

KFK-207

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

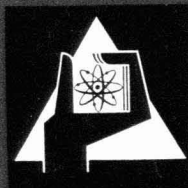
Februar 1964

KFK 207

Institut für Radiochemie

Bestimmung von Radiocerisotopen
in bestrahlten Kernbrennstoffen

H. H. Stamm



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

3 Juni 1964

Aus dem Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Bestimmung von Radiocerisotopen in bestrahlten Kernbrennstoffen

Von
H. H. STAMM

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. November 1963)

Für die Bestimmung des Abbrandes in Reaktorbrandelementen bzw. Bestrahlungsproben sind viele verschiedenartige Verfahren untersucht worden. Die Mengenbestimmung von entstandenen Spaltprodukten gehört zu den genauesten Methoden. Für die Auswahl des bzw. der Spaltprodukte für eine solche Bestimmung sind mehrere Kriterien maßgebend^{9,14}. Ein Spaltprodukt sollte:

1. eine hohe Spaltausbeute,
2. eine sehr kleine Abhängigkeit der Spaltausbeute vom Neutronenspektrum und vom Brennstoff haben,
3. nicht im Brennstoff unter den Bestrahlungsbedingungen im Reaktor wandern^{1,2}, da sich sonst eine inhomogene Verteilung im Brennstab ergeben würde und
4. für eine radiochemische Bestimmung sollte das Spaltnuklid eine Halbwertszeit von 10 Monaten bis zu einigen Jahren haben und
5. sich chemisch einfach und möglichst frei von anderen Spaltprodukten isolieren lassen.

Das Cer-144 ist ein solches Spaltprodukt, weshalb seine chemische Abtrennung genauer untersucht wurde, insbesondere im Hinblick auf die bei den einzelnen Trennschritten zu erzielenden Dekontaminationsfaktoren.

Zu erwähnen ist noch, daß das Analysenverfahren auch geeignet ist, die Diffusion von Spalt-Cer in Brennstoffproben experimentell zu untersuchen.

Radiochemische Bestimmung

Die radiochemische Bestimmung erfaßt einzelne Spaltnuklide; allerdings werden bei den meisten Spaltelementen mehrere langlebige Isotope gebildet. Nach einem Trennungsgang, in dem störende Aktivitäten abgetrennt werden, wird ein Präparat eines Spaltelementes hergestellt, dessen Aktivität gemessen wird. Nach den notwendigen Korrekturen

(Selbstabsorption, Streuung) wird es mit dem Präparat eines absolut geeichten Standards desselben Nuklids verglichen. Gemäß

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{\ln 2}{T} N$$

wird aus der Aktivität und der Halbwertszeit (T) die Zahl der Kerne (N) des betreffenden Radionuklids errechnet. Aus der Zahl der Kerne des Spaltnuklids, der Bestrahlungszeit im Reaktor und der Abklingdauer nach Herausnahme aus dem Reaktor läßt sich die Zahl der Kerne, welche insgesamt gebildet wurden, errechnen; mit Hilfe der Spaltausbeute läßt sich dann die Zahl der insgesamt gespaltenen schweren Kerne in der Analysenprobe ermitteln.

Zur Kontrolle des Verfahrens kann die radiochemische Bestimmung gleichzeitig mit verschiedenen Isotopen desselben Spaltelements erfolgen, sofern deren Strahlung meßtechnisch voneinander unterscheidbar ist. Die Genauigkeit der radiochemischen Analyse hängt unter anderem wesentlich davon ab, welche radiochemische bzw. meßtechnische Reinheit bei der Isolierung des Spaltelementpräparates erreicht wird. Als Maßzahl für die Abtrennung störender Aktivitäten wurde der Dekontaminationsfaktor

$$DF = \frac{\text{Fremdaktivität in der Ausgangslösung}}{\text{Fremdaktivität im Meßpräparat}}$$

eingeführt.

Zur Bestimmung von Cer in Spaltprodukten sind in der Literatur mehrere radiochemische Methoden beschrieben worden. Untersucht wurde die Dekontamination bei der Extraktion mit Methylisobutylketon („Hexon“) und bei der Fällung von Cer(III)-oxalat. Ein Verfahren, welches diese beiden Operationen zur Gewinnung von Spaltcer-Präparaten verwendet, wurde zuerst von GLENDENIN, FLYNN, BUCHANAN u. STEINBERG⁷ beschrieben.

Cer in Spaltprodukten

Bei der Kernspaltung entstehen Cer-Isotope mit 140 bis 148 Nukleonen mit kumulativen Ausbeuten bis zu 6,44%. Die Isotope ¹⁴⁵Ce bis ¹⁴⁸Ce zerfallen rasch weiter; für die Menge des entstehenden Spalt-Cers sind vor allem ¹⁴⁰Ce, ¹⁴²Ce und ¹⁴⁴Ce maßgebend, bei jungen Spaltprodukten kommen die Isotope ¹⁴¹Ce und ¹⁴³Ce hinzu (siehe Abb. 1).

Einen Monat nach Bestrahlungsende sind die Aktivitäten der Isotope ¹⁴¹Ce und ¹⁴⁴Ce von gleicher Größenordnung; die übrigen radioaktiven Cer-Isotope sind zerfallen.

77

Wegen der harten β -Strahlung kann die ^{144}Ce -Tochter ^{144}Pr selektiv gemessen werden. Ein Monat nach Bestrahlungsende sind nur noch wenige Spaltprodukte mit einer so energiereichen β -Strahlung vorhanden:

^{141}Ce	β : 580 keV (30%) 435 keV (70%)	γ : 145 keV (70%) $e/\gamma = 0,4$
^{144}Ce	β : 320 keV (72%) 186 keV (20%) 240 keV (8%)	γ : 80 keV (3%) $e/\gamma = 1,2$ 134 keV (20%) $e/\gamma = 0,7$ weitere (1%)
^{144}Pr	β : 2,98 MeV (97,7%) 2,3 MeV (1,3%) 0,8 MeV (1%)	γ : 0,697 MeV 2,18 MeV 1,5 MeV } etwa 2,3%

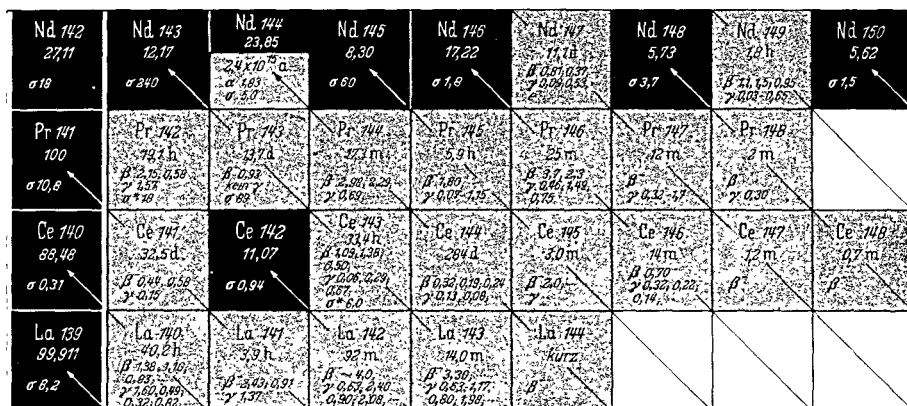


Abb.1. Ausschnitt aus der Nuklidkarte

Die weiche β -Strahlung beider Cer-Isotope wird durch eine Aluminium-Folie von 200 mg/cm² vollständig absorbiert (maximale Reichweite der 580 keV- β -Strahlung des ^{141}Ce), während nur 44,5% der 2,98 MeV-Strahlung des ^{144}Pr absorbiert werden (Halbwertsdicke 240 mg/cm²). Die Aktivität wird nach Einstellung des Gleichgewichtes $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$ gemessen, also etwa 3 Std nach der letzten Trennoperation.

Arbeitsvorschrift

1. In einen 100 ml-Scheidetrichter werden gegeben: 1 ml Spaltproduktlösung, 2 ml Cer-Träger-Lösung (10 mg Ce/ml), 2 ml NaBrO₃-Lösung (2 m), 10 ml konz. Salpetersäure, 5 ml Wasser.

2. 50 ml Hexon (mit Salpetersäure und NaBrO₃ gesättigt) werden zugegeben und es wird 1 min geschüttelt. Dann läßt man die H₂O-Phase ab und verwirft sie (aktiver Abfall).

3. Man wäscht die organische Phase mit 10 ml halbkonz. Salpetersäure und einigen Tropfen NaBrO₃-Lösung. Die wäßrige Phase läßt man ab und verwirft sie (aktiver Abfall).

4. Dann wiederholt man Schritt 3.

5. Nun schüttelt man die Hexon-Phase mit 5 ml Wasser und 3 Tropfen 30% igem Wasserstoffperoxid im Scheidetrichter. Man läßt die wäßrige Phase in ein 100 ml-Becherglas ab und verwirft die organische Phase. (Neutralisieren! Gesondert aufbewahren!)

6. Zur wäßrigen Phase gibt man 10 ml Wasser und erhitzt zum Sieden. Man setzt 15 ml gesättigte Oxalsäure zu und kühlt im Wasser- oder Eisbad, worauf Cer(III)-oxalat ausfällt.

7. Nun saugt man den Niederschlag über ein gewogenes Blaubandfilter ab und wäscht

8. nacheinander mit wenig Wasser, Alkohol und Äther. Man läßt 10 min an der Luft stehen.

9. Der Niederschlag wird gewogen. [Umrechnungsfaktor $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O/Ce = 0,386$]

10. Die Aktivität wird gemessen.

Zur Chemie des Trennungsganges

a) *Ausgangslösung.* Die Ausgangslösung soll salpetersauer sein und nicht zuviel Chlorid ($< 0,1$ m) oder Sulfat ($< 0,5$ m) enthalten; größere Mengen Thorium stören⁷. Die Zugabe einer bekannten Menge von inaktivem Cer-Träger vereinfacht den Analysengang: Ist die Cer-Menge in der Probe sehr klein gegenüber der zugesetzten Trägermenge, so kann die chemische Ausbeute (%)

$$= \frac{\text{Cer im Endpräparat}}{\text{Cer-Träger zugegeben}} \cdot 100$$

bestimmt werden, und quantitatives Arbeiten ist nicht erforderlich. Bei sehr kleinen Mengen Spalt-Cer wird außerdem durch den Trägerzusatz das chemische Verhalten „normalisiert“.

b) *Oxydation.* Der Übergang Cer(III) zu Cer(IV) hat ein hohes Redoxpotential ($E_0 = -1,61$ V), daher kommen nur wenige Oxydationsmittel in Frage. Das zuerst vorgeschlagene Kaliumdichromat¹³ hat verschiedene Nachteile; in höheren Konzentrationen bildet es mit Cer nicht-extrahierbare Komplexe; der Verteilungskoeffizient von Cer nimmt bei steigender Cer-Menge (Träger!) ab³. GLENDENIN u. Mitarb.⁷ verwendeten Bromat in 9 m Salpetersäure zur Oxydation. Gemäß der Nernstschen Gleichung ist dabei ein großer Überschuß Bromat notwendig, da das Normalpotential der Reaktion Bromat \rightarrow Brom niedriger liegt als das Potential Cer(III) \rightarrow Cer(IV). Versuche ergaben, daß ein längeres Stehenlassen oder Erwärmen zur Oxydation nicht notwendig ist.

c) *Extraktion.* Vierwertiges Cer wird aus stark salpetersaurem Medium in Form anionischer Nitratokomplexe von der organischen Phase aufgenommen¹¹. Der Verteilungskoeffizient K_D ist daher von der Salpetersäure-Konzentration abhängig.

In einer Reihe von Versuchen wurde $^{144}\text{Ce} + 20$ mg Träger-Cer bei verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen, aber sonst gleichen Bedingungen extrahiert. Die Cer-Konzentration in der Ausgangslösung betrug 1 mg/ml.

Tabelle 1. Verwendete Nuklide

Nuklid	Chemische Form	Herkunft
⁸⁹ Sr	trägerfrei in HCl	RCC-Amersham
⁹¹ Y	in HCl, < 1 mg/mC Trockensubstanz	RCC-Amersham
⁹⁵ Zr	trägerfrei als Fluoridkomplex in HCl ^a	RCC-Amersham
⁹⁵ Nb	trägerfrei als Fluoridkomplex in HCl ^a	RCC-Amersham
⁹⁵ Zr + ⁹⁵ Nb	in Oxalsäure, < 1 mg/mC Trockensubstanz	RCC-Amersham
⁹⁹ Mo	450 mg MoO ₃ in 15 ml NaOH (1n) gelöst	KFK
^{99m} Tc	trägerfrei ^b	KFK
¹⁰⁶ Ru	trägerfrei als Nitrosylnitratokomplex in HNO ₃	CEA-Saclay
^{110m} Ag	0,53 mg/ μ C ^{110m} Ag in HNO ₃ (1 μ C/ml)	KFK
¹¹³ Sn	15,4 mg/ μ C ¹¹³ Sn in HCl	KFK
¹²⁴ Sb	2,64 mg/ μ C ¹²⁴ Sb in HNO ₃ + HCl (1 μ C/ml)	KFK
^{127m} Te	0,067 mg/ μ C ^{127m} Te	RCC-Amersham
¹³¹ J	trägerfrei als Jodid	KFK
¹³⁷ Cs	trägerfrei in HNO ₃	RCC-Amersham
¹³³ Ba	7,8 mg/ μ C ¹³³ Ba in HNO ₃	KFK
¹⁴⁰ La	trägerfrei in HCl ^c	RCC-Amersham
¹⁴⁷ Pm	< 0,2 mg/mC ¹⁴⁷ Pm in HCl	RCC-Amersham
²³⁴ Th	trägerfrei in HCl ^d	KFK

^a Abtrennung durch Anionenaustausch ⁸.

^b Abtrennung aus bestrahltem MoO₃ durch Extraktion ⁶.

^c Abtrennung vom ¹⁴⁰Ba durch Extraktion ¹².

^d Abtrennung aus Uranylнитratlösung durch Kationenaustausch ⁴.

Als Ausgangslösung wurde bei allen Versuchen eine radiochemisch reine Lösung des Radionuklids verwendet, dessen Dekontaminationsfaktor bestimmt werden sollte. Die spezifische Aktivität der Lösungen wurde so gewählt, daß etwa 10⁶ Impulse/min je Milliliter meßbar waren. Zu 1 ml dieser Lösung wurden 2 ml Cer-Trägerlösung [10 mg Ce/ml als Ce(NO₃)₃], 2 ml NaBrO₃-Lösung (2 m), 10 ml konz. Salpetersäure und 5 ml Wasser gegeben. Die Lösung enthält dann 1 mg Ce/ml und ist 7 bis 8 m an Salpetersäure, die Konzentration des interessierenden Elements läßt sich aufgrund des Trägergehaltes der betreffenden Radionuklid-Lösungen errechnen (siehe Tab.1). Gemessen wurde vor und nach den einzelnen Schritten des Trennungsganges mit der gleichen Meßanordnung (Methandurchflußzählrohr für β -Strahler; Bohrlochkristall für γ -Strahler) unter gleichen Bedingungen.

Die in Tab.2 zusammengefaßten Ergebnisse sind Mittelwerte aus mindestens drei Bestimmungen. Bei einigen Nukliden wurden die Tochteraktivitäten nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes mitgemessen; die Tochternuklide sind dann in der ersten Spalte in Klammern angegeben. Die Dekontaminationsfaktoren sind ein Maß für die chemische Abreicherung des Mutternuklids; die Tochteraktivitäten haben nur meßtechnische Bedeutung.

A 7

Tabelle 2. Dekontaminationsfaktoren

von Nuklid	nach der Extraktion in der MIBK-Phase	nach der Rück-Extraktion in der H ₂ O-Phase	in der Oxalat-fällung	einzelne Oxalat-fällungen
⁸⁹ Sr	$2,4 \times 10^2$	$4,6 \times 10^3$	$2,0 \times 10^4$	2
⁹¹ Y	16	41	$3,3 \times 10^2$	1
⁹³ Zr	15	$4,1 \times 10^2$	$4,4 \times 10^4$	5
⁹⁵ Nb	10	$3,9 \times 10^2$	$3,1 \times 10^4$	$1,1 \times 10^3$
⁹⁵ Zr + ⁹⁵ Nb	5	7,5	$3,2 \times 10^2$	10
⁹⁹ Mo	22	45	$1,2 \times 10^4$	$2,5 \times 10^2$
^{99m} Tc	2	16	$3,9 \times 10^3$	$2,4 \times 10^3$
¹⁰⁶ Ru (¹⁰⁶ Rh)	8	10	$2,5 \times 10^4$	$4,2 \times 10^2$
^{110m} Ag	22	$8,0 \times 10^2$	$7,1 \times 10^3$	20
¹¹³ Sn (^{113m} In)	$3,6 \times 10^2$	$2,9 \times 10^3$	$2,8 \times 10^4$	22
¹²⁴ Sb	$4,7 \times 10^2$	$7,8 \times 10^3$	$1,1 \times 10^5$	$1,9 \times 10^3$
^{127m} Te	84	$3,8 \times 10^3$	$6,7 \times 10^3$	$2,3 \times 10^2$
¹³¹ J	73	$2,5 \times 10^3$	$2,3 \times 10^4$	26
¹³⁷ Cs (^{137m} Ba)	27	$1,1 \times 10^3$	$7,0 \times 10^3$	$1,5 \times 10^3$
¹³³ Ba	$2,9 \times 10^2$	$3,8 \times 10^3$	$4,0 \times 10^3$	$1,1 \times 10^2$
¹⁴⁰ La	$2,3 \times 10^2$	$4,0 \times 10^3$	—	4
¹⁴⁷ Pm	$1,3 \times 10^2$	$3,5 \times 10^3$	$4,8 \times 10^3$	3
²³⁴ Th (^{234m} Pa)	2,5	7,5	14	4

In den Spalten 2 bis 4 sind Werte angegeben, die in durchlaufenden Trennungsgängen erhalten wurden. Die fünfte Spalte enthält Werte, die bei Einzeloxalatfällungen (je 20 mg Cer vorgegeben) gefunden wurden.

Interessant ist ein Vergleich der Dekontaminationsfaktoren, die mit dem Fällungsschritt nach Extraktion und Rückextraktion erreicht wurden, mit den entsprechenden Dekontaminationsfaktoren für die einzelnen Oxalatfällungen. Die Unterschiede der Werte sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Fremdelement in der Ausgangslösung in einer anderen chemischen Form vorlag als nach der Rückextraktion:

⁹⁵Zr war in der Ausgangslösung als Fluoridkomplex (in HCl/HF) enthalten; bei einer Cer-Oxalat-Fällung ergab sich ein *DF* von 5,3. Nach der Rückextraktion war ⁹⁵Zr als Kation (in Salpetersäure) enthalten; bei der Cer-Oxalat-Fällung ergab sich ein *DF* von etwa 10^2 !

Der Einfluß der chemischen Form auf die Dekontaminationsfaktoren zeigt sich auch an einem Vergleich der Werte für ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb-Gemische mit den Werten der getrennten reinen Nuklide:

Das Mutter-Tochter-Paar lag in verdünnter Oxalsäure vor; der *DF* nach der Rückextraktion betrug 7,5.

Die getrennten Nuklide waren als Fluoridkomplex in HF/HCl gelöst; der *DF* nach der Rückextraktion war für ⁹³Zr $4,1 \times 10^2$, für ⁹⁵Nb $3,9 \times 10^2$.

Bei der radiochemischen Bestimmung von Cer in Spaltprodukten wird das Meßpräparat mit einer Abdeckung von etwa 200 mg/cm²

gemessen. Dadurch kommt zu den obengenannten „chemischen Dekontaminationsfaktoren“ noch ein „meßtechnischer Dekontaminationsfaktor“ hinzu: β -Strahlen werden — entsprechend ihrer Energie — teilweise oder vollständig in der Abdeckfolie absorbiert.

Bestimmung von Cer in bestrahltem Uranoxid

U_3O_8 wurde 174 Std bei einem Neutronenfluß von $2,9 \cdot 10^{12}$ n/sec \cdot cm² im Reaktor bestrahlt und anschließend in verdünnter Salpetersäure gelöst. Der Urangehalt der Lösung wurde in einem Spektralphotometer (Uranyl-Dibenzoylmethan-Komplex, 400 nm) zu 29,1 μ g U/ml bestimmt.

55 bzw. 63 Tage nach Bestrahlungsende wurden von vier verschiedenen Bearbeitern sieben radiochemische Cer-Bestimmungen in je 1 ml dieser Uranylнитrat-Lösung durchgeführt. Dabei wurde nach dem beschriebenen Trennungsgang die Ceroxalat-Fällung in verdünnter Salpetersäure gelöst und ein zweites Mal mit 15 ml gesättigter Oxalsäure Cer(III)-oxalat gefällt.

Die Genauigkeit, mit der die Meßpräparate gewogen werden konnten, betrug $\pm 0,5\%$. Die Aktivität der Präparate wurde 3 Std nach der letzten Oxalatfällung gemessen. Die Präparate waren bei der Messung mit einer Aluminiumfolie von 193,8 mg/cm² abgedeckt; unter Berücksichtigung von Fensterstärke des Zählers und des Luftzwischenraumes ergab sich eine Gesamtaborberdicke von 196,1 mg/cm². Die Meßraten wurden in der üblichen Weise korrigiert und mit einem absolut-geeichten ¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Pr-Präparat verglichen*.

Die Ergebnisse liegen in Grenzen von $\pm 3\%$ um den Mittelwert der Aktivität von 50735 zpm/ml bei Bestrahlungsende (siehe Tab.3).

Aus dem Urangehalt der Lösung und den Bestrahlungsdaten errechnet sich eine Aktivität von $5,1 \cdot 10^4$ zpm/ml.

Tabelle 3. Ergebnisse der Spaltcer-Analysen

Nr.	Analyse Tage nach Bestrahlungsende	Chem. Ausb. (%)	Spezifische Aktivität (zpm/mg Ce)	¹⁴⁴ Ce-Akt. i. d. Ges.-probe (zpm)	Bei Bestrahlungsende (zpm)	Abweichung vom Mittelwert (\pm %)
1	55	58,2	2301	45721	52295	+ 3,08
2	55	64,5	2176	43237	49454	- 2,45
3	55	25,5	2227	44251	50613	- 0,24
4	63	79,8	2199	44222	51571	+ 1,65
5	63	69,3	2174	43719	50985	+ 0,44
6	63	59,3	2176	43759	51031	+ 0,58
7	63	76,3	2098	42191	49202	- 3,02
Mittel:		61,8			50735	

* Herrn Dr. H. Rur, der die Fällung, Wägung und Messung der Endpräparate übernommen hatte, danke ich für seine freundliche Unterstützung.

A

Zusammenfassung

Eine Methode zur Abtrennung von Cer aus Spaltprodukten wurde beschrieben. Ihre chemischen Grundlagen wurden diskutiert und systematische Bestimmungen der Dekontaminationsfaktoren für einige Spalt-elemente bei der Abtrennung von Cer durch Extraktion mit Methylisobutylketon und durch Oxalatfällung durchgeführt. Die Methode wurde überprüft durch die Abtrennung von Spaltcer aus bestrahltem Uranoxid.

Summary

A method for the separation of cerium from fission products is described. The chemical principles of this method are discussed. Decontamination from a number of fission elements have been determined for two separation steps, solvent extraction with methylisobutyl ketone and precipitation of cerium(III)-oxalate. The method was tested by separating fission cerium from an irradiated sample of uranium oxide.

Fräulein CH. KRÜCKEBERG danke ich für die Hilfe bei den Experimenten.

Literatur

¹ BATES, J. L., J. A. CHRISTENSEN and W. R. ROAKE: *Nucleonics* **1962**, No. 3 88. — ² BERMANS, R. M.: *Nucl. Sci. Engng.* **16**, 315 (1963). — ³ BRUCE, F. R.: *U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy 1955*, Vol. VII, P/719, S. 100. — ⁴ DYRSSEN, D.: *Svensk. kem. Tidskr.* **62**, 153 (1950). — ⁵ FRESENIUS, R., u. G. JANDER: *Handbuch der Analytischen Chemie*, 3. Teil, Bd. III, S. 760 (1942). — ⁶ GERLIT, J. B.: *2nd U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy 1955*, Vol. VII, P/671, S. 145. — ⁷ GLENDENIN, L. E., K. F. FLYNN, R. F. BUCHANAN and E. P. STEINBERG: *Analyt. Chemistry* **27**, 59 (1955); vgl. diese Z. **148**, 213 (1955/56). — ⁸ KRAUS, K. A., and G. E. MOORE: *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2900 (1951). — ⁹ LEAF, A. C.: *Report HW-72199* (April 1962). — ¹⁰ MAECK, W. J., G. L. BOOMAN, M. E. KUSSY and J. E. REIN: *Analyt. Chemistry* **33**, 1775 (1961); vgl. diese Z. **190**, 433 (1962). — ¹¹ NIESE, S., M. BEER, D. NAUMANN u. R. KÖPSEL: *Extraktive Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe*, Akademie-Verlag, Berlin 1960, S. 122. — ¹² PEPPARD, D. F., G. W. MASON and S. W. MOLINE: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 141 (1957). — ¹³ PITZER, E. C.: *U.S. Patent 2615798* (28. 10. 1952). — ¹⁴ RIDER, B. F., and C. P. RUIZ: *Progr. Nucl. Energy, Series IX. Analyt. Chemistry*, Vol. 3, Pt. 2.

Dr. H. H. STAMM, Kernforschungszentrum Karlsruhe.
Institut für Radiochemie, 75 Karlsruhe, Postfach 947