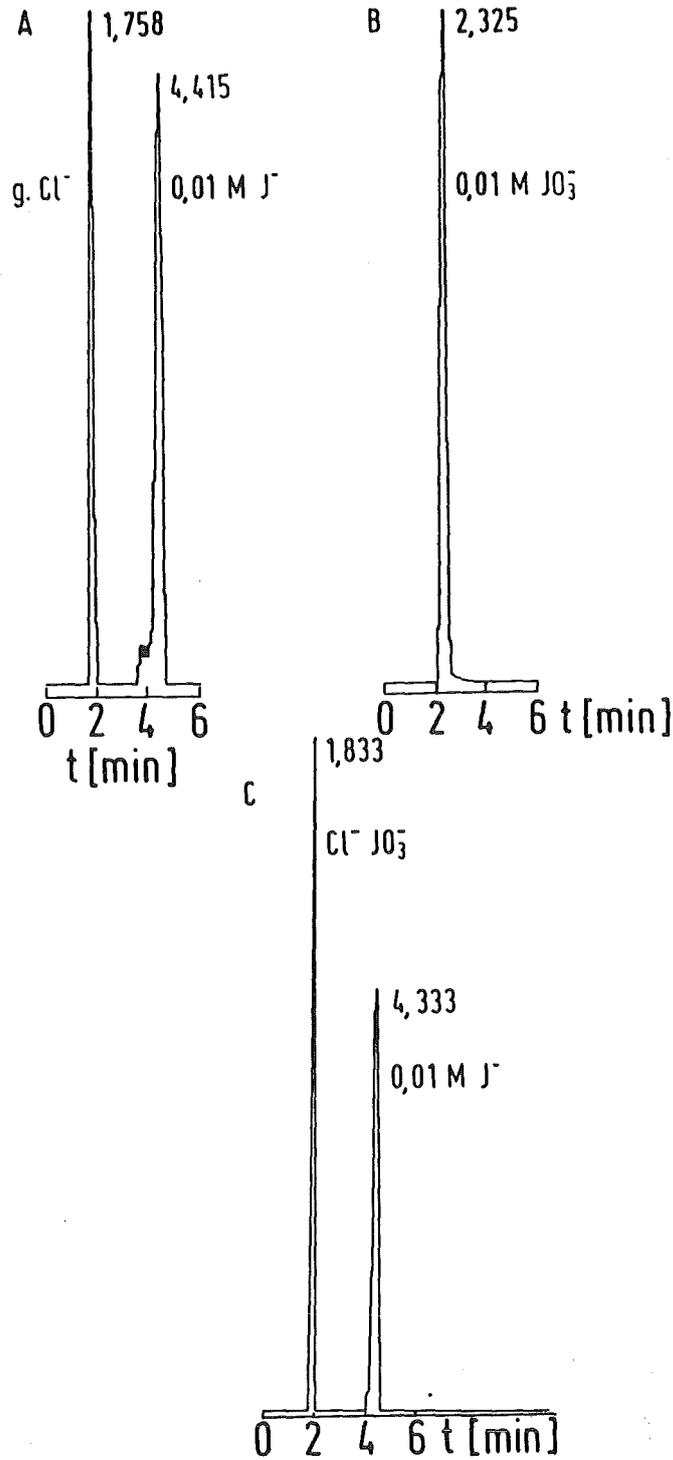
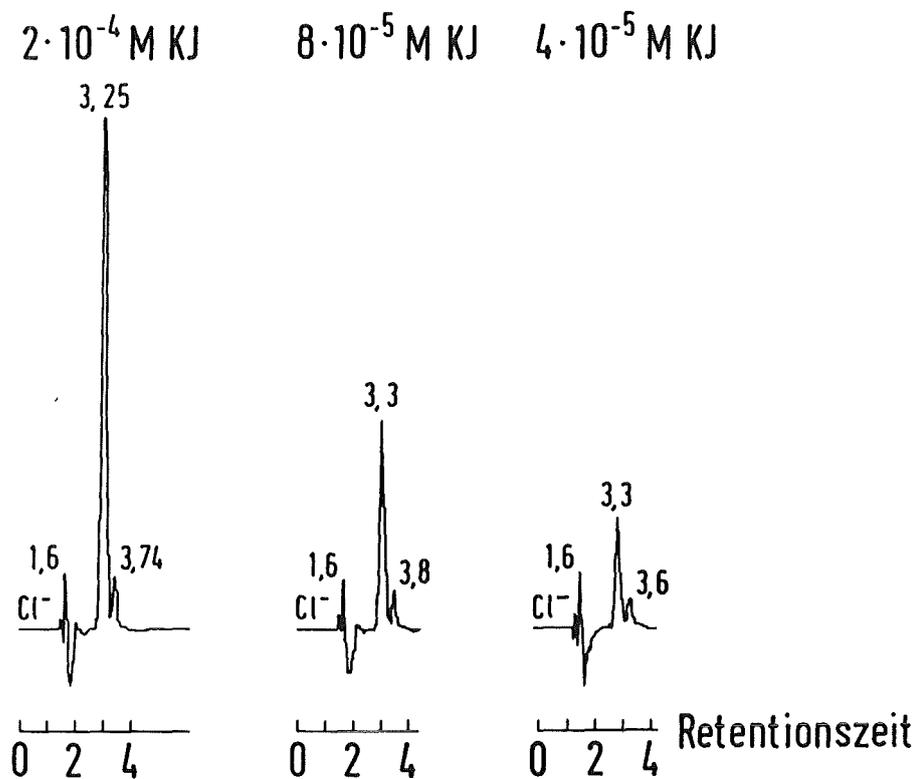


Abb. A 3: HPLC Chromatogramme zur direkten Iodidanalyse



Kaliumiodid in gesättigter Natriumchloridlösung

Säule : Reversed Phase C_8 , 5 μm

Eluent : 0,1 M Na_2HPO_4 , 0,1 M KH_2PO_4 , 0,015 M TBA

Wellenlänge : 235 nm

Es traten zwei von der Iodidkonzentration abhängige Peaks nach 3,3 und 3,7 min auf

Abb. A 4: Absorptionsspektren von Uranyl- und Nitrationen

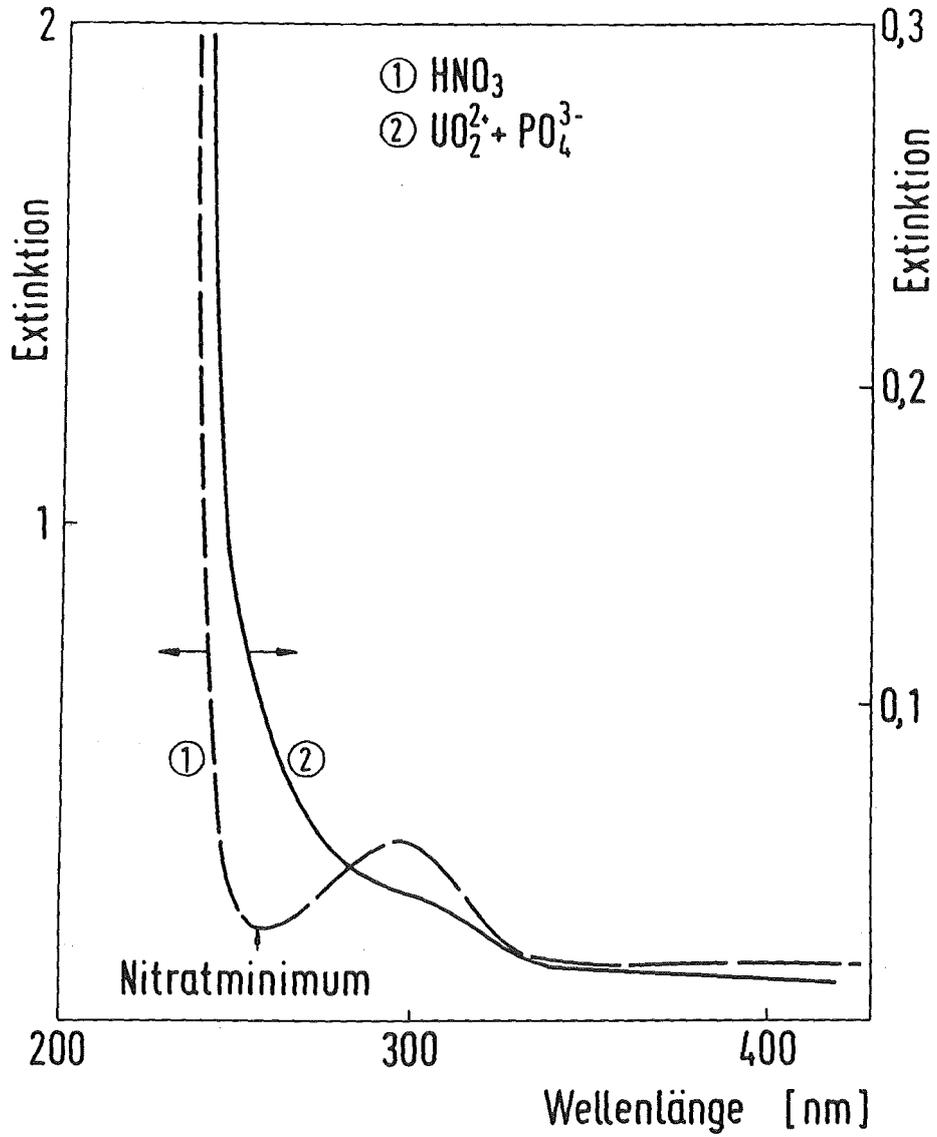


Abb. A 5: Emissions- und Exitationsspektren von Uran(VI)
in Gegenwart von TBA

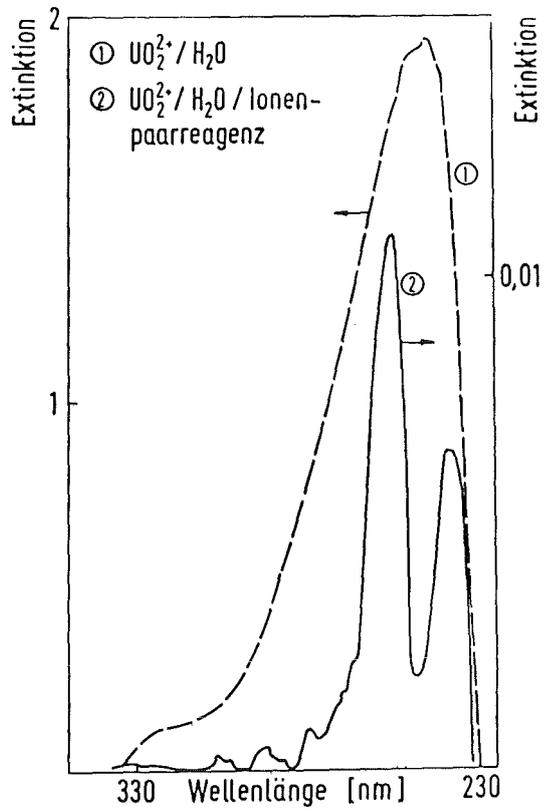
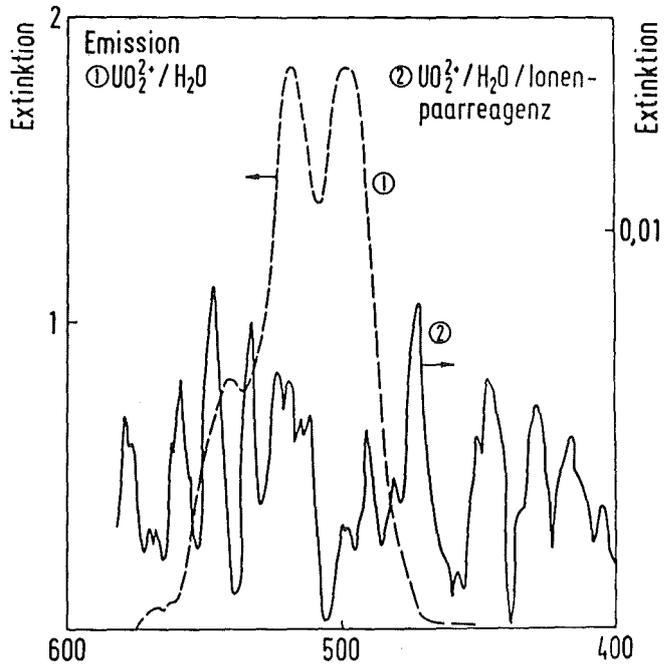
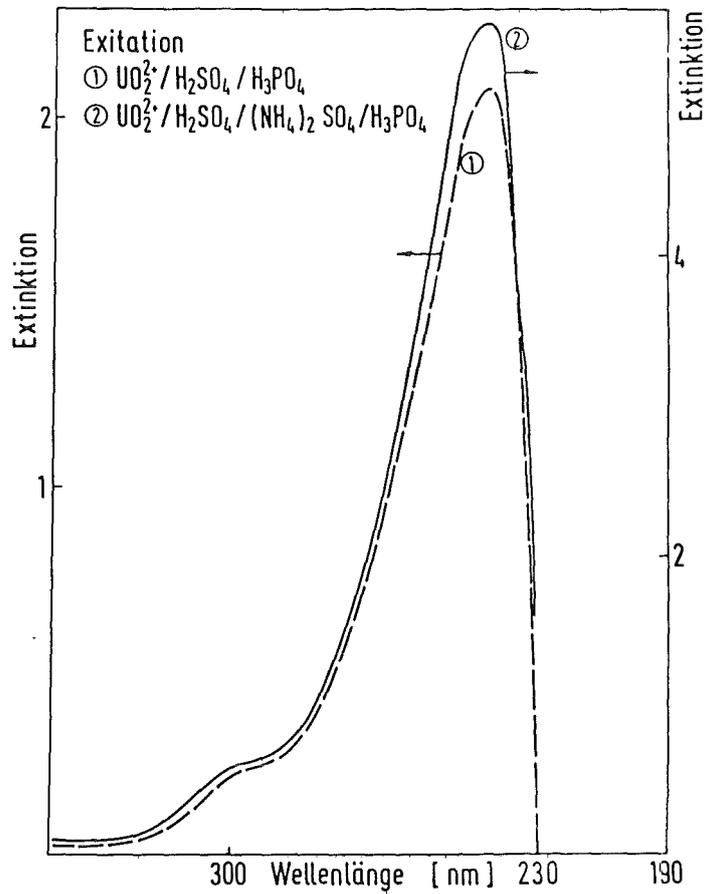
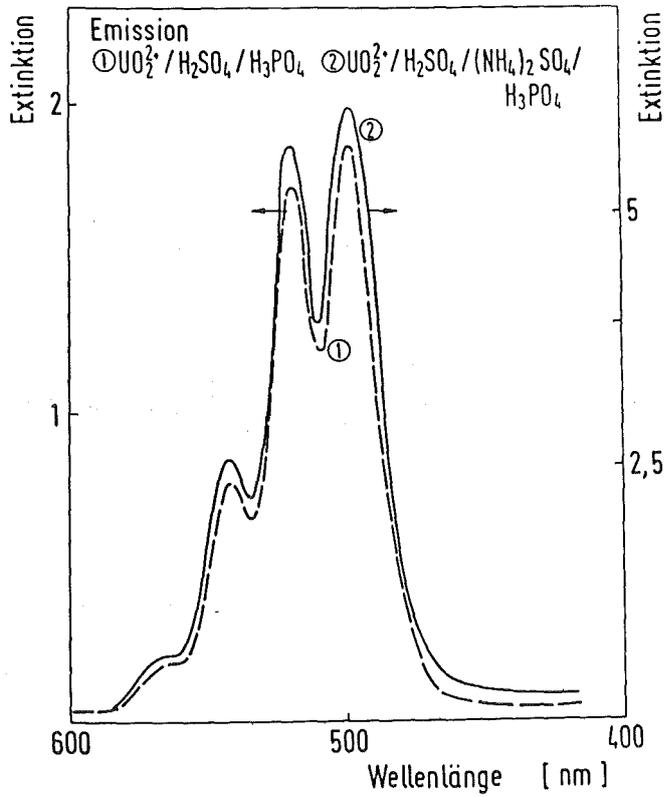


Abb. A 6: Emissions- und Exitationspektren von Uran(VI)
in Gegenwart des Sulfatpuffers



Tab. A 1: Iodbestimmung mittels Ausgasversuchen

I ⁻ -Anteil, vorliegend als I ₂ [mol/l]	x_M [mol/l]	σ	σ_{rel}
$1,20 \cdot 10^{-4}$ $1,11 \cdot 10^{-4}$ $1,37 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-5} \pm 10,8 \%$		

x_M = Mittelwert

σ = Standardabweichung

σ_{rel} = relative Standardabweichung

Tab. A 2: Optimierungsversuche zur chromatographischen Iodatbestimmung

Säule-Eluent System	Retentionszeit [min]		
	Cl ⁻	IO ₃ ⁻	I ⁻
NH ₂ - Phase / Phosphatpuffer	2,2	2,5	2,6
RP - C ₁₈ Phosphatpuffer TBA	1,25	1,3	1,7
RP - C ₁₈ H ₂ O TBA	1,25	1,3	1,7
RP - C ₁₈ 35 % CH ₃ CN TBA	1,7	2,3	4,3
RP - C ₁₈ 50 % CH ₃ CN TBA	1,85	1,9	4,7
RP - C ₁₈ 35 % CH ₃ CN Cetrimid	1,9	breit	nicht eluiert

RP = Reversed Phase (Umkehrphase)

TBA = Tetrabutylammoniumhydroxid

Tab. A 3: Lineare Meßbereiche der Kemula-Elektrode in
Abhängigkeit von der Tropfengröße

Tropfen- größe	linearer Bereich TcO_4^- [mol/l]
3	$2,5 \cdot 10^{-9}$ - $8,7 \cdot 10^{-9}$
5	$2,5 \cdot 10^{-9}$ - $8,0 \cdot 10^{-9}$
7	$2,5 \cdot 10^{-9}$ - $7,4 \cdot 10^{-9}$
9	$1,9 \cdot 10^{-9}$ - $6,2 \cdot 10^{-9}$

Tab. A 4 a: Optimierungsversuche zur Pertechnetatmatrix-abtrennung

Aufgabe- lösung	1. Spülen 2. Elution	TcO ₄ ⁻ -Elution	W* [%]
NaCl ges. TcO ₄ ⁻ pH 7,5		1. 0,01 M H ₂ SO ₄ 2. 4 M HNO ₃	AES
			0 98,1
NaCl ges. TcO ₄ ⁻ pH 7,5	1. 0,2 M NaNO ₃ 2. 2 M NaNO ₃	4 M HNO ₃	99,8
NaCl ges. TcO ₄ ⁻ H ₂ SO ₃ / NaOH	1. 0,2 M NaNO ₃ 2. 2 M NaNO ₃	4 M HNO ₃	76,3 87,0
NaCl ges. TcO ₄ ⁻ Fe ²⁺ N ₂ H ₂ /HCl	1. 0,2 M NaNO ₃ 2. 2 M NaNO ₃	4 M HNO ₃	67,6
NaCl ges. TcO ₄ ⁻ H ₂ SO ₃ / NaOH	1. 0,2 M NaNO ₃ 2. 2 M NaNO ₃	4 M HNO ₃ 0,1 M H ₂ O ₂	78,1

Tab. A 4 b: Optimierungsversuche zur Pertechnetatmatrix-abtrennung

Aufgabe- lösung	1. Spülen 2. Elution	TcO ₄ ⁻ -Elution	W [%]
			S
NaCl ges. TcO ₄ ⁻ ^{99m} Tc H ₂ SO ₃ / NaOH	1. 0,2 M NaNO ₃ 2. 2 M NaNO ₃	3,4 M HClO ₄ 0,1 M H ₂ O ₂	103,8 103,9
NaCl ges. TcO ₄ ⁻ ^{99m} Tc H ₂ SO ₃ / NaOH	1. 0,2 M NaNO ₃ 2. 2 M NaNO ₃	3,4 M HClO ₄ 0,01M N ₂ H ₂ pH 10,5	60,3

W = Wiederfindungsrate

S = Szintillation

ges. = gesättigt

Tab. A 5: Optimierte Bedingungen für die Pertechnetat-
matrixabtrennung

Aufgabelösung	: 3ml NaCl ges. Aliquot der $K^{99m}TcO_4$ Standardlö- sung Aliquot der $Na^{99m}TcO_4$ Spikelösung
Reduktive Vorbehandlung	: 400 μ l H_2SO_3 (64,01 Gew.%) 140 μ l NaOH
Harz	: AG 1 X8 Korngröße : 100 - 200 mesh Gewicht : 4,0 g Schütthöhe : 12,5 cm Innendurchmesser : 1,0 cm
Spülen simulierte	: 10 ml H_2O
Iodidabtrennung	: Spülen : 110 ml 0,2 M $NaNO_3$ Elution : 150 ml 2,0 M $NaNO_3$
Spülen	: 20 ml H_2O
Elution	: 60 ml 3,4 M $HClO_4$ / 0,1 M H_2O_2
Flußrate	: 2 ml/min (Pulsationspumpe)
Fraktionierung	: 7,0 ml (60 ml)
Detektion $^{99m}TcO_4^-$: Gamma-Szintillation NaI(Tl) - Kristall E_{gamma} : 0,141 MeV Probe : direkte Elutionslösung Meßvolumen: 0,5 ml Probe + 9,5 ml Quickszin 401 Energiefenster: 270 - 630 Meßdauer : 10 - 60 min

Tab. A 6: Standardadditionsversuche für Uran(VI) in
0,1 M Salpetersäure

Aufgabe [µg]	gefundene Absolutmenge [µg]	
	Fluorimeter	UV-VIS-Detektor
10	10,14 <u>10,29</u> $10,22 \pm 0,1 \pm 1,0 \%$ $W = 102,1 \%$	6,21 <u>6,57</u> $6,39 \pm 0,25 \pm 3,9 \%$ $W = 63,9 \%$
5	5,13 <u>4,91</u> $5,02 \pm 0,15 \pm 3,1 \%$ $W = 100,4 \%$	3,42 <u>1,64</u> $2,54 \pm 1,2 \pm 49,4 \%$ $W = 50,8 \%$
1	1,09 <u>1,05</u> $1,07 \pm 0,03 \pm 2,6 \%$ $W = 107,0 \%$	keine Messung möglich

W = Wiederfindungsrate

Tab. A 7: Standardadditionsversuche für Uran(VI) in
0,1 M bzw 1,0 M Salzsäure

Aufgabe [µg] Matrix	gefundene Absolutmenge [µg]	
	Fluorimeter	UV-VIS-Detektor
10 0,1 M HCl	10,36 <u>9,88</u> 10,12 ± 0,34 ± 3,4 % W = 101,2 %	10,8 <u>9,96</u> 10,38 ± 0,59 ± 5,7 % W = 103,8 %
5 0,1 M HCl	5,30 <u>5,27</u> 5,28 ± 0,02 ± 0,4 % W = 105,7 %	4,71 <u>4,77</u> 4,74 ± 0,04 ± 0.8 % W = 94,8 %
1 0,1 M HCl	0,999 <u>0,968</u> 0,984 ± 0,02 ± 2,2 % W = 98,4 %	1,056 —
5 1,0 M HCl	3,8 <u>4,4</u> 4,1 ± 0,42 ± 10,4 % W = 82,9 %	keine Messung möglich

W = Wiederfindungsrate