

|KFK-387

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Dezember 1965

KFK 387

Institut für Radiochemie

Abtrennung und radiochemische Bestimmung von Spaltelementaktivitäten

A. v. Baeckmann, H. Schroeder, H. H. Stamm, H. Wertenbach



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

Dezember 1965

KFK 387

Institut für Radiochemie

ABTRENNUNG UND RADIOCHEMISCHE BESTIMMUNG VON SPALTELEMENTAKTIVITÄTEN

von

A. v. Baeckmann, H. Schroeder, H.H. Stamm  
und H. Wertenbach

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH. Karlsruhe auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

Vorwort	ASp <u>b</u> 1-1
Abtrennung von Strontium aus Spaltproduktlösungen	ASp <u>38</u> 1-1
Abtrennung von Zirkonium aus Spaltproduktlösungen	ASp <u>40</u> 1-1
Abtrennung von Molybdän aus Spaltproduktlösungen	ASp <u>42</u> 1-1
Abtrennung von Ruthenium aus Spaltproduktlösungen	ASp <u>44</u> 1-1
Abtrennung von Tellur aus Spaltproduktlösungen	ASp <u>52</u> 1-1
Abtrennung von Jod aus Spaltproduktlösungen	ASp <u>53</u> 1-1
Abtrennung von Cäsium aus Spaltproduktlösungen	ASp <u>55</u> 1-1
Abtrennung von Barium aus Spaltproduktlösungen	ASp <u>56</u> 1-1
Abtrennung von Cer aus Spaltproduktlösungen	ASp <u>58</u> 1-1
Prüfung der Reproduzierbarkeit vorstehender radiochemischer Analysenverfahren	ASp <u>x</u> 1-1



## V o r w o r t

Bei der Bestimmung von Radionukliden in Spaltproduktgemischen ist eine Absolutbestimmung häufig nicht erforderlich. Oft genügt es, relative Bestimmungen auszuführen, wenn verschiedene Konzentrationen von Radionukliden miteinander verglichen werden sollen.

Die hier zusammengestellten radiochemischen Analysen-Vorschriften beschreiben deshalb neben der chemischen Abtrennung einzelner Spaltelemente aus Spaltproduktlösungen nur die Bestimmung deren relativer Aktivität. Wenn eine Absolutbestimmung der Aktivität notwendig ist, dann müssen die Aktivitäten der Endpräparate mit absolut geeichten Präparaten verglichen werden, da eine Absoluteichung der Endpräparate selbst wegen ihres Trägergehaltes nicht möglich ist.

Bei den Abtrennungsverfahren wird wie in der Radiochemie üblich verfahren: Zur Spaltproduktlösung wird eine genau bekannte inaktive Trägermenge des zu bestimmenden Elements zugesetzt und für eine homogene Vermischung von Träger und Aktivität gesorgt. Dann wird das betreffende Element radiochemisch und chemisch möglichst rein abgetrennt, wobei auf eine quantitative Ausbeute zugunsten der radiochemischen Reinheit verzichtet wird. Die relative Aktivität des Endpräparates wird gemessen und nach Bestimmung der chemischen Ausbeute auf 100 %ige Ausbeute umgerechnet.

Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist, daß das zu bestimmende Element höchstens in kleinen Mengen (weniger als 1 % der zugesetzten Trägermenge) in der Probelösung enthalten ist und auch keine merklichen Mengen anderer Elemente, soweit sie beim chemischen Trennungsgang nicht abgetrennt werden (z.B. Hafnium bei der Zirkonium-Bestimmung), vorhanden sind. Auch gelten die hier angegebenen Verfahren lediglich für Ausgangslösungen, die außer den bei der Spaltung entstehenden Elementen nur Th, U, Pu und Np als radioaktive Elemente enthalten. Radionuklide anderer Elemente können Störungen verursachen. In den Vorschriften ist jeweils angegeben, von welchen Fremdelementen die Abtrennungen im einzelnen untersucht wurden. Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe von Radioindikatoren durchgeführt und ihre Ergebnisse in Tabellen zusammen-

gefaßt, aus denen die Verteilung der Fremdelemente bei jeder Trennoperation sowie die Dekontaminationsfaktoren für die genannte chemische Abtrennung hervorgehen. Mit Hilfe dieser Tabelle ist es möglich, abzuschätzen, ob die vorgeschlagene chemische Trennung im Einzelfall ausreicht oder ob zusätzliche chemische Trennoperationen durchgeführt werden müssen.

Die angegebenen Dekontaminationsfaktoren sind ein Maß für die Wirksamkeit der chemischen Trennung und beziehen sich immer auf die Abtrennung eines einzelnen Elements von dem zu bestimmenden Element. Sie sind ähnlich den Trennfaktoren definiert als

$$DF = \frac{\frac{M_F}{M_B}}{\frac{M_F^{\dagger}}{M_B^{\dagger}}} = \frac{M_F}{M_F^{\dagger}} \cdot \frac{M_B^{\dagger}}{M_B}$$

$M_F$ = Menge des Fremdelements -	vor der chemischen Trennung
$M_B$ = Menge des zu bestimmenden Elements -	
$M_F^{\dagger}$ = Menge des Fremdelements -	nach der chemischen Trennung
$M_B^{\dagger}$ = Menge des zu bestimmenden Elements -	
$\frac{M_B^{\dagger}}{M_B}$ = chemische Ausbeute	

Die Messung der relativen Aktivität der Endpräparate hängt von der Vorgeschichte der Probe ab (Spaltreaktion, Teilchenfluß, Bestrahlungszeit, Abkühlzeit usw.) und kann deshalb nicht generell festgelegt werden.

Zur Messung der  $\beta$ -Aktivität benutzen wir Methandurchflußzähler. Die  $\gamma$ -Aktivität wurde in NaJ-Szintillationssonden mit nachgeschaltetem Einkanal- bzw. Vielkanalimpulshöhenanalysator gemessen. Dabei hat sich, besonders wenn nur geringe Aktivitäten zu bestimmen waren, die Kombination einer Bohrlochsonde mit einem Einkanalimpulshöhenanalysator bewährt.

Die chemische Ausbeute wurde gewöhnlich durch Fällung bestimmt. Die Filtrations-, Wäge- und Präpariertechnik hierfür ist im KFK-199 (1964) von H. Ruf und H. Münzel beschrieben worden.

Die hier vorliegenden Vorschriften sind in drei Teile gegliedert:

Teil A gibt einen kurzen Überblick über die Art des Trennungsvorgangs

Teil B enthält die Arbeitsvorschrift und alle zur Durchführung der Bestimmung notwendigen Angaben

Teil C enthält Hinweise auf die chemische Ausbeute, den Zeitbedarf, mögliche Störungen, die Reproduzierbarkeit, radiochemische Reinheit der Endpräparate, Dekontaminationsfaktoren sowie Literaturhinweise.

Nach diesen Vorschriften werden im Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe Spaltproduktanalysen durchgeführt.

Die Nummerierung der Seiten ergibt sich wie folgt:

Der erste Buchstabe A besagt, daß es sich um eine analytische Arbeitsvorschrift handelt.

Die darauf folgenden Buchstaben Sp sind das Kennzeichen für Spaltproduktanalysevorschriften.

Danach folgt unterstrichen die Ordnungszahl des zu bestimmenden Elements z.B. 55 = Cs und schließlich die Nummer der Analysevorschrift.

Bei allgemeinen Texten (Vorwort usw.) steht an Stelle der Ordnungszahl ein kleiner Buchstabe.

Diese Sammlung soll später verbessert, ergänzt und auf andere Elemente ausgedehnt werden.

Karlsruhe, im Dezember 1965

Adolf von Baeckmann

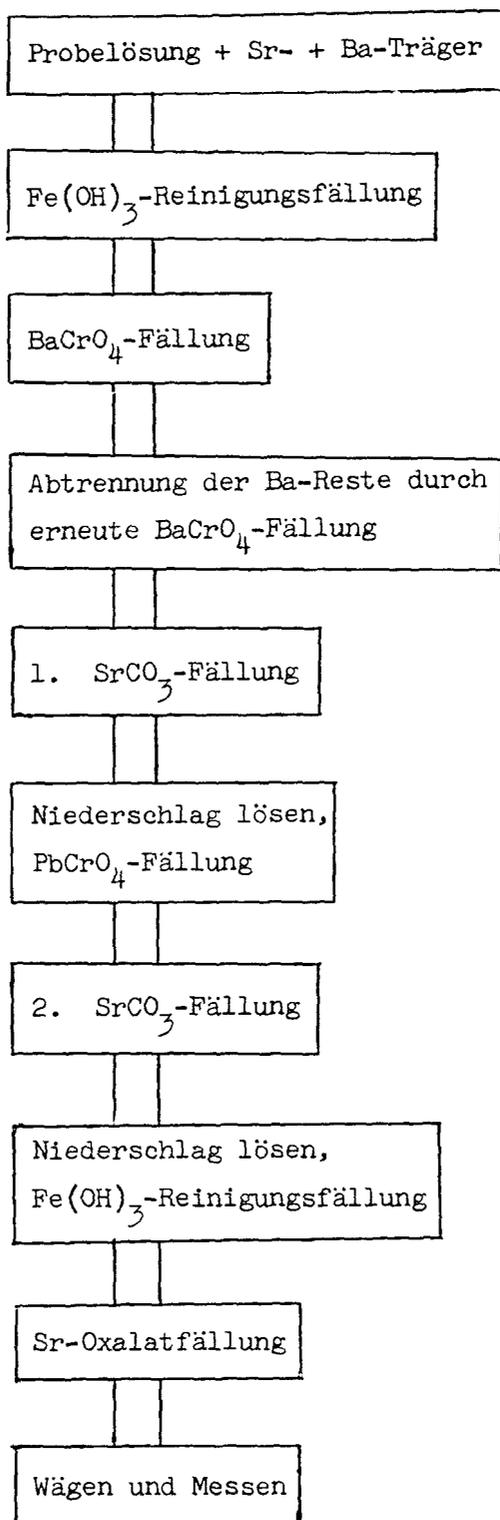


## Abtrennung von Strontium aus Spaltproduktlösungen

A.I. P r i n z i p

Durch eine Eisenhydroxid-Reinigungsfällung werden die meisten Spaltprodukte von Strontium und Barium entfernt. Die Trennung der beiden Elemente voneinander erfolgt durch eine  $\text{BaCrO}_4$ -Fällung. Der Strontiumtrennungsgang beginnt mit einer Karbonatfällung; es folgen  $\text{BaCrO}_4$ - und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Reinigungsfällungen, und schließlich wird das Strontium als Oxalat gefällt.

Das Barium kann nach der  $\text{BaCrO}_4$ -Fällung gemäß Vorschrift ASp 56 1 bestimmt werden.

A.II. A n a l y s e n s c h e m a

B.I. A r b e i t s v o r s c h r i f t

- 1) Der schwach salz- oder salpetersauren Probelösung fügt man 5 ml Barium/Strontium-Trägerlösung zu.
- 2) Diese Lösung wird mit  $H_2O$  dest. auf ein Volumen von etwa 15 ml gebracht, 2 ml  $FeCl_3$ -Lösung (0,1m) zugegeben und mit 2 ml karbonatfreier Ammoniaklösung (konz.) unter Rühren in der Kälte gefällt. Nach 3 bis 5-minütigem Zentrifugieren wird die überstehende Lösung vorsichtig in ein neues Zentrifugenglas abdekantiert und der Niederschlag verworfen.
- 3) Der Lösung werden 12 ml Eisessig zugefügt und unter Rühren das Barium tropfenweise mit 2 ml  $(NH_4)_2Cr_2O_7$ -Lösung (0,4m) gefällt, unter gelegentlichem Rühren 5 Minuten lang stehengelassen und anschließend 3-5 Minuten lang zentrifugiert. Die überstehende Lösung saugt man in ein neues Zentrifugenglas.  
Im Niederschlag kann nach Vorschrift ASp 56 1-3 B.I. 4 ff das Barium bestimmt werden.

B e m e r k u n g e n

Die Lösung darf nicht mehr als 10 mMol freie Säure enthalten. Ist sie stärker sauer, so werden die Erdalkalien besser zunächst als Karbonate gefällt, um später eine zu hohe Ammonsalzkonzentration zu vermeiden. Man löst den Niederschlag in wenig HCl (2n) auf und arbeitet nach dem Verkohlen des  $CO_2$  gemäß Schritt 2 weiter.

Das Rühren soll erst beendet werden, wenn der Niederschlag sichtbar wird.

Die Trennung von Niederschlag und Lösung nach dem Zentrifugieren erfolgt allgemein durch vorsichtiges Absaugen der überstehenden Lösung (Abb. 1).

- 4) Der Lösung werden unter Rühren 0,2 ml einer Lösung von  $\text{BaCl}_2$  (ges.) in  $\text{HCl}$  (2n) zugetropft. Nach 5-minütigem Stehen unter gelegentlichem Rühren wird 3-5 Minuten lang zentrifugiert, die überstehende Lösung wird abgesaugt und der Niederschlag verworfen.
- 5) Die Lösung wird bis zum Farbumschlag mit ca. 10 ml  $\text{NaOH}$ -Lösung (20n) versetzt und anschließend noch 0,5 ml derselben Lösung zugeführt. Dann erhitzt man zum Sieden und fällt mit 1 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (ges.). Es wird kurz aufgekocht und unter gelegentlichem Rühren 5 Minuten lang stehen gelassen. Anschließend wird 3-5 Minuten lang zentrifugiert, die Lösung abgesaugt und verworfen.
- 6) Der Niederschlag wird mit 1 ml  $\text{HNO}_3$  (2n) gelöst, die Lösung mit 1 ml  $\text{NaNO}_2$ -Lösung (0,5m) versetzt und zum Sieden erhitzt. Dann setzt man 1 ml  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (0,05m) und 5 ml Ammoniumacetat-Essigsäure-Puffer zu und fällt das  $\text{PbCrO}_4$  tropfenweise in der Siedehitze mit 1 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung (0,4m) unter Rühren. Nach 5-minütigem Stehen unter gelegentlichem Rühren wird 3-5 Minuten lang zentrifugiert, die Lösung durch Absaugen getrennt und der Niederschlag verworfen.

Dieser Schritt ist nur dann auszuführen, wenn ein Dekontaminationsfaktor für Barium von über  $5 \times 10^2$  erreicht werden soll.

Die Lösung muß alkalisch sein.

Die Lösung muß sofort nach dem Zentrifugieren abgesaugt werden, da aus ihr leicht Salze auskristallisieren.

7) Die Lösung wird mit 1 ml NaOH-Lösung (20n) alkalisch gemacht und das Strontium in der Siedehitze tropfenweise und unter Umrühren mit 1 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (ges.) gefällt. Man kocht kurz auf und zentrifugiert nach 5-minutigem Stehen 3-5 Minuten lang. Die überstehende Lösung wird abgesaugt und verworfen.

8) Der Niederschlag wird mit 1 ml  $\text{HNO}_3$  (2n) gelöst, 1 ml  $\text{NaNO}_2$ -Lösung (0,5m) zugegeben und die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 1 ml  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (0,1m) und 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. wird in der Hitze mit 1 ml karbonatfreier Ammoniaklösung (konz.) tropfenweise gefällt und kurz aufgekocht. Nach 3-5 minutigem Zentrifugieren filtriert man in einer Hahn'schen Nutsche über ein Membranfilter, spült mit 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. nach und verwirft den Niederschlag.

Die Fällung wird in der Siedehitze durchgeführt, um Cr quantitativ mitzufällen. Die Messung der Aktivität muß innerhalb von 2 Stunden nach dieser Fällung ausgeführt werden.

9) Die klare Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit 0,5 ml karbonatfreier Ammoniaklösung (konz.) versetzt. Das Strontium fällt man tropfenweise mit 3 ml Ammoniumoxalatlösung (ges.). Nach 5 minutigem Stehen zentrifugiert man 3-5

Minuten lang und saugt die Lösung ab. Der Niederschlag wird gemäß B.II. präpariert und montiert.

## B.II. Präparation und Montage des Strontiumoxalatniederschlags

Der in 10 ml Ammoniaklösung (0,01n) aufgeschlämmte Strontiumoxalatniederschlag wird in eine Hahn'sche Nutsche  $\varnothing$  18 mm, auf der sich ein präpariertes und gewogenes Blaubandfilter  $\varnothing$  28 mm befindet, überführt. Sobald sich der größte Teil des Niederschlags abgesetzt hat, saugt man die überstehende Lösung langsam ab. Am Schluß wird scharf abgesaugt.

Der Niederschlag wird folgendermaßen gewaschen: Man tropft zunächst auf den zwischen Oberteil und Nutsche herausragenden Filterrand ringsum  $H_2O$  dest. und zieht dieses durch Saugen in das Gerät hinein. In der Folge läßt man - ohne zu saugen - aus einer Tropfflasche  $H_2O$  dest. vorsichtig vom oberen Rand des Oberteils ringsum auf den Filterkuchen rinnen, bis der ganze Niederschlag bedeckt ist. Dann erst saugt man ab und wiederholt den Vorgang 2 - 3 mal. Hierauf wird mit 5 ml Äthanol (96 %) in der gleichen Weise gewaschen. Schließlich wird das Oberteil unter kräftigem Saugen vorsichtig abgenommen. Dann unterbricht man das Saugen und tropft vorsichtig 5 Tropfen Äther auf, so daß Filter und Niederschlag vollständig benetzt sind. Nun wird wieder scharf abgesaugt, das Filter abgenommen und in einer etwas geöffneten Petrischale in einen Exsikkator gestellt, der 2 Minuten lang evakuiert wird. Durch Öffnen des Hahns wird kurz belüftet und erneut 5 Minuten lang evakuiert. Schließlich läßt man das Filter an einem staubgeschützten Platz 10 Minuten an der Luft stehen und wägt dann zurück.

Auswaage: 
$$\frac{Sr}{SrC_2O_4 \cdot H_2O} = 0,4525$$

Vor Gebrauch werden die Blaubandfilter in der gleichen Weise und mit den gleichen Lösungen präpariert und gewogen.

Die gewogenen Präparate werden in der Mitte eines Präparateträgers aus 2 mm starkem Aluminiumblech, dessen eine Seite mit einem doppelseitig klebenden Tesafilm überzogen ist, aufgeklebt und mit einer Mylarfolie ( $0,9 \text{ mg/cm}^2$ ) abgedeckt.

### B.III. M e s s u n g   d e r   $\beta$ - A k t i v i t ä t

Die  $\beta$ -Aktivität der Präparate wird mit einem Methandurchflußzähler gemessen.

Sr-89 Vor der Abtrennung sollte der Zerfall des Sr-91 ( $t_{1/2} = 9,7 \text{ h}$ ) abgewartet werden. Spaltstrontium enthält neben Sr-89 immer Sr-90/Y-90. Die Messung sollte daher spätestens zwei Stunden nach der letzten  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Reinigungsfällung ausgeführt werden. Man mißt in der zweiten Position der Zählkammer mit einem Aluminiumabsorber von ca.  $200 \text{ mg/cm}^2$  in der obersten Position (zur Absorption der  $\beta$ -Strahlung des Sr-90).

Sollen die Gehalte an Spaltstrontium in mehreren Proben, in denen das Verhältnis Sr 89/Sr 90 gleich ist, nur miteinander verglichen werden dann kann man auch einige Stunden später messen, wenn man für alle Proben die Zeit zwischen Fällung und Messung konstant hält.

Mißt man unter den oben angeführten, immer konstant gehaltenen Bedingungen, liegt ferner die gemessene Impulsrate unter  $10^5 \text{ Imp}$  und will man nur verschiedene Präparate eines Radionuklids miteinander vergleichen, so ist lediglich die unterschiedliche Selbstabsorption zu berücksichtigen. Die Korrekturfaktoren für die Selbstabsorption sind aus Abbildung 2 ersichtlich.

B.IV. C h e m i k a l i e nHNO<sub>3</sub> 2n

HCl 2n

FeCl<sub>3</sub>-Lösung 0,1m in HCl 0,1n, entspricht 5,6 mg Fe/mlBaCl<sub>2</sub>-Lösung gesättigt in HCl 2nPb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung 0,05m, entspricht 10 mg Pb/ml

NaOH-Lösung 20n

Ammoniaklösung karbonatfrei konz. und 0,01n

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gesättigt(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung 0,4m

Ammoniumacetat-Essigsäure-Puffer pH 5

(3,81 Mol HAc/l, 2,37 Mol NH<sub>4</sub>OH/l)

Ammoniumoxalat-Lösung gesättigt

NaNO<sub>2</sub>-Lösung 0,5m

Äthanol 96 %

Diäthyläther

Eisessig

Barium/Strontium-Trägerlösung:

40 ml BaCl<sub>2</sub>-Lösung 0,1m und 40 ml SrCl<sub>2</sub>-Lösung 0,1m und 3 Tropfen HCl (konz.) werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dies entspricht einer Konzentration von 5,4 mg Ba/ml und 3,5 mg Sr/ml.

B.V. G e r ä t e

Normale Laborausrüstung, β-Meßplatz.

### C.I. C h e m i s c h e   A u s b e u t e

Die chemische Ausbeute liegt, sofern keine störenden Stoffe zugegeben sind, zwischen 60 und 70 %.

### C.II. Z e i t b e d a r f

An einem Arbeitstag (8 Stunden) können 2 Proben (Strontium und Barium) einschließlich aller Nebenarbeiten aufgearbeitet werden. 4 Proben können an einem Arbeitstag aufgearbeitet, gewogen und gemessen werden. Zur Reinigung der Geräte sind aber noch weitere 2 - 3 Stunden erforderlich.

### C.III. S t ö r u n g e n

Die Spaltproduktlösung soll schwach salz- oder salpetersauer sein. Sulfate, Phosphate, Fluoride, Oxalate, ferner alle Stoffe, die mit den Erdalkalien Fällungen ergeben, sowie mehr als 100 µg von Calcium oder Strontium stören. Die Molybdänmenge darf 10 mg nicht überschreiten. Organische Komplexbildner müssen abwesend sein.

### C.IV. R e p r o d u z i e r b a r k e i t

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden einer Spaltproduktlösung vier gleiche Proben entnommen und aufgearbeitet. Es ergab sich eine relative Standardabweichung von 1,6 %.

### C.V. D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n

Siehe Tabelle 1-5.

Die in den Tabellen angegebenen Dekontaminationsfaktoren wurden mit Hilfe von zugesetzten Radionukliden bestimmt.

C.VI. L i t e r a t u r

- D.N. Sunderman      The Development and Evaluation of Radio-  
chemical Separation Procedures for Barium,  
Calcium, Strontium, Silver and Indium  
AECU - 3159, S. 33 - 92 (1956)
- D.N. Sunderman      The Radiochemistry of Barium, Calcium  
C.W. Townley      and Strontium NAS-NS 3010, S. 66 - 72,  
75 - 77, 100 - 103 (1960)
- H. Ruf              Bestimmung der spezifischen Aktivität  
H. Münzel          einiger Radionuklide KFK 199, S. 5 - 7,  
11 (1964).

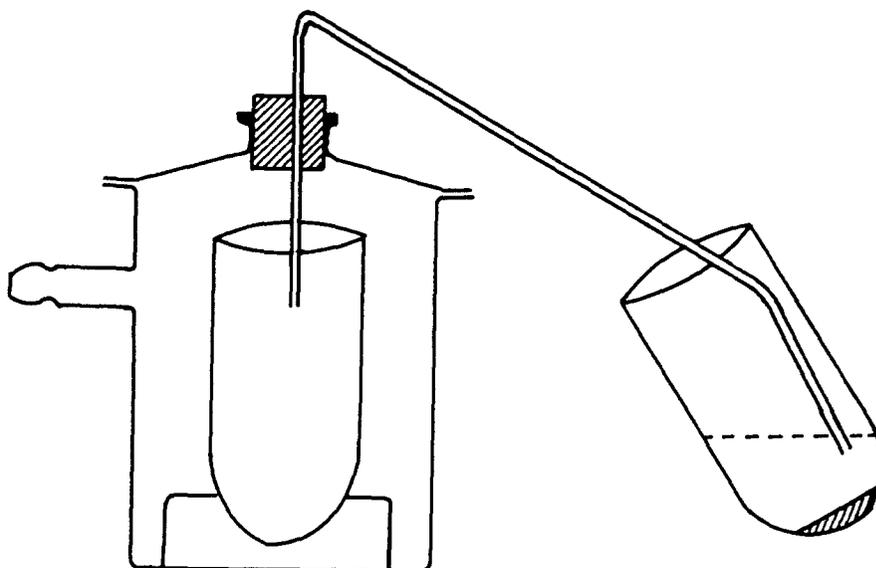


Abbildung 1: Saugheber

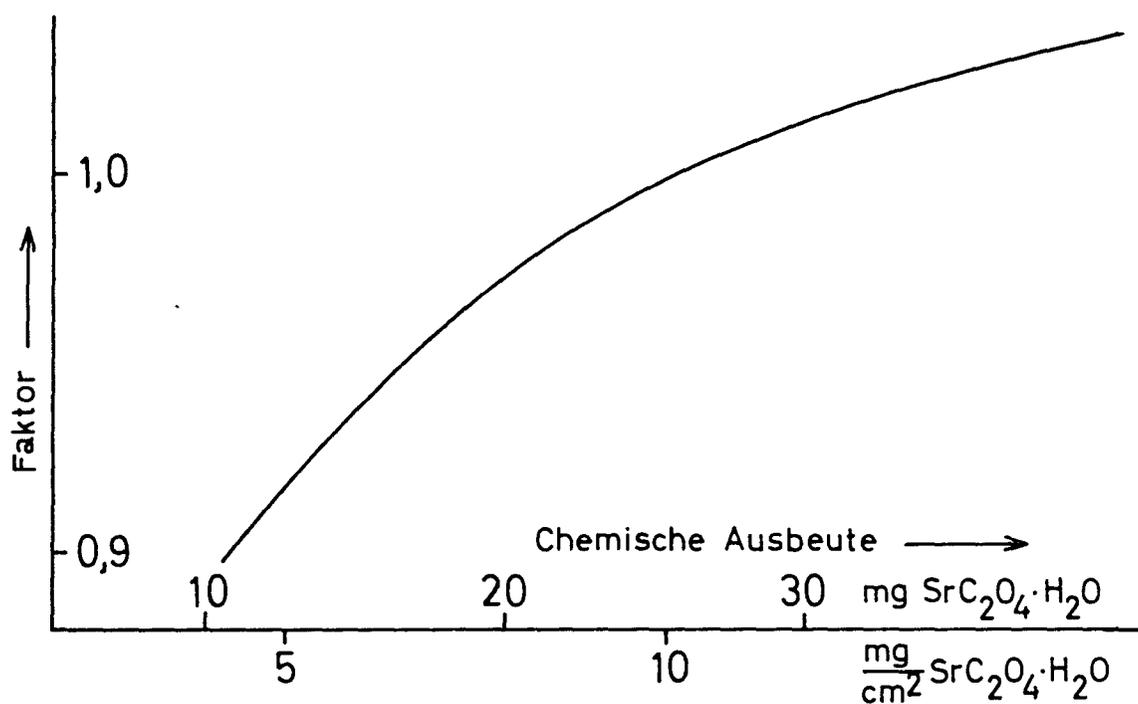


Abbildung 2: Relativer Selbstabsorptionskorrekturfaktor für  
 Sr-89 ( $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) Aluminiumabsorber:  $196 \text{ mg Al/cm}^2$

Tabelle 1: Gesamtdetaminationsfaktoren und Verteilung von Fremdaktivitäten

Nuklid	Eisenhydroxid-fällung I (Ipm)	Chromat-fällung (Ipm)	Karbonat-fällung I (Ipm)	Bleichromat-fällung (Ipm)	Karbonat-fällung II (Ipm)	Eisenhydroxid-fällung II (Ipm)	Oxalatfällung (Ipm)		Chemische Ausbeute %	Dekontaminationsfaktoren
							Lsg.	Nderschl.		
Ce-144	2 290 000	-	170	59	0	583	0	15	53,8	$9,0 \cdot 10^4$
Trägerfrei	2 310 000	-	0	74	0	910	0	11	68,0	$1,5 \cdot 10^5$
Pm-147										
Trägerfrei										
Zr/Nb-95	4 800 000	-	1 760	83	52	126	0	3	77,1	$1,1 \cdot 10^6$
Trägerfrei	4 800 000	-	1 750	181	58	207	0	6	72,0	$5,6 \cdot 10^5$
Te-121m	248 000	-	1 145	47	340	4 223	0	0 ± 6	47,0	$\geq 4,7 \cdot 10^4$
	254 000	-	1 585	43	54	3 912	20	1 ± 6	46,0	$1,3 \cdot 10^5$
Mo-99	1 580 000	-	1 320 000	1 972	4 760	47	0	0 ± 6	62,8	$\geq 5,5 \cdot 10^5$
	1 590 000	-	1 280 000	1 672	5 480	67	35	0 ± 6	62,8	$\geq 5,5 \cdot 10^5$
Cs-137	723 000	-	6 980 000	167	23 600	60	315	8	66,8	$6,5 \cdot 10^5$
	395 000	-	7 230 000	176	18 300	245	259	11	66,2	$4,0 \cdot 10^5$
Ru-106	213 000	-	64 100	141	1 082	56	0	53	61,5	$3,8 \cdot 10^4$
Trägerfrei	206 000	-	59 800	90	1 840	61	0	20	66,7	$1,1 \cdot 10^4$

Tabelle 2: Gesamtdetekontaminationsfaktoren und Verteilung von Fremdaktivitäten

Nuklid	Eisenhydroxid-fällung I (Ipm)	Chromatfällung (Ipm)		Karbonat-fällung I (Ipm)	Blei-chromat-fällung (Ipm)	Karbonat-fällung II (Ipm)	Eisenhydroxid-fällung II (Ipm)	Oxalatfällung (Ipm)		Chem. Ausbeute %	Dekontaminationsfaktoren
		Schritt 3	Schritt 4					Lsg.	Nderschl.		
Sn-113 (SnIV)	258 000	-	-	468	18	91	21	54	2	55,6	$7,2 \cdot 10^4$
	249 000	-	-	627	58	18	15	38	10	61,0	$1,5 \cdot 10^4$
Sb-124	1 090 000	-	-	8 320	30	60	23	53	5	57,5	$1,3 \cdot 10^5$
	1 100 000	-	-	12 050	36	204	46	57	1	58,8	$6,8 \cdot 10^5$
Th-234 Trägerfrei	170 000	-	-	0	14	0	186	53	0 + 7	66,4	$1,7 \cdot 10^4$
	166 000	-	-	0	14	0	97	0	0 ± 7	72,3	$1,8 \cdot 10^4$
As-76	1 130 000	-	-	1 125	39	100	0	42	0 + 4	69,6	$\approx 2,0 \cdot 10^5$
	1 130 000	-	-	1 185	3	0	28	53	4	72,7	$2,1 \cdot 10^5$
Np-238	447 000	-	-	37	7	0	690	0	0 ± 4	58,6	$\geq 1,0 \cdot 10^5$
Ba-140	24 425	146 000	-	287	18 081	14	219	307	192	65,9	$6,6 \cdot 10^2$
	24 221	150 000	-	246	14 457	5	192	252	212	70,5	$6,3 \cdot 10^2$
Ba-140	258 000	1 170 000	27 009	416	1 303	51	37	140	23	64,0	$4,0 \cdot 10^4$
	249 000	1 160 000	26 920	273	1 517	26	72	171	30	72,8	$3,5 \cdot 10^4$

Tabelle 3: Dekontaminationsfaktoren der Einzelschritte

Nuklid	D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n								Theoretischer Gesamtde- kontaminations- faktor
	Eisenhydroxid- fällung I	Chromatfällung	Karbonat- fällung I	Bleichromat- fällung	Karbonat- fällung II	Eisenhydroxid- fällung II	Oxalat- fällung		
Zr-95 Trägerfrei	$2,5 \times 10^2$ $5,0 \times 10^2$	$3,4 \times 10^0$ $4,1 \times 10^0$	$6,8 \times 10^0$ $7,7 \times 10^0$	$1,6 \times 10^0$ $1,6 \times 10^0$	$4,1 \times 10^0$ $5,7 \times 10^0$	$2,0 \times 10^3$ $2,3 \times 10^3$	-	-	$\geq 7,6 \times 10^7$ $\geq 33,1 \times 10^7$
Zr-95 mit Träger	$7,5 \times 10^2$ $17,9 \times 10^2$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$1,0 \times 10^0$ $1,1 \times 10^0$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$1,1 \times 10^0$ $1,2 \times 10^0$	$1,7 \times 10^3$ $2,3 \times 10^3$	-	-	$\geq 1,4 \times 10^6$ $\geq 5,0 \times 10^6$
Nb-95 Trägerfrei	$1,9 \times 10^2$ $4,1 \times 10^2$	$2,2 \times 10^1$ $2,7 \times 10^1$	$4,0 \times 10^0$ $5,3 \times 10^0$	$1,6 \times 10^0$ $1,7 \times 10^0$	$2,1 \times 10^0$ $2,3 \times 10^0$	$1,3 \times 10^3$ $2,1 \times 10^3$	-	-	$\geq 7,3 \times 10^7$ $\geq 48,2 \times 10^7$
J-131 Trägerfrei	$0,9 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$4,0 \times 10^2$ $4,2 \times 10^2$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$2,1 \times 10^2$ $2,2 \times 10^2$	$0,9 \times 10^0$ $0,9 \times 10^0$	$3,1 \times 10^3$ $> 3,1 \times 10^3$	$2,1 \times 10^8$ $> 2,6 \times 10^8$	
J-131 mit Träger	$0,9 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$1,1 \times 10^3$ $1,1 \times 10^3$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$2,0 \times 10^2$ $2,3 \times 10^2$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$9,3 \times 10^3$ $> 9,3 \times 10^3$	$1,8 \times 10^9$ $> 2,4 \times 10^9$	
Te-132 Trägerfrei	$8,8 \times 10^1$ $9,4 \times 10^1$	$1,3 \times 10^0$ $1,8 \times 10^0$	$1,2 \times 10^0$ $1,3 \times 10^0$	$1,7 \times 10^0$ $1,8 \times 10^0$	$1,0 \times 10^0$ $1,1 \times 10^0$	$1,0 \times 10^2$ $3,3 \times 10^2$	$1,5 \times 10^0$ $2,6 \times 10^0$	$3,5 \times 10^4$ $37,2 \times 10^4$	
Te-132 mit Träger	$2,9 \times 10^1$ $3,5 \times 10^1$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$1,0 \times 10^0$ $1,1 \times 10^0$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$1,6 \times 10^3$ $11,0 \times 10^3$	$\geq 1,0 \times 10^0$ $\geq 1,0 \times 10^0$	$> 4,6 \times 10^4$ $42,2 \times 10^4$	
Ru-106 Trägerfrei	$6,4 \times 10^0$ $6,5 \times 10^0$	$2,0 \times 10^0$ $2,2 \times 10^0$	$2,1 \times 10^1$ $5,1 \times 10^1$	$1,0 \times 10^0$ $1,0 \times 10^0$	$1,1 \times 10^1$ $2,7 \times 10^1$	$5,5 \times 10^0$ $6,1 \times 10^0$	$5,2 \times 10^1$ $5,7 \times 10^1$	$8,5 \times 10^5$ $68,4 \times 10^5$	

Tabelle 4: Dekontaminationsfaktoren der Einzelschritte

Nuklid	D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n										Theoretischer Gesamtde- kontaminations- faktor
	Eisenhydroxid- fällung I	Chromatfällung	Karbonat- fällung I	Bleichromat- fällung	Karbonat- fällung II	Eisenhydroxid- fällung II	Oxalat- fällung				
Sb-125 Trägerfrei	8,4 x 10 <sup>1</sup> 10,0 x 10 <sup>1</sup>	1,7 x 10 <sup>0</sup> 1,8 x 10 <sup>0</sup>	5,4 x 10 <sup>1</sup> 5,8 x 10 <sup>1</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	6,7 x 10 <sup>0</sup> 11,8 x 10 <sup>0</sup>	1,2 x 10 <sup>2</sup> 1,7 x 10 <sup>2</sup>	1,8 x 10 <sup>2</sup> 11,5 x 10 <sup>2</sup>				1,8 x 10 <sup>9</sup> 24,1 x 10 <sup>9</sup>
Cs-137 Trägerfrei	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	2,3 x 10 <sup>2</sup> 2,8 x 10 <sup>2</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,4 x 10 <sup>2</sup> 1,4 x 10 <sup>2</sup>	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	2,0 x 10 <sup>3</sup> 3,5 x 10 <sup>3</sup>				9,1 x 10 <sup>7</sup> 11,1 x 10 <sup>7</sup>
Cs-137 mit Träger	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	2,2 x 10 <sup>2</sup> 2,2 x 10 <sup>2</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,3 x 10 <sup>2</sup> 1,6 x 10 <sup>2</sup>	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	2,1 x 10 <sup>3</sup> >2,1 x 10 <sup>3</sup>				4,9 x 10 <sup>7</sup> >6,0 x 10 <sup>7</sup>
Tc-99 <sup>m</sup> Trägerfrei	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	2,8 x 10 <sup>2</sup> 3,0 x 10 <sup>2</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	9,6 x 10 <sup>1</sup> 9,7 x 10 <sup>1</sup>	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	3,9 x 10 <sup>2</sup> 6,7 x 10 <sup>2</sup>				8,5 x 10 <sup>6</sup> 15,2 x 10 <sup>6</sup>
Mo-99 Trägerfrei	1,9 x 10 <sup>0</sup> 2,1 x 10 <sup>0</sup>	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,2 x 10 <sup>0</sup>	6,7 x 10 <sup>1</sup> 10,5 x 10 <sup>1</sup>	1,4 x 10 <sup>0</sup> 1,4 x 10 <sup>0</sup>	3,7 x 10 <sup>2</sup> 5,8 x 10 <sup>2</sup>	2,6 x 10 <sup>0</sup> 2,8 x 10 <sup>0</sup>	9,3 x 10 <sup>2</sup> 11,7 x 10 <sup>2</sup>				1,8 x 10 <sup>8</sup> 7,0 x 10 <sup>8</sup>
Mo-99 mit Träger	1,7 x 10 <sup>0</sup> 1,7 x 10 <sup>0</sup>	1,3 x 10 <sup>0</sup> 1,3 x 10 <sup>0</sup>	1,8 x 10 <sup>2</sup> 1,7 x 10 <sup>2</sup>	-	-	-	-				-
Y-91 Trägerfrei	1,8 x 10 <sup>2</sup> 3,4 x 10 <sup>2</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,2 x 10 <sup>0</sup> 1,2 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	1,3 x 10 <sup>3</sup> >1,3 x 10 <sup>3</sup>	1,4 x 10 <sup>0</sup> 1,6 x 10 <sup>0</sup>				4,0 x 10 <sup>5</sup> >9,3 x 10 <sup>5</sup>
Y-91 mit Träger	2,8 x 10 <sup>2</sup> 5,0 x 10 <sup>2</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,6 x 10 <sup>0</sup> 2,1 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,7 x 10 <sup>3</sup> >1,7 x 10 <sup>3</sup>	1,3 x 10 <sup>0</sup> 1,3 x 10 <sup>0</sup>				1,0 x 10 <sup>6</sup> >2,3 x 10 <sup>6</sup>

Tabelle 5: Chemische Ausbeute und Dekontaminationsfaktoren der Einzelschritte

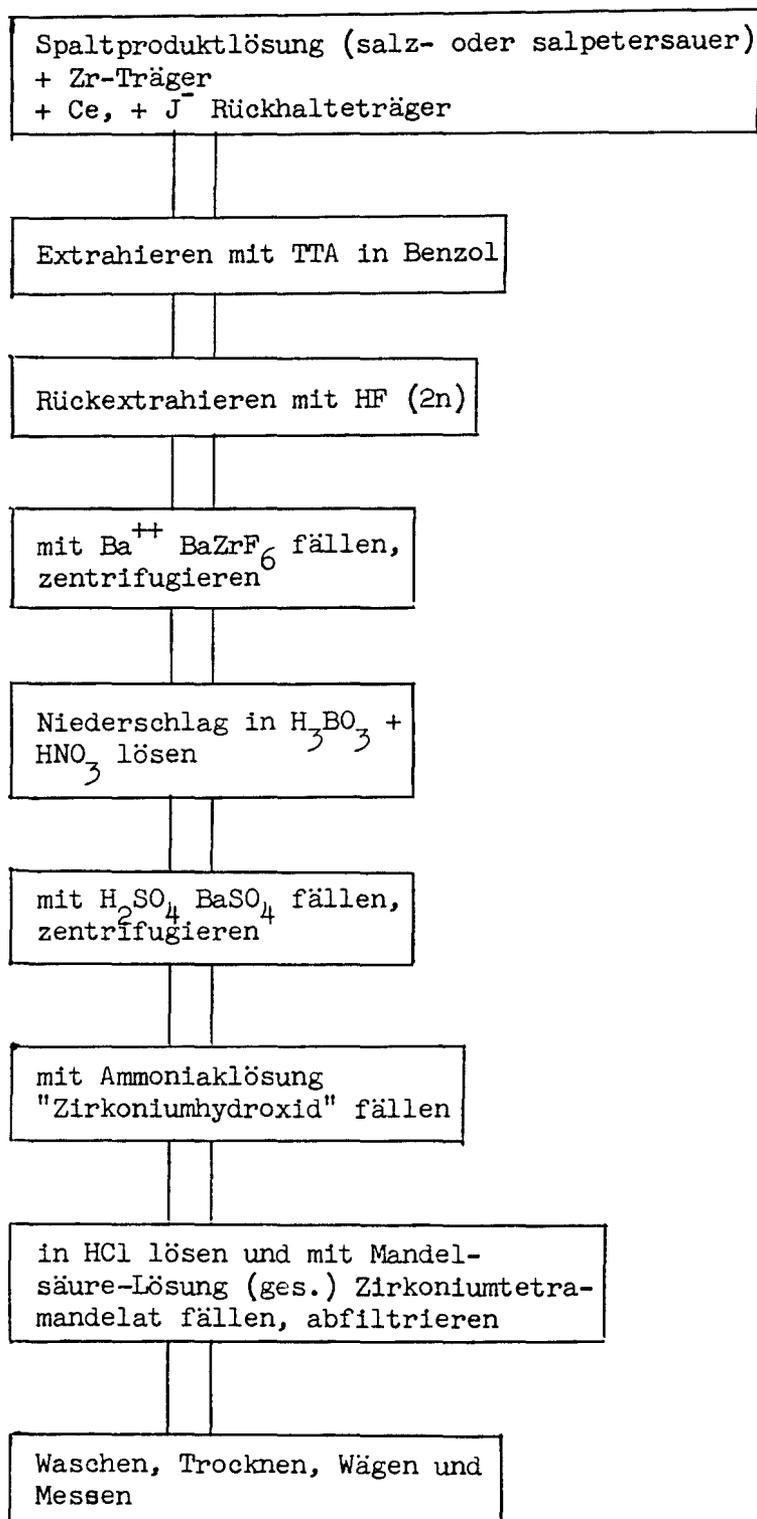
Nuklid	D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n								Theoretischer Gesamtdenkontaminationsfaktor
	Eisenhydroxid fällung I Schritt 3	Chromatfällung Schritt 3	Karbonatfällung I Schritt 3	Bleichromatfällung I	Karbonatfällung II	Eisenhydroxid fällung II	Oxalatfällung		
La-140 Trägerfrei	6,9 x 10 <sup>2</sup> 8,1 x 10 <sup>2</sup>	2,0 x 10 <sup>0</sup> 2,1 x 10 <sup>0</sup>	- -	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	7,3 x 10 <sup>3</sup> >7,3 x 10 <sup>3</sup>	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,3 x 10 <sup>0</sup>	1,2 x 10 <sup>5</sup> >2,0 x 10 <sup>5</sup>
La-140 mit Träger	5,7 x 10 <sup>2</sup> 8,3 x 10 <sup>2</sup>	1,8 x 10 <sup>0</sup> 1,8 x 10 <sup>0</sup>	- -	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	4,2 x 10 <sup>3</sup> >4,2 x 10 <sup>3</sup>	1,4 x 10 <sup>0</sup> 1,5 x 10 <sup>0</sup>	6,0 x 10 <sup>6</sup> >9,9 x 10 <sup>6</sup>
Ce-144 Trägerfrei	2,6 x 10 <sup>2</sup> 2,8 x 10 <sup>2</sup>	2,0 x 10 <sup>0</sup> 2,1 x 10 <sup>0</sup>	- -	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,4 x 10 <sup>0</sup>	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	8,8 x 10 <sup>2</sup> 10,0 x 10 <sup>2</sup>	1,4 x 10 <sup>0</sup> 1,5 x 10 <sup>0</sup>	7,8 x 10 <sup>5</sup> 13,6 x 10 <sup>5</sup>
Ce-144 mit Träger	2,4 x 10 <sup>2</sup> 4,1 x 10 <sup>2</sup>	2,4 x 10 <sup>0</sup> 2,5 x 10 <sup>0</sup>	- -	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,5 x 10 <sup>0</sup>	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,9 x 10 <sup>3</sup> 2,3 x 10 <sup>3</sup>	1,3 x 10 <sup>0</sup> 1,8 x 10 <sup>0</sup>	1,7 x 10 <sup>6</sup> 3,6 x 10 <sup>6</sup>
Sn-113 mit Träger	6,5 x 10 <sup>1</sup> 8,2 x 10 <sup>1</sup>	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	>6,5 x 10 <sup>1</sup> >8,2 x 10 <sup>1</sup>
Ba-140 mit Träger	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,9 x 10 <sup>1</sup> 2,1 x 10 <sup>1</sup>	2,6 x 10 <sup>1</sup> 4,1 x 10 <sup>1</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,6 x 10 <sup>1</sup> 3,1 x 10 <sup>1</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	1,2 x 10 <sup>0</sup> 1,2 x 10 <sup>0</sup>	1,8 x 10 <sup>0</sup> 2,7 x 10 <sup>0</sup>	6,6 x 10 <sup>2</sup> 21,0 x 10 <sup>2</sup>
Chem. Ausbeute (%)	89,4 ± 0,1	98,9 ± 0,1	98,9 ± 0,1	95,8 ± 0,7	98,9 ± 0,1	99,8 ± 0,1	87,8 ± 0,5	98,4 ± 0,3	-

## Abtrennung von Zirkonium aus Spaltproduktlösungen

A.I. P r i n z i p

Zirkonium(IV) wird aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung als Thenoyltrifluoraceton-Chelat in Benzol extrahiert. Nach Rückextraktion mit HF (2n) fällt man durch Zusatz von  $\text{Ba}^{++}$  Bariumhexafluorozirkonat ( $\text{BaZrF}_6$ ). Der Niederschlag wird in  $\text{H}_3\text{BO}_3$  unter Bildung von  $(\text{BF}_4)^-$  gelöst und  $\text{Ba}^{++}$ -Ionen durch Fällung als Sulfat entfernt.

Aus der schwefelsauren Lösung wird Zirkonium mit Ammoniak-Lösung als "Hydroxid" gefällt, in HCl gelöst und schließlich als Zirkoniumtetramandelat gefällt, mit Äthanol und Diäthyläther gewaschen, im Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet, gewogen und gemessen.

A.II. A n a l y s e n s c h e m a

B.I. A r b e i t s v o r s c h r i f tB e m e r k u n g e n

- 1) In ein Extraktionsgefäß (Abb. 1) gibt man die Probelösung und setzt dieser 1 ml der Zirkoniumträgerlösung je 1 ml der Cer und Jod-Rückhalteträgerlösung sowie 1 ml HCl (konz.) oder HNO<sub>3</sub> (konz.) zu. Es wird mit H<sub>2</sub>O dest. auf ein Volumen von 15 ml aufgefüllt.
  - 2) Nach Zugabe von 15 ml TTA-Lösung (0,4m in Benzol) wird 10 Minuten gerührt, danach die Phasen getrennt und die wässrige Phase verworfen.
  - 3) Die TTA-Phase wird dreimal mit je 10 ml HCl (1n) gewaschen. Die Waschwässer sind zu verwerfen.
  - 4) Aus der TTA-Phase wird nun mit 10 ml HF (2n) zurückextrahiert. Die HF-Phase läßt man in ein Plastikzentrifugenglas ab und verwirft die organische Phase.
  - 5) Im Zentrifugenglas fällt man mit 1 ml Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung (ges.) BaZrF<sub>6</sub> aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und verworfen.
  - 6) Der Niederschlag wird mit 10 ml H<sub>2</sub>O dest. gewaschen, abzentrifugiert, das Waschwasser abdekantiert und verworfen.
  - 7) Den Niederschlag löst man in 3 ml H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Lösung (ges.), 1 ml HNO<sub>3</sub> (konz.) und 5 ml H<sub>2</sub>O dest.
- Die Phasentrennung erfolgt sehr langsam.
- Rührer jeweils 1 Minute lang laufen lassen.
- Rührer 1 Minute laufen lassen.
- Die Lösung muß klar sein, sonst ist sie zu erwärmen,

- 8) Durch Zugabe von 1 ml  $H_2SO_4$  (halbkonz.) fällt man  $BaSO_4$ . Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung in ein neues Zentrifugenglas abdekantiert und der Niederschlag verworfen.
- 9) Aus der Lösung fällt man "Zirkoniumhydroxid" mit 15 ml Ammoniaklösung (konz.). Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und **verworfen**.
- 10) Der Niederschlag wird wie unter 6) gewaschen, dann in 3 ml HCl (konz.) gelöst, die Lösung mit  $H_2O$  dest. auf ein Volumen von 15 ml gebracht und zum Sieden erhitzt.
- 11) Mit 15 ml Mandelsäure-Lösung (ges.) fällt man das Zirkoniumtetramandelat und läßt den Niederschlag in der Lösung 20 Minuten bei etwa  $100^\circ C$  stehen.
- 12) Dann wird der Niederschlag über ein gewogenes Blaubandfilter abgesaugt, mit 10 ml heißem Wasser, 10 ml Äthanol und anschließend 5 Tropfen Diäthyläther gewaschen. Man läßt ihn im Trockenschrank 10 Minuten bei  $105^\circ C$  trocknen und dann 45 Minuten über  $P_2O_5$  im **Exsikkator** abkühlen. Danach kann ausgewogen werden.

Vergleiche ASp 38 1-6  
und KFK 199 Seite 12.

Umrechnungsfaktor:

$$\frac{Zr}{Zr(C_8H_7O_3)_4} = 0,1311$$

13) Das Filter mit dem Niederschlag überführt man in ein weites Bohrlochröhrchen und spült mit 3 ml Ammoniaklösung (konz.) die Innenwandungen des Glases ab. Der Niederschlag löst sich.

Evtl. kurz erwärmen.

14) Ist der Niederschlag völlig gelöst, so kann in einem NaJ(Tl)-Bohrlochkristall mit einer unteren Diskriminatorschwelle von 500 keV (Einkanal-Impulshöhenanalysator) gemessen werden.

## B.II. C h e m i k a l i e n

Thenoyltrifluoraceton-Lösung 0,4m TTA in Benzol,  
entspricht 88,88 g TTA/l

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung gesättigt

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Lösung gesättigt

Mandelsäure-Lösung gesättigt

HCl konz. und ln

HNO<sub>3</sub> konz.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> halbkonz.

HF 2n

Ammoniaklösung konz.

Äthanol 96 %

Diäthyläther

Zirkoniumträgerlösung 0,1m ZrOCl<sub>2</sub> in HCl (2n)  
32,2 g ZrOCl<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O einwiegen,  
170 ml HCl (konz.) zugeben und mit  
H<sub>2</sub>O dest. auf 1000 ml auffüllen.

Cer-Rückhalteträgerlösung 0,1m Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in HNO<sub>3</sub> 0,01  
43,4 g Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O einwiegen,

	100 ml $\text{HNO}_3$ (0,1n) zugeben und mit
	$\text{H}_2\text{O}$ dest. auf 1000 ml auffüllen.
Jodid-Rückhalte-	0,1m KJ
trägerlösung	16,6 g KJ mit $\text{H}_2\text{O}$ dest. zu 1000 ml lösen.

### B.III. G e r ä t e

Normale Laborausrüstung,  $\gamma$ -Meßplatz mit Bohrlochkristall und Ein-kanal-Impulshöhenanalysator.

### B.IV. E i n s t e l l u n g d e r Z i r k o n i u m t r ä g e r - l ö s u n g

Die Bestimmung des genauen Zirkonium-Gehaltes der  $\text{ZrOCl}_2$ -Trägerlösung (0,1m) kann durch komplexometrische Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure nach A. Musil und M. Theis erfolgen. Zirkonium bildet bei  $\text{pH} < 2$  einen stabilen Komplex mit Äthylendiamintetraessigsäure. Bei der Titration wird "Chromazurol S" als Indikator verwendet. Der Farbumschlag des Indikators ist besser zu erkennen, wenn der Komplexbildner vorgelegt und mit Zirkoniumträgerlösung titriert wird.

10 ml Äthylendiamintetraessigsäure (Dinatriumsalz, 0,1m) werden vorgelegt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. auf ca. 50 ml aufgefüllt und 3 Tropfen Chromazurol S (0,4 %ige wässrige Lösung) zugegeben. Mit der Zirkonium-Lösung (0,1m) wird bis zum bleibenden Umschlag von gelb nach rot-violett titriert.

Aus 17 Einzeltitrationen ergab sich für dieses Verfahren eine relative Standardabweichung von  $\pm 1 \%$ .

Bemerkungen: pH 2 wird bei der Titration erst nach Zugabe einiger Tropfen der sauren Zirkonium-Lösung erreicht; dadurch tritt bereits zu Beginn der Titration ein Farbumschlag auf; die Lösung wird

bei Zugabe von weiterer Zirkonium-Lösung wieder gelb. Es ist vorteilhaft, kurz vor dem Umschlagspunkt noch einen Tropfen Indikator-Lösung zuzugeben.

C.I. C h e m i s c h e A u s b e u t e

Die chemische Ausbeute liegt zwischen 35 und 85 %.

C.II. Z e i t b e d a r f

In 3 Stunden können 2 Proben aufgearbeitet werden (einschließlich Trocknen und Messen). An einem Arbeitstag (8 Stunden) können 4 - 6 Proben einschließlich aller Nebenarbeiten fertiggestellt werden.

C.III. S t ö r u n g e n

Die Ausgangslösung kann salzsauer, salpetersauer oder perchlorsauer sein. Durch Komplexbildner wie Fluorid, Oxalat, Sulfat usw. wird die Bildung des Zirkonium-TTA-Chelats - und damit die Verteilung des Zirkoniums zwischen wässriger und organischer Phase - stark beeinflusst. Bei einer Säurekonzentration von  $> 1 \text{ m}$  in der wässrigen Phase werden außer Zr nur noch Hf, Np, Pu(IV) und Ce(IV) von TTA in Benzol extrahiert. Ce(IV) und Pu(IV) lassen sich in salzsaurer Lösung mit Jodid zu Ce(III) und Pu(III) reduzieren, die bei einer HCl-Konzentration  $> 1 \text{ m}$  nicht extrahiert werden. Der Zusatz von Jodid-Träger setzt außerdem die Extraktion von etwa vorhandenem Spaltjod herab.

C.IV. R e p r o d u z i e r b a r k e i t

Bei vier Vergleichsbestimmungen von Spaltzirkonium aus einer bestrahlten Uranylinitrat-Lösung ergab sich eine relative Standardabweichung von 4,7 %.

C.V. D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n

Mit Hilfe geeigneter Radionuklide wurden Dekontaminationsfaktoren (DF) bestimmt. In Tabelle 1 sind für einige Radionuklide die Verteilung der Fremdaktivität bei den einzelnen Trennschritten und die DF für das Gesamtverfahren angegeben. Für einige Nuklide wurde die Aktivitätsverteilung lediglich bei Extraktion und Rückextraktion gemessen; die DF sind dann in Klammern angegeben. Bei einer Reihe von Radionukliden war die Aktivität nach der Extraktion so gering (einige hundert bis tausend Impulse pro Minute), daß es nicht sinnvoll war, die weitere Dekontamination im Verfahren zu untersuchen. Damit aber auch für die Schritte nach der Extraktion ein Vergleich der Wirksamkeit möglich war, wurden DF für die Einzelschritte bestimmt und in Tabelle 2 zusammengestellt. Die angeführten DF schließen die Reinigung durch die in der Vorschrift angegebenen Waschvorgänge ein (siehe B.I. Nr. 3,6 und 12).

Die chemischen Ausbeuten für Extraktion und  $\text{BaZrF}_6$ -Fällung betrugen 95 % und wurden daher bei der Berechnung der DF nicht berücksichtigt. Für Fällungen mit Mandelsäure bzw. Brommandelsäure schwankten die Ausbeuten zwischen 56 und 100 %; sie wurden in jedem Falle zur Berechnung der DF herangezogen.

C.VI. L i t e r a t u r

- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| R.E. Connick und<br>W.H. McVey | J.Am.Chem.Soc. <u>71</u> , 3182 (1949)  |
| D.N. Hume                      | in D.C. Coryell und N. Sugarman<br>Radiochemical Studies: The Fission<br>Products, NNES, Div.IV, Vol. 9, S. 1499,<br>McGraw-Hill 1951 |

K.F. Flynn,                    in E.P. Steinberg: The Radiochemistry of Zr  
L.E. Glendenin,                and Hf, USAEC-Bericht NAS-NS 3011 (Jan. 1960)  
E.P. Steinberg

M. Rafig, Ch.L.                Talanta 10, 696 (1963)  
Rulfs, P.J. Elving

A. Musil, M. Theis            Z.analyt. Chemie 144, 427 (1955)

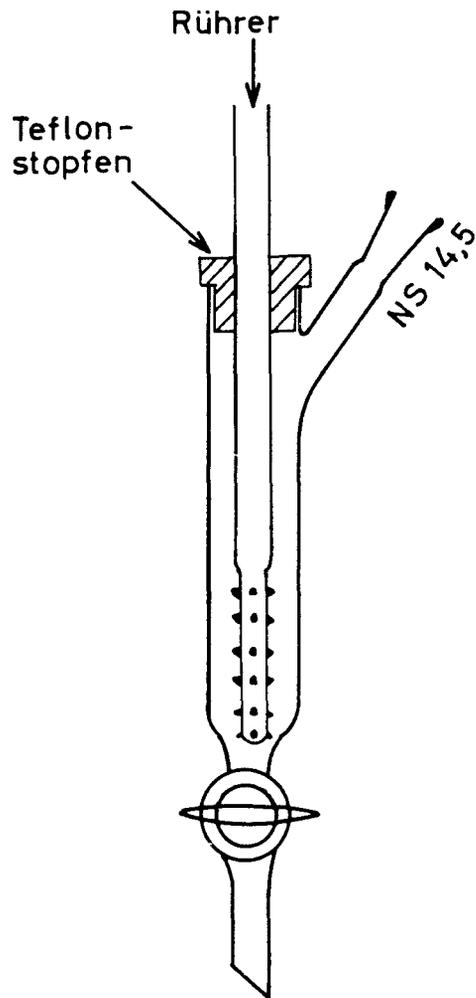


Abbildung 1: Extraktionsgefäß

Tabelle 1

## Dekontaminationsfaktoren und Verteilung von Fremdaktivitäten

Nuklid	zugegeben $\times 10^3$ Ipm	H <sub>2</sub> O-Phase nach Extr. + Waschw. $\times 10^3$ Ipm	Org. Phase nach Reextr. Ipm	HF-Phase (Reextr.) Ipm	Überst. Lsg. der BaZrF <sub>6</sub> -Fällung + Waschwasser Ipm	Hydroxid Fällung Überst. Lsg. Ipm	Zr-tetra- manelat Ipm	Chem. Aus- beute (%)	D F
Sr-90/Y-90 Trägerfrei	0,236	-	-	-	-	-	Nullrate	-	$> 10^4$
Nb-95 Trägerfrei	5,37 5,27	4,53 4,72	24	84550 -	78010 -	- -	852 357	43,2 45,2	$2,7 \cdot 10^2$ $6,7 \cdot 10^2$
Mo-99 mit Träger	4,12 3,85	2,03 2,85	$1,85 \cdot 10^5$ $8,25 \cdot 10^4$	23280 18410	- -	- -	- -	- -	(18) (21)
Ru-106 Trägerfrei	8,29 8,20	- -	- -	- -	- -	- -	Nullrate Nullrate	- -	$> 10^5$ $> 10^5$
Sn-113 mit Träger	4,21 4,15	4,27 4,01	- -	2468 2460	1328 821	483 0	440 592	27,8 36,2	$2,7 \cdot 10^2$ $2,5 \cdot 10^2$
J-131 Trägerfrei	9,59 9,49	5,55 6,29	$3,90 \cdot 10^5$ $3,03 \cdot 10^5$	13540 17448	12558 16323	- -	Nullrate Nullrate	- -	$> 10^5$ $> 10^5$
Cs-137 Trägerfrei	2,20 2,16	- -	- -	- -	- -	- -	Nullrate Nullrate	- -	$> 10^5$ $> 10^5$
Ce-144 Trägerfrei	0,293 0,293	- -	- -	- -	- -	- -	Nullrate Nullrate	- -	$> 10^4$ $> 10^4$
Np-238 mit Träger	2,24 2,32	2,24 2,31	120 0	- -	0 0	105 0	79 162	81,2 86,4	$2,3 \cdot 10^3$ $1,2 \cdot 10^3$

Tabelle 2  
Dekontaminationsfaktoren der Einzelschritte

Verwendetes Nuklid	E x t r a k t i o n		Ba Zr F <sub>6</sub> - Fällung		Zr-tetramandelat-Fällung		Zr-brom-mandelat-Fällung	
	zugegeben x 10 <sup>5</sup> Ipm	D F	zugegeben x 10 <sup>5</sup> Ipm	D F	zugegeben x 10 <sup>5</sup> Ipm	D F	zugegeben x 10 <sup>5</sup> Ipm	D F
Sr-85 mit Träger	5,3	( > 10 <sup>5</sup> )	7,36	5,4	6,23	49	6,23	1,3 x 10 <sup>2</sup>
	5,4	3,0 x 10 <sup>3</sup>	6,48	3,4	6,23	87	6,23	1,9 x 10 <sup>2</sup>
Nb-95 Trägerfrei	0,42	6,8	0,98	27	5,62	5,7	-	-
	0,42	23	0,97	41	5,87	3,1	-	-
Mo-99 mit Mo-Träger	4,11	2,1	11,55	37	1,11	1,0 x 10 <sup>2</sup>	-	-
	3,85	4,0	11,08	20	1,11	0,8 x 10 <sup>2</sup>	-	-
Tc-99m Trägerfrei	17,88	1,2	12,23	6,2 x 10 <sup>2</sup>	3,28	1,1 x 10 <sup>2</sup>	-	-
	18,07	1,4	11,80	4,9 x 10 <sup>2</sup>	3,28	1,2 x 10 <sup>2</sup>	-	-
Ru-106 Trägerfrei	1,96	9,4 x 10 <sup>2</sup>	1,33	37	19,25	9,7	19,25	4,9
	2,02	6,8 x 10 <sup>2</sup>	1,30	28	19,25	13,7	19,25	4,9
Sn-113 mit Träger	4,21	6,1 x 10 <sup>2</sup>	0,99	2,2	0,55	1,1	0,55	1
	4,15	12,5 x 10 <sup>2</sup>	1,02	2,6	0,55	1,3	0,55	1
Sb-124 mit Träger	4,79	1,8 x 10 <sup>3</sup>	7,54	8,2 x 10 <sup>2</sup>	7,32	64	-	-
	4,73	2,9 x 10 <sup>3</sup>	7,51	1,7 x 10 <sup>2</sup>	7,32	5,8	-	-

Verwendetes Nuklid	E x t r a k t i o n		Ba Zr F <sub>6</sub> - Fällung		Zr-tetramandelat-Fällung		Zr-brom-mandelat-Fällung	
	zugegeben x 10 <sup>5</sup> Ipm	D F	zugegeben x 10 <sup>5</sup> Ipm	D F	zugegeben x 10 <sup>5</sup> Ipm	D F	zugegeben x 10 <sup>5</sup> Ipm	D F
Te-Gemisch mit Träger	6,07	1,6 x 10 <sup>3</sup> 2,1 x 10 <sup>3</sup>	7,45	73 98	0,43	1 1,7	0,40	1,6 1,5
J-131 Trägerfrei	9,59	2,0	2,27	1,2 x 10 <sup>2</sup>	4,46	3,5	4,46	1,3
J-131 mit Träger	10,99	3,1 x 10 <sup>2</sup> 2,7 x 10 <sup>2</sup>	8,36	5,3 x 10 <sup>2</sup> 6,9 x 10 <sup>2</sup>	7,44	1,6 x 10 <sup>2</sup> 2,7 x 10 <sup>2</sup>	7,44	1,7 x 10 <sup>2</sup> 1,5 x 10 <sup>2</sup>
Cs-137 Trägerfrei	3,49	> 3 x 10 <sup>5</sup>	3,03	7,3	2,80	> 3 x 10 <sup>5</sup>	-	-
Ba-140 Trägerfrei	0,27	0,6 x 10 <sup>2</sup> 1,3 x 10 <sup>2</sup>	0,34	1 1	0,28	20	-	-
La-140 Trägerfrei	3,19	3,5 x 10 <sup>2</sup> 4,0 x 10 <sup>2</sup>	4,53	1,7 1,7	2,17	23 34	-	-
Ce-144 Trägerfrei	6,81	2,8 x 10 <sup>3</sup> 0,9 x 10 <sup>3</sup>	3,36	1,1 1,0	5,52	2,6	5,52	1,2
Ce-144 mit Träger	6,23	1,9 x 10 <sup>3</sup> 2,4 x 10 <sup>3</sup>	-	-	5,52	2,1	0,22	1,5
Eu-152 sehr wenig Träger	25,6	> 2,5 x 10 <sup>6</sup>	14,89	1	14,75	1,7	-	-
	25,0	> 2,5 x 10 <sup>6</sup>	11,69	1	14,75	1,5	-	-

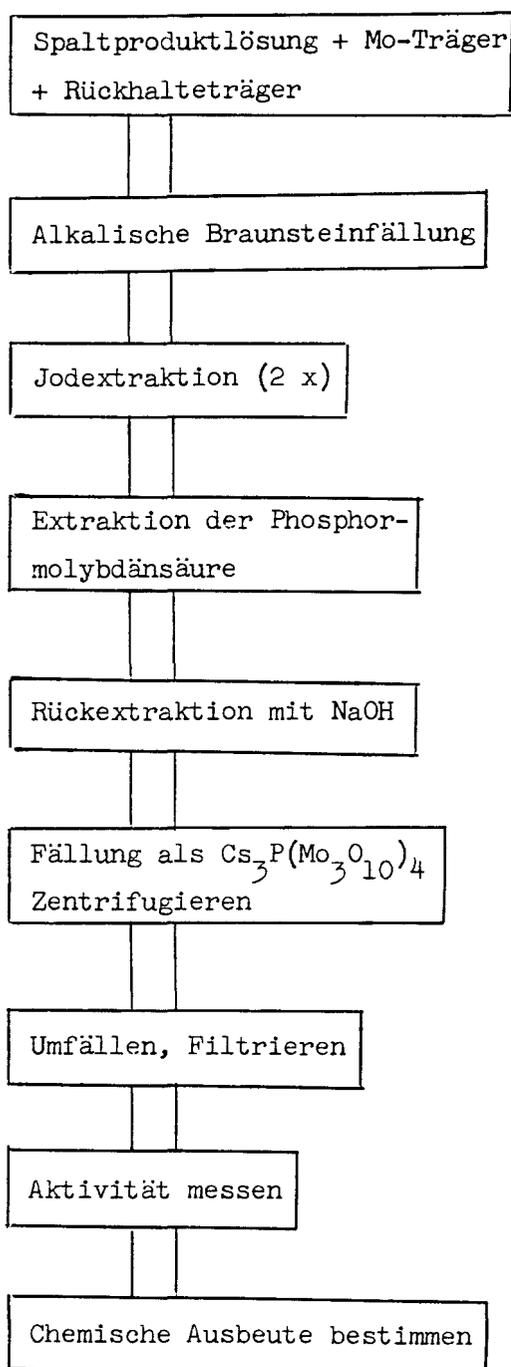
## Abtrennung von Molybdän aus Spaltproduktlösungen

A.I. P r i n z i p

Die Abtrennung des Spaltmolybdäns von den anderen Spaltprodukten und vom Uran (Plutonium) erfolgt im wesentlichen in drei Schritten:

1. Braunsteinfällung in alkalischer Lösung
2. Extraktion des Jods und
3. Extraktion des Molybdäns als Phosphormolybdänsäure.

Zur Messung der  $\beta$ -Aktivität wird das Molybdän als  $\text{Cs}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  gefällt und nach der Messung die chemische Ausbeute durch Fällungstitration bestimmt.

A.II. A n a l y s e n s c h e m a

B.I. A r b e i t s v o r s c h r i f tB e m e r k u n g e n

- |  |  |
|--|--|
| <p>1) In einem Erlenmeyerkolben wird die zu untersuchende Lösung, höchstens 20 ml, mit 20 ml Molybdänträgerlösung vermischt und 1 ml HCl (konz.) sowie 3 Tropfen der Rückhalteträgerlösung zugegeben.</p> <p>2) Man erhitzt die Lösung zum Sieden, fügt 8 ml <math>\text{KMnO}_4</math>-Lösung (0,1m), 5 ml NaOH (4n) sowie 1 g LiOH und hält sie 5 Minuten lang auf dem Sandbad bei <math>95\text{-}100^\circ\text{C}</math>.</p> <p>3) 2 ml Äthanol werden zugesetzt, umgeschwenkt und erneut 5 Minuten lang auf dem Sandbad erhitzt.</p> <p>4) Lösung und Niederschlag werden in ein Zentrifugenglas gegeben und 3-5 Minuten lang zentrifugiert. Anschließend dekantiert man und verwirft den Niederschlag.</p> <p>5) Dem Filtrat setzt man 1 Tropfen KJ-Lösung (0,15m), 4 ml <math>\text{Na}_2\text{HPO}_4</math>-Lösung (0,01m) und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu. Anschließend wird mit <math>\text{HNO}_3</math> (konz.) gerade neutralisiert, 6 Tropfen <math>\text{HNO}_3</math> (konz.) im Überschuß zugegeben und die Lösung in einen Scheidetrichter überführt.</p> | <p>Die zu untersuchende Lösung soll schwach sauer sein.</p> <p>Reihenfolge einhalten. Gelegentlich umschwenken. Die Lösung soll nach diesem Schritt noch Permanganat enthalten, sonst ist mehr <math>\text{KMnO}_4</math>-Lösung zuzugeben.</p> <p>Die Lösung über dem braunen Niederschlag muß danach farblos sein.</p> <p>Wenn sich die Lösung nicht klar abgießen läßt, muß sie über ein doppeltes Blaubandfilter filtriert werden.</p> |
|--|--|

- 6) Etwa 10 mg Hydroxylammoniumchlorid und 0,5 ml  $\text{NaNO}_2$ -Lösung (ges.) werden zugesetzt, umgeschüttelt und mit 25 ml Chloroform das Jod extrahiert. Nach der Phasentrennung läßt man die organische Phase ab und verwirft sie.
- 7) Der wässrigen Phase fügt man 2 Tropfen  $\text{HNO}_3$  (konz.) zu und wiederholt Schritt 6.
- 8) Aus der wässrigen Phase wird das Molybdän nach Zusatz von 0,5 ml  $\text{HNO}_3$  (konz.) mit 25 ml Diäthyläther und 25 ml Methylisobutylketon durch ca. 2-minütiges Schütteln extrahiert.
- 9) Die wässrige Phase wird abgelassen und verworfen. Die organische Phase wäscht man mit 25 ml  $\text{HNO}_3$  (0,5n).
- 10) Zur organischen Phase werden 5 ml  $\text{NaOH}$  (1,5n) gegeben und solange kräftig geschüttelt, bis sie farblos geworden ist. Man läßt 5-10 Minuten lang absitzen und gibt dann die anorganische Phase in ein Zentrifugenglas, in dem sich 3 ml  $\text{CsCl}$ -Lösung (0,1m) befinden. Die organische Phase ist zu verwerfen.
- 11) In dem Zentrifugenglas wird die Lösung schwach erwärmt, mit  $\text{HNO}_3$  (konz.) gerade angesäuert und mit einem Überschuß von 3 Tropfen  $\text{HNO}_3$  (konz.) das gelbe  $\text{Cs}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  gefällt.

Da sich die Molybdän-Heteropolysäure nicht momentan bildet, muß wirklich 2 Minuten lang geschüttelt werden.

- 12) Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und verworfen. In 2 - 4 ml NaOH (4n) löst man den Niederschlag, fügt nochmals 1 ml CsCl-Lösung (0,1m) hinzu und fällt erneut nach Schritt 11 das  $\text{Cs}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  aus.
- 13) Nach Abkühlung wird der Niederschlag über ein Membranfilter abgesaugt. Man läßt 2 Minuten lang Luft durchsaugen, bringt das Filter in einen Exsikkator, evakuiert diesen und läßt 10 Minuten lang über Silikagel stehen.
- 14) Danach wird das Filter wie unter B.II. angegeben montiert und gemessen.
- 15) Nach dem Messen wird das Präparat aufgeschnitten, die Mylarfolie mit NaOH (1,5n) und  $\text{H}_2\text{O}$  dest. über einem Becherglas abgespritzt und verworfen. Man spült das Membranfilter in einem anderen Becherglas mehrfach mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. ab bis fast alles  $\text{Cs}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  vom Filter entfernt ist und überführt die Suspension jeweils in das erste Becherglas. Schließlich werden die Reste mit 2 ml NaOH (1,5n) unter leichtem Erwärmen vom Filter gelöst und die Lösung zur Hauptmenge hinzugefügt. Filter und Becherglas spült man mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. gut nach. Der Molybdängehalt ist wie unter **B.IV.** angegeben durch Fällungstitation zu bestimmen.

Bei Verwendung zu starker NaOH löst sich das Membranfilter auf.

B.II. Montage der Präparate

Auf einem Aluminiumschieber mit markierter Präparateposition wird ein etwa 5 x 5 cm großes Stück doppelklebender Tesafilm aufgeklebt, ein 36 mm Rundfilter auf die Präparateposition gebracht und darauf das Filter mit dem  $\text{Cs}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ -Niederschlag gelegt. Das Ganze wird mit Mylarfolie abgedeckt und 2 mal mit Tesafilm überklebt.

B.III. Messung der  $\beta$ -Aktivität

Gemessen wird die  $\beta$ -Strahlung des Mo-99 mit einem Methandurchflußzähler. Um die weichen Konversionselektronen des Tc-99m weitgehend zu unterdrücken, wird relativ stark abgedeckt (Mylarfolie und Tesafilm  $\sim 17 \text{ mg/cm}^2$ ). Die Korrekturfaktoren für Selbstabsorption in dem in Frage stehenden Bereich bei Verwendung von Hahn'schen Nutschern mit 30 mm Innendurchmesser sind aus Abbildung 1 zu ersehen.

B.IV. Bestimmung der chemischen Ausbeute

Zur alkalischen Lösung des  $\text{Cs}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  wird ein Tropfen Phenolphthaleinlösung gegeben, mit  $\text{HNO}_3$  (konz.) gerade entfärbt, weitere 5 Tropfen  $\text{HNO}_3$  (konz.) zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Man fügt etwa 1 g Hexamethylentetramin zu, läßt aufkochen und prüft mit pH-Papier, ob der pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 liegt - andernfalls setzt man einige Tropfen  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$  zu bis der pH-Wert in dem oben angegebenen Bereich liegt.

Danach werden 8 Tropfen PAR-Lösung und 4 Tropfen der Methylblaulösung hinzugegeben und mit einer  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung (0,01M) in der Hitze bis zum Umschlag des Indikators von grün nach rot titriert. Man erhitzt die Lösung nochmals bis zum

Sieden und titriert, wenn der Indikator beim Erhitzen nach grün zurückgeschlagen ist, erneut bis zum Verschwinden des letzten Grüntones.

Da das Molybdän vorher als  $\text{Cs}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$  vorlag, und das Phosphat mittitriert wird, entspricht 1 ml der  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung (0,01m) 0,830 mg Molybdän.

Dieses Verfahren ist allgemein zur quantitativen Molybdänbestimmung anwendbar, wenn kein Phosphat vorliegt. 1 ml der  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung (0,01m) entspricht dann 0,9595 mg Molybdän.

#### B.V. C h e m i k a l i e n

HCl konz.

$\text{HNO}_3$  konz. und 0,5n

NaOH 4n und 1,5n

$\text{KMnO}_4$ -Lösung 0,1m

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung 0,01m

$\text{NaNO}_2$ -Lösung gesättigt

CsCl-Lösung 0,1m, entspricht 13,3 mg Cs/ml

KJ-Lösung 0,15m

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung 0,01m

Methylenblaulösung 20 mg in 100 ml Äthanol

PAR-Lösung 100 mg 4-(2-Pyridyl-azo)-resorzin Mononatriumsalz in 100 ml Wasser gelöst

Phenolphthaleinlösung 1 g in 100 ml Äthanol

Hexamethylentetramin

LiOH

$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$

Äthanol

Chloroform

Diäthyläther

Methylisobutylketon



C.I. C h e m i s c h e A u s b e u t e

Die chemische Ausbeute liegt zwischen 40 und 80 %.

C.II. Z e i t b e d a r f

In 4 Stunden können 3 Proben aufgearbeitet werden (einschließlich Trocknen, Messen und Titrieren).

An einem Arbeitstag (8 Stunden) können 4 bis 5 Proben einschließlich aller Nebenarbeiten fertiggestellt werden.

C.III. S t ö r u n g e n

Das Verfahren wurde auf salz- salpeter- oder schwefelsaure Lösungen angewandt, die bis zu maximal 1 g Uran pro Probe enthielten.

Ba, Sr, Ca und Pb dürfen nur in kleinen Mengen (weniger als 20 % der Mo-Trägermenge) vorhanden sein.

Radioaktive Phosphorisotope sowie mehr als 200 µg Molybdän dürfen in der Ausgangslösung nicht enthalten sein.

C.IV. R e p r o d u z i e r b a r k e i t

Aus einer bestrahlten Uran-Lösung wurde Spalt-Molybdän in 3 Parallelproben abgetrennt und bestimmt. Die relative Standardabweichung betrug 1,1 %.

C.V. D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n

Um die Wirksamkeit des angegebenen Verfahrens zur Abtrennung einzelner Spaltelemente festzustellen, wurden Dekontaminations-

faktoren mit Hilfe von Radionukliden bestimmt. In Tabelle I sind die Verteilung der Fremdaktivität bei den einzelnen Trennoperationen und die Dekontaminationsfaktoren angegeben.

#### C.VI. R a d i o c h e m i s c h e R e i n h e i t d e r E n d - p r ä p a r a t e

Zur Prüfung der radiochemischen Reinheit der Endpräparate wurde die  $\beta$ -Aktivität eines nach der Arbeitsvorschrift B.I. hergestellten Molybdänpräparates über längere Zeit gemessen. Die Zerfallskurve zeigte erst nach einem Abfall über mehr als 4 Zehnerpotenzen eine geringfügige Abweichung der Halbwertszeit.

#### C.VII. L i t e r a t u r

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| E.M. Scadden,<br>N.E. Ballou         | The Radiochemistry of Molybdenum,<br>NAS-NS 3009    |
| J.W. Arden et al.                    | The Determination of Radiomolybdenum,<br>AERE-AM 88 |
| R. Pürschel, E. Lassner<br>R. Scharf | Z.anal.Chemie <u>163</u> , 104 (1958)               |

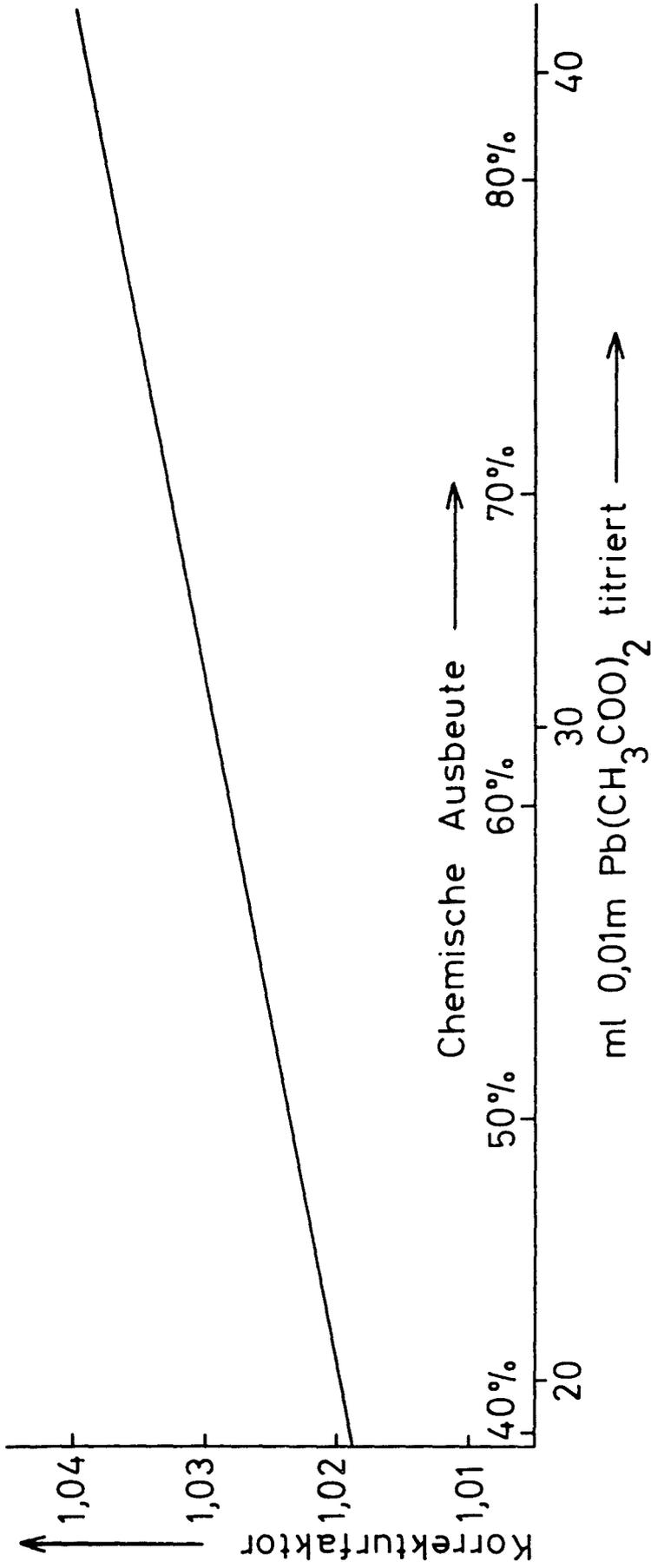


Abbildung 1: Korrekturfaktor für Selbstabsorption

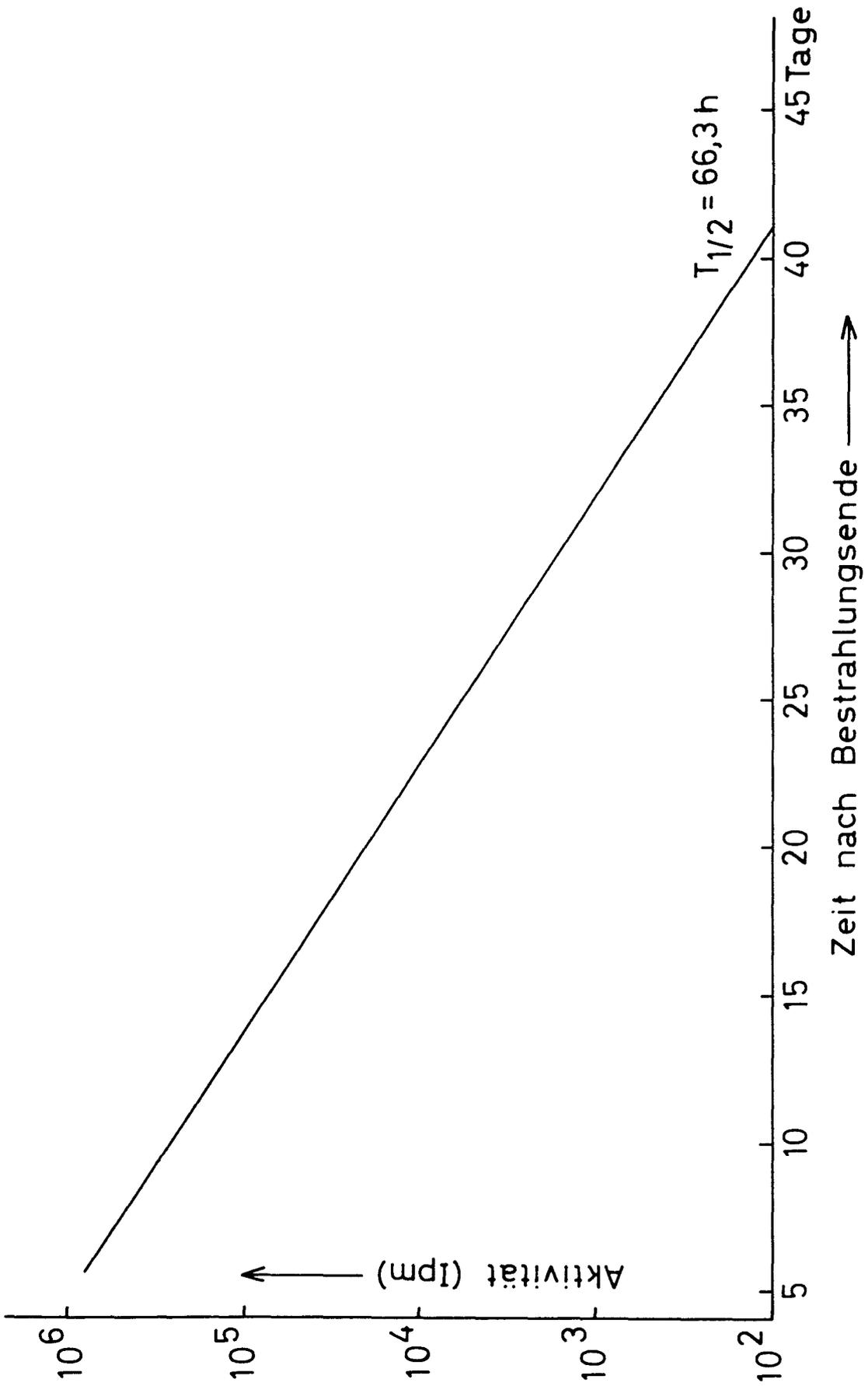


Abbildung 2: Zerfallskurve eines nach Vorschrift ASp 42 1 B.I. hergestellten Mo-99 Präparats

Tabelle 1: Dekontaminationsfaktoren und Verteilung von Fremdaktivitäten

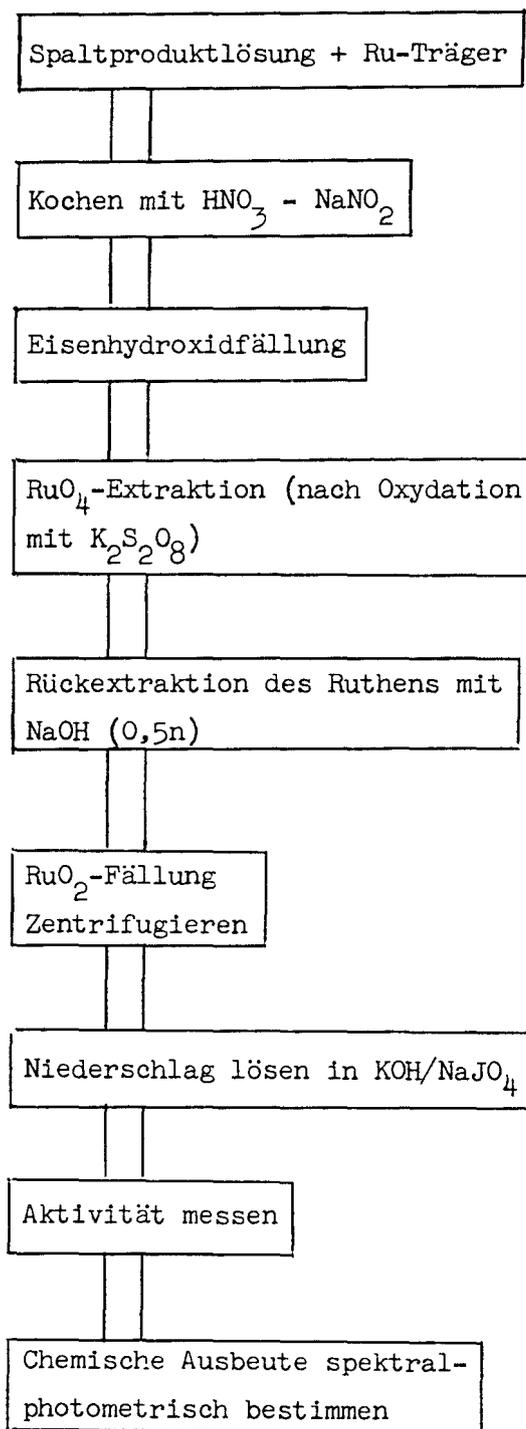
Nuklid	MnO <sub>2</sub> -Fällung Ipm	CCl <sub>4</sub> -H-Extr. Ipm	H <sub>2</sub> O-Phase Ipm	Hexon-Äther Ipm	Filtrat Ipm	Endfg. Ipm	Chem.Ausb. %	DF	Bemerkungen
As-76	251 000	<10	62 600	108	630	280	65	7·10 <sup>2</sup>	Trägerhaltig
Sr/Y-90	7 550 000	43	1 360	80	<10	12	73,5	4·10 <sup>5</sup>	Trägerfrei
Zr/Nb-95	731 000	496	14	16	<10	7	72	7·10 <sup>4</sup>	Trägerfrei
Tc-99m	15 500	<b>258</b>	211 640	352	2 070	32	68	5·10 <sup>3</sup>	Enthielt Mo-99 Spuren.
Ru-106	110 760	182	28	510	24	<5	49	>1·10 <sup>4</sup>	Trägerfrei
Cd-109	558 000	<10	120	<10	<10	<5	47,2	>5·10 <sup>4</sup>	Trägerhaltig
Ag-110m	1 737 000	<10	950	117	<10	<5	75,2	>3·10 <sup>5</sup>	Trägerhaltig
Sn-113	1 043 900	336	1 495 000	96	11 400	13 688	75,5	141	viel Träger
Sb-124	21 600	<10	172	50	<10	<5	78,5	>5·10 <sup>3</sup>	Trägerhaltig
J-131	3 340 000	960 000	2 540	42 000	7 930	609	75,8	6·10 <sup>3</sup>	Trägerfrei
Te-125m	3 500 000	1 750	200	120	88	40	40	3·10 <sup>4</sup>	Trägerhaltig
Cs-137	57 000	<10	1 015 000	<10	<10	20	47,5	3·10 <sup>4</sup>	Trägerfrei
Ba/La-140	1 885 000	<10	21 100	<10	<10	<5	75,2	>1·10 <sup>5</sup>	Trägerfrei
Ce-144	1 815 000	<10	<10	240	48	<5	76,5	>2·10 <sup>5</sup>	Trägerfrei
Th-234	223 000	176	598	235	87	6	50,5	2·10 <sup>4</sup>	Trägerfrei
Np-238	2 100 000	99	47 600	10	<10	<5	74	>3·10 <sup>5</sup>	Trägerhaltig



## Abtrennung von Ruthenium aus Spaltproduktlösungen

A.I. P r i n z i p

Spaltruthen und Ruthenträger werden durch Kochen in salpetersaurer Lösung unter Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  homogen vermischt. Durch eine Eisenhydroxidfällung, eine  $\text{RuO}_4$ -Extraktion und eine  $\text{RuO}_2$ -Fällung trennt man das Ruthen von den übrigen Spaltprodukten und vom Uran (Plutonium) ab. Zur Messung der  $\gamma$ -Aktivität in der Bohrlochsonde wird das  $\text{RuO}_2$  in wenig  $\text{KOH}/\text{NaJO}_4$ -Lösung gelöst und anschließend die chemische Ausbeute spektralphotometrisch bestimmt.

A.II. A n a l y s e n s c h e m a

B.I. ArbeitsvorschriftBemerkungen

- 1) In einen 50 ml-Erlenmeyerkolben werden die zu untersuchende Lösung, 1 ml Zirkonium- und 5 ml Ruthen-trägerlösung gegeben. Die Lösung wird mit  $H_2O$  dest. auf etwa 25 ml verdünnt.
  - 2) Man erhitzt die Lösung zum Sieden, fügt 2 ml  $NaNO_2$ -Lösung (ges.) zu und kocht solange, bis keine Stickoxide mehr entweichen.
  - 3) 1 ml der  $FeCl_3$ -Lösung (0,1m) wird zugesetzt und soviel  $NaOH$  (4n) hinzugefügt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Dann gibt man weitere 3 ml  $NaOH$  (4n) und 1 g  $K_2S_2O_8$  hinzu und erwärmt kurz.
  - 4) Lösung und Niederschlag werden in ein Zentrifugenglas gegeben, 5 Minuten zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen 500 ml-Schütteltrichter überführt.
  - 5) Man gibt zur Lösung 20 ml  $NaJO_4$ -Lösung (0,075m) und soviel  $HNO_3$  (konz.), daß die Lösung gerade sauer ist.
  - 6) Mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wird extrahiert (Extraktionszeit maximal 30 Sekunden), die Phasen getrennt und die wässrige Phase verworfen.
- Dieser Schritt ist erforderlich, um in jedem Fall eine homogene Vermischung von Ruthenträger und Ruthenaktivität zu erreichen.
- Den Niederschlag verworfen. Die überstehende Lösung soll eine orangebraune bzw. gelbbraune Färbung aufweisen.
- Das Ende der  $HNO_3$ -Zugabe ist an der eintretenden Hellgelbfärbung zu erkennen.
- Kräftig schütteln !

- 7) Aus der organischen Phase wird mit 30 ml NaOH (0,5n) rückextrahiert, die Phasen getrennt und die organische Phase verworfen.
- 8) Man erhitzt die wässrige Phase, versetzt sie mit etwa 0,2 ml Äthanol und kocht kurz auf.
- 9) Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert, der Niederschlag in 2 ml  $\text{NaJO}_4$  (0,25m) und 1 ml KOH (2n) gelöst und in ein Reagenzglas überführt.
- 10) Diese Lösung ist in einer Bohrlochsonde zu messen.
- 11) Nach dem Messen gibt man die Lösung in einen 500 ml-Meßkolben, fügt weiteren 8 ml  $\text{NaJO}_4$ -Lösung (0,25m) und 9 ml KOH-Lösung (2n) zu und füllt auf 500 ml mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. auf. Der Ruthengehalt wird wie unter B.III. angegeben spektralphotometrisch bestimmt.
- Die Rückextraktion muß unmittelbar nach der Extraktion durchgeführt werden. Sollte hierbei die organische Phase noch gelb gefärbt sein, so werden etwa 5 Tropfen Chloroform zugesetzt und nochmals geschüttelt.
- Überstehende Lösung verworfen. Beim Auflösen des Niederschlages zuerst  $\text{NaJO}_4$  hinzufügen, Reagenzglas mit Stopfen versehen, da  $\text{RuO}_4$  entweicht.
- Siehe B.II.

## B.II. M e s s u n g   d e r   $\gamma$ - A k t i v i t ä t

Das Reagenzglas mit der zu messenden Lösung (genau 3 ml) wird in eine  $\gamma$ -Szintillationssonde gestellt, die mit einem Einkanalspektrographen verbunden ist. Der Einkanalspektrograph wird so eingestellt, daß nur  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie zwischen 0,45 und 0,55 MeV (Ru-103 Hauptpeak bei 498 keV) gezählt werden.

Es ist auch möglich die  $\beta$ -Strahlung des Ru-103 mit einem Methandurchflußzähler oder einem Geiger-Müller-Zählrohr zu messen.

Ru-106 kann entweder über die charakteristische  $\gamma$ -Strahlung des Rh-106 (0,51 und 0,62 MeV) oder über die harte  $\beta$ -Strahlung des Rh-106 (3,55 MeV) bestimmt werden.

## B.III. B e s t i m m u n g   d e r   c h e m i s c h e n   A u s b e u t e

Von der aufgefüllten Lösung (siehe B.I.11) wird eine 10 mm Kivette gefüllt und die Extinktion bei einer Wellenlänge von 400 und 470 m $\mu$  gemessen.

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration angegeben. Die Werte wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II bei einer Spaltbreite von 0,02 mm gemessen.

B.IV. C h e m i k a l i e n

HNO<sub>3</sub> konz.

NaOH 4n und 0,5n

KOH 2n

NaJO<sub>4</sub>-Lösung 0,075m

NaJO<sub>4</sub>-Lösung 0,25m

NaNO<sub>2</sub>-Lösung gesättigt

FeCl<sub>3</sub>-Lösung 0,1m in HCl 2n, entspricht 5,6 mg Fe/ml

K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Tetrachlorkohlenstoff

Äthanol 96 %

Chloroform 1 % Äthanol enthaltend

Ruthenträgerlösung 0,04m in HCl 2n entspricht 4 mg Ru/ml

B.V. G e r ä t e

Normale Laborausrüstung,

Einkanalimpulshöhenanalysator mit Bohrlochsonde

Spektralphotometer PMQ II mit 10 mm Kivetten

C.I. C h e m i s c h e A u s b e u t e

Die chemische Ausbeute liegt zwischen 30 und 85 %.

C.II. Z e i t b e d a r f

Bei guter Vorbereitung können in 8 Stunden 8 Proben aufgearbeitet werden (einschließlich Messen und Bestimmung der chemischen Ausbeute, ohne Aufwaschen).

An einem Arbeitstag können 4 bis 5 Proben einschließlich aller Nebenarbeiten fertiggestellt werden.

C.III. S t ö r u n g e n

Das Verfahren wurde auf salz- und salpetersaure Spaltproduktlösungen angewandt, Störungen sind dabei nicht beobachtet worden.

C.IV. R e p r o d u z i e r b a r k e i t

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden aus einer Lösung von bestrahltem Uran 9 gleiche Proben entnommen und das Spalt-Ruthen darin bestimmt. Die relative Standardabweichung der Analyseergebnisse betrug  $\sigma = 2,2 \%$ .

C.V. D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n

Mit Hilfe von Radionukliden wurden Dekontaminationsfaktoren für zahlreiche Spaltelemente bestimmt.

In Tabelle 1 **sind** die Verteilung der Fremdaktivität bei den einzelnen Trennschritten und die Dekontaminationsfaktoren angegeben.

C.VI. L i t e r a t u r

E.J. Wyatt und R.R. Rickard  
The Radiochemistry of Ruthenium  
NAS-NS 3029, TID-7015 Methode 221733

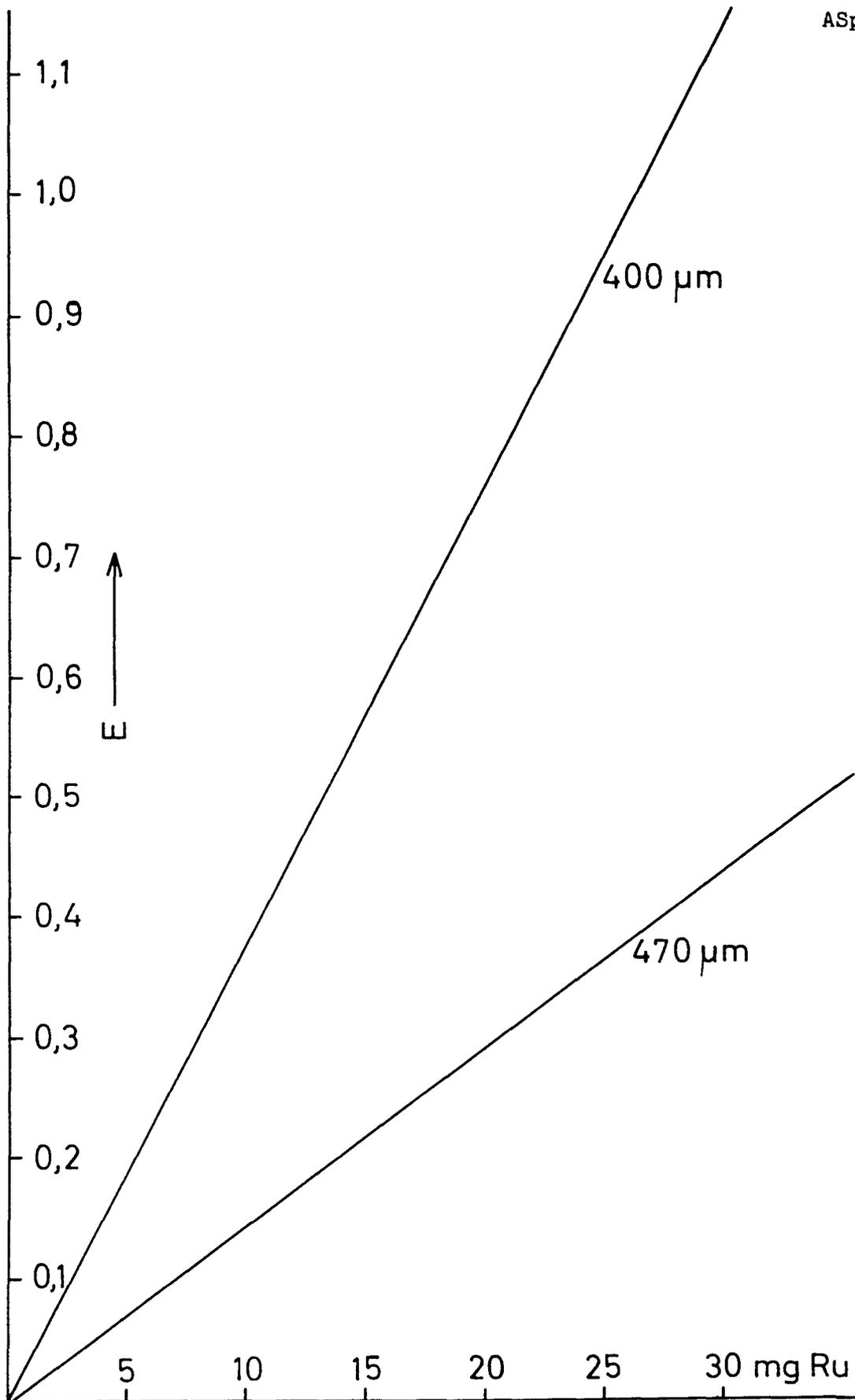


Abbildung 1: Eichkurve für die photometrische Ruthenbestimmung

Dekontaminationsfaktoren und Verteilung von Fremdaktivitäten

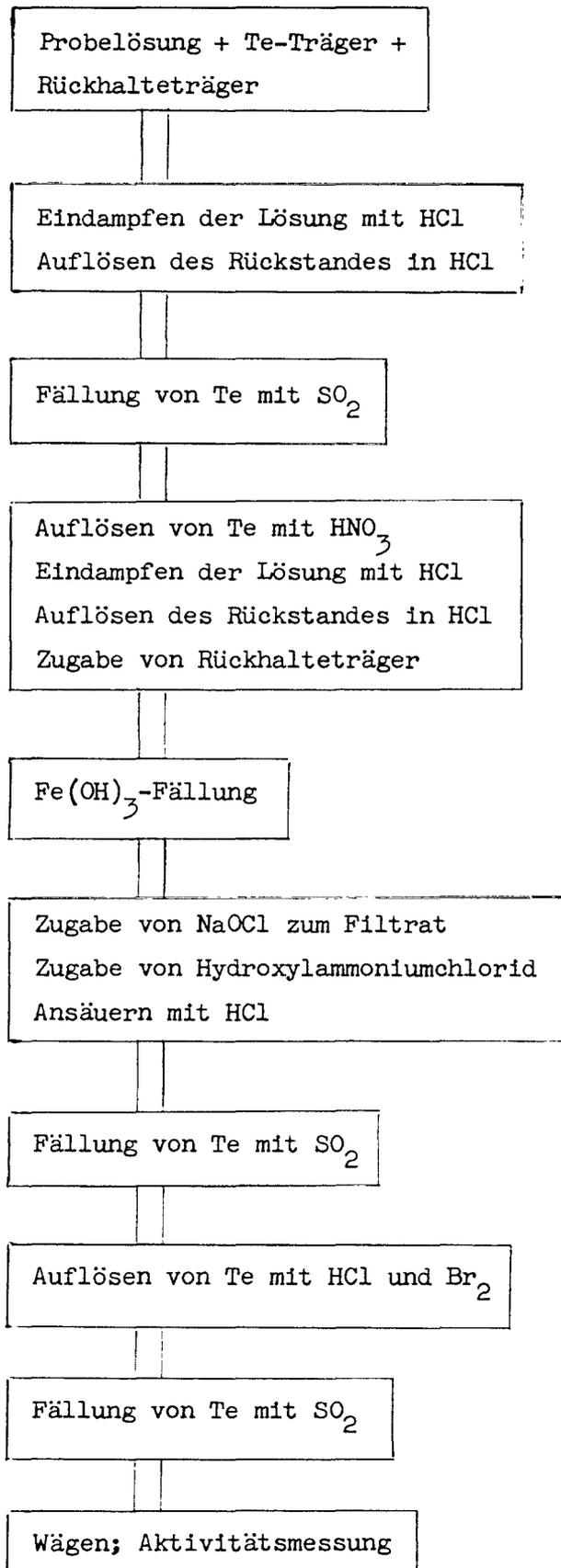
Nuklid	Fe(OH) <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O-Phase		CCl <sub>4</sub> nach		Zentrifugat		Endfällung		Chem. Ausb.	DF
	Fällung Ipm		nach Ext. Ipm		Reextr. Ipm		Ipm		Ipm	%		
As-76	119 308		574 875		245		525		26		60	1,6 · 10 <sup>4</sup>
Zr/Nb-95	660 000		13 012		1 076		715		92		53	4 · 10 <sup>3</sup>
Tc-99 m	1 791 000		22 470 000		1 836		79 200		591		56,5	2 · 10 <sup>4</sup>
Mo-99	1 917 000		29 000 000		1 465		62 616		446		56,5	4 · 10 <sup>4</sup>
Ag-110 m	1 250 000		5 450		550		443		8 950		62,5	90
Cd-109	995 000		4 137		1 088		821		6		52,5	8 · 10 <sup>4</sup>
Sn-113	387 800		1 724 000		666		4 750		102		63	1,3 · 10 <sup>4</sup>
Sb-124	660 000		278 000		—		150		24		59,0	2,3 · 10 <sup>4</sup>
Te-125 m	339 000		1 400 000		—		427		49		50	2 · 10 <sup>4</sup>
J-131	2 155 000		1 085 000		150		1 860		15		50	1 · 10 <sup>5</sup>
Ba-140	546 000		716		311		122		90		49	3 · 10 <sup>3</sup>
Eu-152	806 000		4 086		1 879		1 359		58		47,5	7 · 10 <sup>3</sup>



## Abtrennung von Tellur aus Spaltproduktlösungen

### A.I. P r i n z i p

Tellur wird durch dreifache Fällung als Metall aus Spaltproduktlösungen abgetrennt; die Reduktion erfolgt mit Natriumsulfit in salzsaurer Lösung. Zur Verbesserung der Abtrennung des Tellurs von störenden Nukliden ist eine Eisenhydroxid-Reinigungsfällung und eine Oxydation mit NaOCl zwischen den Fällungen eingeschaltet.

A.II. A n a l y s e n s c h e m a

B.I. A r b e i t s v o r s c h r i f tB e m e r k u n g e n

- 1) Zu der in ein Becherglas (50 ml) überführten Analysenlösung werden 2 ml Tellur-Trägerlösung und je 1 ml der Rückhalteträgerlösungen von Sr, Ru, Ce,  $\text{JO}_3^-$ , Cs, Zr, Ag, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba gegeben.
- 2) Die Lösung wird zur Entfernung von  $\text{HNO}_3$  mit 1 ml HCl (konz.) zur Trockene eingedampft.
- 3) Den Rückstand nimmt man mit 10 ml HCl (6n) **auf**. Nach Auflösen des Rückstandes wird die Lösung mit 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. verdünnt, bis fast zum Sieden erhitzt und Tellur durch Zugabe von 5 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung (ges.) in der Wärme ausgefällt. Durch kurzes Aufkochen erhält man einen gut filtrierbaren Niederschlag, der in einer Hahn'schen Nutsche über ein Membranfilter abfiltriert und zweimal mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. gewaschen wird.
- 4) Filter und Oberteil werden in ein Becherglas (50 ml) überführt und das Tellur mit 2 ml  $\text{HNO}_3$  (konz.) unter gleichzeitigem Abspülen von den Wänden des **Oberteils** gelöst. Filter und Oberteil sind nach dem Auflösen des Tellurs zu entfernen.

Mit Uhrglas abdecken !

Filter und Oberteil mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  dest. abspülen.

5) Die Lösung wird eingedampft und zur weitgehenden Entfernung der  $\text{HNO}_3$  nach Zugabe von 1 ml  $\text{HCl}$  (konz.) abgeraucht.

Der Rückstand darf nicht zu stark getrocknet werden, da er sich sonst nicht mehr löst.

6) Der Rückstand wird mit 2 Tropfen  $\text{HCl}$  (konz.) und 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. gelöst. In die Lösung gibt man je 0,5 ml der Rückhalteträgerlösungen von Ru, Ce, Zr,  $\text{JO}_3^-$ , Sr und 1 ml  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (0,02m). Mit 3 ml  $\text{NaOH}$ -Lösung (3n) wird alkalisch gemacht und nach Zugabe von 2 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (ges.) die Lösung kurz zum Sieden erhitzt.

7) Anschließend stellt man die Lösung zum schnellen Abkühlen in ein Eisbad und saugt nach 5 Minuten über eine Filterpackung ab. Das Becherglas spült man mit 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. nach.

Die Filterpackung besteht aus einer 2 cm hohen festgedrückten Schicht aus Filterflockenmasse auf einem Blaubandfilter.

8) Das Filtrat wird mit 2 ml  $\text{NaOCl}$ -Lösung (10 %ig) versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Ca. 500 mg Hydroxylammoniumchlorid (fest) werden in kleinen Anteilen in die Lösung gegeben, vorsichtig mit 15 ml  $\text{HCl}$  (konz.) angesäuert und das Chlor verkocht.

Die Lösung sprudelt !  
Jod wird dabei ebenfalls entfernt.

9) In die warme Lösung gibt man 5 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung (ges.) zur Fällung des Tellurs. Durch kurzes Aufkochen erhält man einen gut filtrierbaren Niederschlag, der über ein Membran-

filter abgesaugt und zweimal mit 10 ml  $H_2O$  dest. gewaschen wird.

- 10) Das Membranfilter wird in ein 50 ml Becherglas überführt und Tellur mit 5 ml HCl (konz.) und 0,2 ml Brom gelöst. Das Filter wird mit einem Glasstab aus der Lösung entfernt, abgespült und Brom verkocht.

Jod und Ruthen entweichen ebenfalls.

- 11) Die Lösung verdünnt man mit 5 ml  $H_2O$  dest. und fällt mit 5 ml  $Na_2SO_3$ -Lösung (ges.) Tellur aus. Durch kurzes Aufkochen erhält man einen gut filtrierbaren Niederschlag.

- 12) Dieser wird über ein gewogenes Blaubandfilter filtriert und zweimal mit je 10 ml  $H_2O$  dest. gewaschen. Mit 5 ml Äthanol (96 %) spült man das an den Wänden des Oberteils haftende Tellur auf das Filter.

Äthanol verhindert das Hochkriechen des Niederschlags an den Wänden des Oberteils.

- 13) Das Filter mit dem Niederschlag wird 40 Minuten bei  $110^{\circ}C$  getrocknet, anschließend zur Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Wassergehalt des Filters und dem der Luft 30 Minuten in einer etwas geöffneten Petrischale stehen gelassen und dann ausgewogen.

Vergleiche ASp 38 1-6 und KFK 199

- 14) Das Filter wird in bekannter Weise zur Messung der  $\beta$ -Aktivität auf einen Schieber montiert bzw. zur Messung der  $\gamma$ -Aktivität im Bohrlochkristall in ein Glasröhrchen gebracht.

Siehe B.II.

B.II. Aktivitätsmessung

Bei der Kernspaltung entstehen folgende Tellurisotope mit einer Halbwertszeit von mehr als 5 Tagen:

Hauptsächlich Te-129m neben Te-127m und Te-125m. Die Bestimmung der Zerfallsraten der einzelnen Nuklide ist schwierig. Die günstigsten Messbedingungen zur Bestimmung der relativen Aktivität der 3 Tellurisotope zusammen, hängen von der Vorgeschichte der Proben (Spaltelement, Bestrahlungsdauer und Abkühlzeit) ab und müssen im Einzelfall bestimmt werden.

B.III. Chemikalien

HNO<sub>3</sub> konz.

HCl konz. 6n und 3n

FeCl<sub>3</sub>-Lösung 0,02m, entspricht 1,1 mg Fe/ml

NaOH-Lösung 3n

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gesättigt

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gesättigt

NaOCl-Lösung 10 %ig

Brom

Äthanol 96 %

Hydroxylammoniumchlorid fest

Eis

Rückhalteträgerlösungen von Sr, Zr, Mo, Ru, Ag, Cd, Sn, Sb, J, Cs, Ba, Ce (ca. 1 mg Element/ml).

Tellurträgerlösung 1,2508 g TeO<sub>2</sub>p.a. werden in HCl (6n) in der Wärme gelöst und mit HCl (6n) auf 100 ml verdünnt. Die Lösung enthält dann 10 mg Te/ml. Die Titereinstellung erfolgt gravimetrisch nach Ausfällung des Tellurs als Metall. Die Trägerlösung ist über mindestens 6 Wochen titerbeständig.

B.IV. Geräte

Normale Laborausrüstung,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Meßplatz.

C.I. C h e m i s c h e   A u s b e u t e

Die chemische Ausbeute beträgt 50 - 60 %.

C.II. Z e i t b e d a r f

Einschließlich aller Vorbereitungs- und Reinigungsarbeiten können 6 Analysen pro Arbeitstag ausgeführt werden. Die reine Analysenzeit beträgt ca. 5 Stunden.

C.III. R e p r o d u z i e r b a r k e i t

Die Reproduzierbarkeit wurde mit aktiviertem Tellur (Te-121m bis Te-129m) erprobt. Aus 4 Werten ergab sich eine **relative** Standardabweichung von 2,5 % ( $\beta$ -Messung).

C.IV. D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n

Tabelle 1 enthält Dekontaminationsfaktoren für einige Radionuklide. Die Radionuklidlösungen waren **trägerhaltig**. Die  $\gamma$ -Aktivitäten wurden in einer Bohrlochsonde gemessen.

C.V. L i t e r a t u r

L.E. Glendenin      Ref. in "The Radiochemistry of Tellurium",  
NAS-NS 3058, July 1961, Procedure 9, p. 28

H.H. Stamm          Arbeitsbericht vom 1.1.1963, Seite 17, un-  
veröffentlicht.

Tabelle 1: Dekontaminationsfaktoren

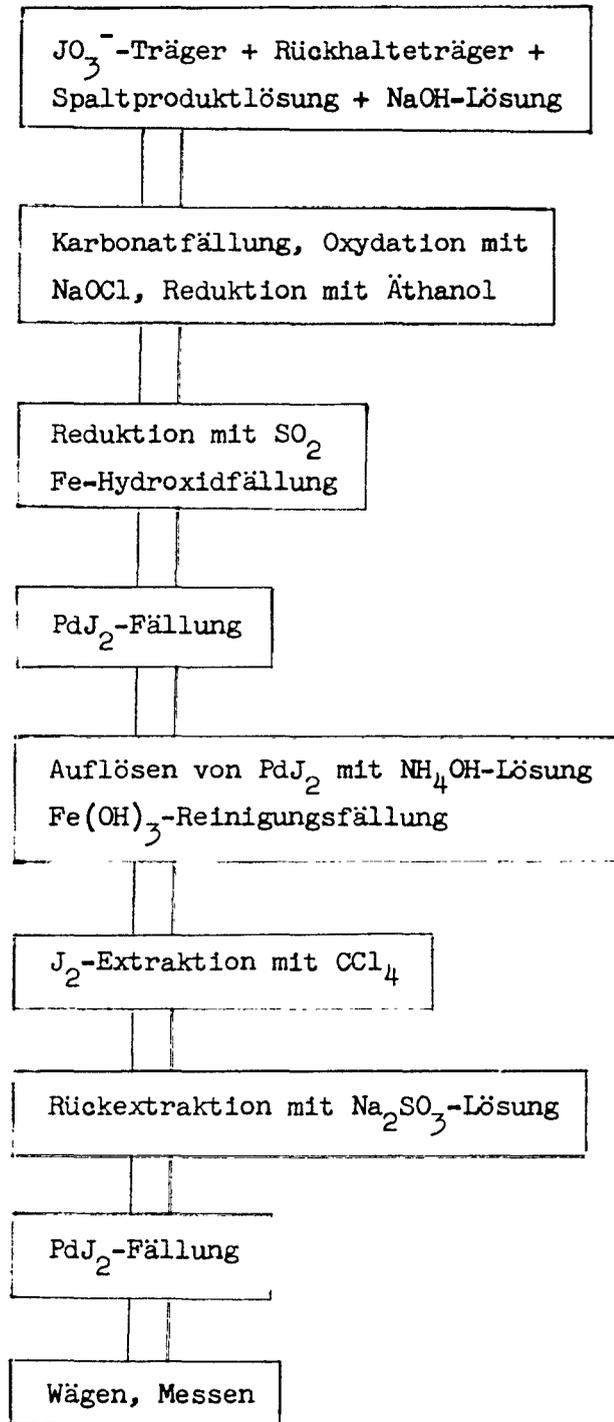
Ausgangslösung 20 mg Te	Anfangsaktivität (Ipm)	Restaktivität im Te-Präparat (Ipm)	DF
Sr-85/89	$1,35 \cdot 10^6$	50	$1,4 \cdot 10^4$
Zr/Nb-95	$5,65 \cdot 10^6$	101	$2,8 \cdot 10^4$
Mo-99	$1,65 \cdot 10^6$	18	$4,6 \cdot 10^4$
Ru/Rh-106	$2,34 \cdot 10^6$	184	$7 \cdot 10^3$
Ag-110m	$8,15 \cdot 10^6$	25	$1,7 \cdot 10^5$
Cd-115m	$4,06 \cdot 10^4$	1	$2 \cdot 10^4$
	$1,49 \cdot 10^6$	10	$8 \cdot 10^3$ !
Sn-113/Sb-125	$4,93 \cdot 10^6$	22	$1,1 \cdot 10^5$
J-131	$1,67 \cdot 10^6$	10	$3,4 \cdot 10^4$
Cs-137	$2,26 \cdot 10^6$	10	$3 \cdot 10^4$
Ba-133	$1,62 \cdot 10^6$	24	$2,1 \cdot 10^4$
Ce-144	$1,6 \cdot 10^6$	27	$1,8 \cdot 10^4$
Np-238	$7,93 \cdot 10^5$	27	$> 10^4$
	$8,06 \cdot 10^5$	26	$> 10^4$



## Abtrennung von Jod aus Spaltproduktlösungen

A.I. Prinzip

Jod wird durch zwei Fällungen als  $\text{PdJ}_2$  und eine  $\text{J}_2$ -Extraktion mit  $\text{CCl}_4$  aus Spaltproduktlösungen abgetrennt. Nach einer Hydroxid-Karbonat-Fällung am Anfang des Trennungsvorganges ist der größte Teil der Fremdaktivitäten beseitigt. Die chemische Ausbeute wird durch Auswaage des  $\text{PdJ}_2$  bestimmt.

A.II. A n a l y s e n s c h e m a

B.I. Arbeitsvorschrift

- 1) 5 ml Jodat-Trägerlösung und je 0,5 ml der Rückhalteträgerlösungen von Strontium, Ruthen und Cäsium werden in ein 50 ml Becherglas gegeben. Nach Zugabe der Analysenlösung wird sofort alkalisch gemacht und 2 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (1m) sowie 2 ml NaOCl-Lösung (10 %ig) zugefügt und die Lösung 5 Minuten lang am Sieden gehalten.
- 2) Anschließend gibt man 2 ml Äthanol (96 %) zur Reduktion des Ruthenats und 5 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung (1m) zu, kocht kurz auf und saugt die Lösung über eine Filterpackung ab.
- 3) Die Lösung wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. auf mindestens 25 ml verdünnt, mit 1-2 ml HCl (konz.) angesäuert und zum Vertreiben des  $\text{SO}_2$  auf einem heizbaren Magnetrührer 10 Minuten lang unter Rühren erhitzt. Mit Jodstärkepapier wird auf Abwesenheit von  $\text{SO}_2$  geprüft.

Bemerkungen

Die Lösung muß nach Erwärmen gelb gefärbt sein, andernfalls muß noch mehr Oxidationsmittel zugefügt werden.

Vorsicht ! In kleinen Anteilen zugeben, spritzt !

Die Filterpackung besteht aus einer 2 cm hohen Schicht aus Filterflocken im Ober- teil einer Hahn'schen Nutsche.

Beim Auftreten von freiem Jod muß weitere  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung (1m) zugefügt werden. Uhrglas auflegen !

Ist noch  $\text{SO}_2$  vorhanden so muß bis zu dessen vollständiger Vertreibung erhitzt werden. Unnötig langes Erhitzen ist zu vermeiden.

- 4) In die heiße Lösung werden 3 ml  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (0,1m) gegeben und sofort mit NaOH-Lösung (3m)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ausgefällt. Der Niederschlag wird über eine Filterpackung filtriert und verworfen.
- 5) Das Filtrat wird mit HCl (konz.) schwach angesäuert und  $\text{PdJ}_2$  durch Zugabe von 2 ml  $\text{PdCl}_2$ -Lösung (0,1m) ausgefällt. Nach 5 Minuten saugt man den Niederschlag über ein Membranfilter ab und wäscht mit 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. nach.
- 6) Das Filter wird in ein Becherglas (50 ml) überführt und der  $\text{PdJ}_2$ -Niederschlag mit 10 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung (konz.) gelöst. Unter Umständen muß etwas erwärmt werden.
- 7) Man fügt zur Lösung 0,5 ml  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (0,1m) zu, kocht kurz auf, filtriert den  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag über ein Membranfilter und verwirft ihn.
- 8) Das Filtrat wird in einem Eisbad abgekühlt und dann langsam unter Umrühren mit 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ca. 8n) angesäuert. Die Lösung darf sich nicht über  $30^\circ\text{C}$  erwärmen.
- 9) Die saure Lösung wird in einen Scheidetrichter (100 ml) gegeben, der 25 ml  $\text{CCl}_4$  und 5 ml  $\text{NaNO}_2$ -Lösung (1m) enthält. Das freigesetzte Jod wird sofort durch kräftiges Schütteln (1/2 - 1 Minute) in die organische Phase extrahiert.

- 10) Nach Trennung der Phase läßt man die organische Phase in einen zweiten Scheidetrichter (100 ml) ab, extrahiert das Jod mit 15 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung (0,1m) zurück und verdünnt mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. auf ca. 30 ml.
- 11) Die wässrige Phase wird in ein Becherglas (100 ml) gegeben und mit 1 ml HCl (konz.) angesäuert. Zum Vertreiben des  $\text{SO}_2$  muß die Lösung 10 Minuten unter ständigem Rühren sieden.
- 12) Aus der heißen Lösung wird durch Zugabe von 2 ml  $\text{PdCl}_2$ -Lösung (0,1m)  $\text{PdJ}_2$  ausgefällt. Zur Koagulation des Niederschlags erwärmt man noch 5 Minuten (ca.  $70^\circ\text{C}$ ).
- 13) Den Niederschlag saugt man über ein gewogenes Blaubandfilter ab und wäscht mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. und 5 ml Äthanol (96 %) nach. Nach 1/2-stündigem Trocknen bei  $110^\circ\text{C}$  wird das Filter in einer etwas geöffneten Petrischale 1/2 Stunde stehen gelassen und dann ausgewogen.
- 14) Anschließend wird das Filter entweder zur  $\beta$ -Aktivitätsmessung auf einen Schieber montiert, oder zur Messung der  $\gamma$ -Strahlung in einem  $\text{NaJ}(\text{Tl})$ -Bohrlochkristall in ein geeignetes Glasrohr gebracht.

Die wässrige Phase der ersten Extraktion wird verworfen.

Die organische Phase wird verworfen.

Uhrglas auflegen !

Vergleiche ASp 38 1-6 und KFK 199.

Umrechnungsfaktor

$$\frac{\text{J}_2}{\text{PdJ}_2} = 0,705$$

Siehe B.II.

## B.II. Aktivitätsmessung

Die J-131 Aktivität ( $t_{1/2} = 8,05\text{d}$ ) soll frühestens 12 Tage nach Bestrahlungsende isoliert werden, wenn Te-131m ( $t_{1/2} = 1,2\text{d}$ ) und J-133 ( $t_{1/2} = 21\text{ h}$ ) weitgehend zerfallen sind. Es ist zu beachten, daß in Spaltproduktgemischen J-132 ( $t_{1/2} = 2,3\text{ h}$ ) ständig aus Te-132 ( $t_{1/2} = 78\text{ h}$ ) nachgebildet wird, so daß bei Bestimmungen der J-131 Aktivität, die innerhalb von 40 Tagen nach Bestrahlungsende erfolgen, zwischen der Herstellung der Präparate und der Messung der Zerfall des J-132 abgewartet werden muß.

Die Messung der  $\beta$ -Aktivität erfolgt gemäß KFK 199 Seite 16. Zur Messung der  $\gamma$ -Aktivität benutzen wir einen Bohrlochszintillationszähler mit Einkanalspektrographen, der so eingestellt war, daß nur  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie zwischen 0,30 und 0,43 MeV gezählt wurden.

## B.III. Chemikalien

$\text{PdCl}_2$ -Lösung 0,1m in 6n HCl

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung 1m

$\text{NaOCl}$ -Lösung 10 ‰

$\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung 0,1m und 1m

$\text{NaNO}_2$ -Lösung 1m

$\text{NaOH}$ -Lösung 3n

HCl konz.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  ca. 8n

Ammoniak-Lösung konz.

$\text{CCl}_4$

$\text{FeCl}_3$ -Lösung 0,1m entspricht 5,6 mg Fe/ml

Jod-Stärkepapier

Eis

Rückhalteträgerlösungen von Ru, Sr, Ba, Cs

ca. 10 mg Element/ml

Jodat-Trägerlösung 6,75 g  $\text{KJO}_3$  werden in einem Meßkolben mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. aufgelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Die Lösung enthält ca. 5,5 mg  $\text{JO}_3^-/\text{ml}$  ( $\Delta$  4 mg J/ml). Die Titereinstellung erfolgt in bekannter Weise durch Titration mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bzw. durch Auswaage als  $\text{PdJ}_2$  nach Reduktion mit  $\text{SO}_2$  (siehe B.I. 11, 12, 13)

#### B.IV. Geräte

Normale Laborausrüstung,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Meßplatz.

### C.I. C h e m i s c h e   A u s b e u t e

Die chemische Ausbeute schwankt zwischen 30 und 70 %.

### C.II. Z e i t b e d a r f

Einschließlich aller Vorbereitungs- und Reinigungsarbeiten können 4 Analysen pro Arbeitstag ausgeführt werden. Die reine Analysenzeit einschließlich Messung beträgt ca. 5 Stunden.

### C.III. R e p r o d u z i e r b a r k e i t

Das Verfahren wurde mit J-131 auf seine Reproduzierbarkeit geprüft. Die relative Standardabweichung betrug 3 - 4 %.

### C.IV. D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n

Tabelle 1 enthält Dekontaminationsfaktoren (DF) für einige Radionuklide. Die Bestimmung der Aktivitäten (Ipm) erfolgte durch Messung der  $\gamma$ -Strahlung im Bohrlochkristall bzw. der  $\beta$ -Strahlung mit einem Methandurchflußzähler. Sämtlichen Radionuklidlösungen wurden Träger zugesetzt; die je Versuch eingesetzten Trägermengen betragen 5 - 10 mg.

### C.V. L i t e r a t u r

- |                      |   |
|----------------------|---|
| H. Ruf, H. Münzel    | Bestimmung der spezifischen Aktivität einiger Radionuklide KFK-Bericht 199 (1964)         |
| G. Jander, K.F. Jahr | Maßanalyse, Sammlung Göschen, Bd. 221/221a, Walter de Gruyter u. Co., Berlin, 1959, S. 96 |

J. Kleinberg, G.A. Cowan    NAS-NS 3005 The Radiochemistry of  
Fluorine, Chlorine, Bromine and  
Iodine.

Tabelle 1: Dekontaminationsfaktoren

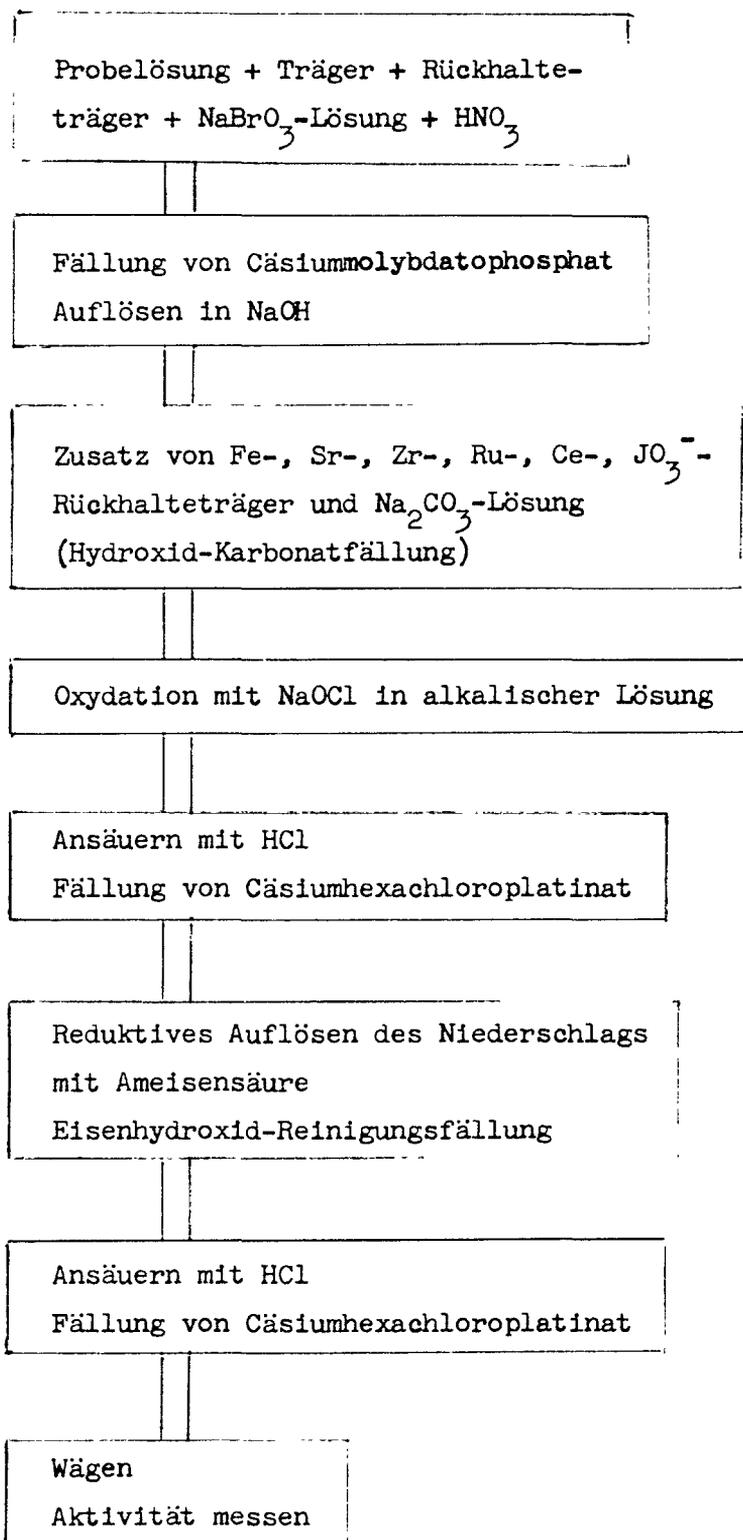
Ausgangslösung + 20 mg J +	Anfang	Aktivität (Ipm)		chem. Ausbeute (%)	D F
		I. PdJ <sub>2</sub> -F.	II. PdJ <sub>2</sub> -F.		
Sr-85/89 Trägerhaltig	8,4·10 <sup>5</sup>	234	12	43,7	3 · 10 <sup>4</sup>
	5,4·10 <sup>5</sup>	-	2	36,2	10 <sup>4</sup>
	β 3,7·10 <sup>5</sup>	1	2	36,2	7 · 10 <sup>4</sup>
Zr/Nb-95	3,4·10 <sup>6</sup>	468	23	74,7	10 <sup>5</sup>
	5 · 10 <sup>5</sup>	353	131	39,6	2 · 10 <sup>3</sup>
Ce-144	3 · 10 <sup>6</sup>	-	18	51,7	8 · 10 <sup>4</sup>
	β 8,8·10 <sup>6</sup>	21	2	44,4	10 <sup>6</sup>
	β 8,8·10 <sup>6</sup>	247	90	63,7	6 · 10 <sup>4</sup>
Ru-106	1,4·10 <sup>6</sup>	460	20	53	4 · 10 <sup>4</sup>
	1,15·10 <sup>6</sup>	-	13	47,2	4 · 10 <sup>4</sup>
	β 2,3·10 <sup>6</sup>	288	3	47,2	4 · 10 <sup>5</sup>
Cs-137	5,6·10 <sup>5</sup>	-	11	52,5	3 · 10 <sup>4</sup>
	5,6·10 <sup>5</sup>	-	17	(50)	2 · 10 <sup>4</sup>
Ag-110m Trägerhaltig	7,2·10 <sup>5</sup>	-	61	(50)	6 · 10 <sup>3</sup>
	5,2·10 <sup>6</sup>	-	10	61	10 <sup>5</sup>
Te-121m/129m Trägerhaltig	5,2·10 <sup>6</sup>	-	30	70	10 <sup>5</sup>
	2,2·10 <sup>6</sup>	-	330	22	10 <sup>3</sup>
Ba-133 Trägerhaltig	1,7·10 <sup>6</sup>	-	10	14,2	10 <sup>5</sup>
	β 5,3·10 <sup>5</sup>	18	20	41,5	10 <sup>4</sup>
Cd-115 Trägerhaltig	β 5,3·10 <sup>5</sup>	64	80	39,4	3 · 10 <sup>3</sup>
	β 3,3·10 <sup>6</sup>	-	42	42,7	4 · 10 <sup>4</sup>
Sn-113/Sb-125 Trägerhaltig	β 1,4·10 <sup>6</sup>	134	31	42,7	2 · 10 <sup>4</sup>
	7,8·10 <sup>5</sup>	124	15	52	2,6·10 <sup>4</sup>
Np-238 Trägerhaltig	7,8·10 <sup>5</sup>	124	11	26	1,8·10 <sup>4</sup>

## Abtrennung von Cäsium aus Spaltproduktlösungen

### A.I. P r i n z i p

Die Abtrennung des Cäsiums aus Spaltproduktlösungen und Reinigung von störenden Radionukliden erfolgt in drei Schritten:

Cäsium wird aus halbkonzentrierter Salpetersäure als Cäsiummolybdatophosphat ausgefällt und der Niederschlag in Natronlauge gelöst. Es schließt sich eine Hydroxid-Karbonat-Fällung in NaOCl-haltiger Lösung an. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat erfolgt eine Cäsiumhexachloroplatinat-IV-Fällung. Eine weitere Reinigung wird durch reduktives Auflösen des Cäsiumhexachloroplatinats mit Ameisensäure und erneuter Abscheidung des Cäsiums als Cäsiumhexachloroplatinat erreicht.

A.II. A n a l y s e n s c h e m a

B.I. ArbeitsvorschriftBemerkungen

- 1) Zu der Probelösung werden 5 ml Cäsium-Trägerlösung, 5 ml Ruthen-Rückhalteträgerlösung, je 1 ml Strontium-, Zirkonium-, Cer- und Jodsäure-Rückhalteträgerlösung sowie 1 ml  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung (1m) gegeben. Man fügt soviel  $\text{HNO}_3$  (konz.) hinzu, daß die Lösung etwa 7n an  $\text{HNO}_3$  ist.
- 2) Die Lösung wird 10 Minuten am Sieden gehalten. Nach Entfernen des Becherglases von der Heizplatte gibt man unter Rühren 10 ml Phosphormolybdänsäure-Lösung (0,02m in  $\text{HNO}_3$  konz.) zu. Wenn der Niederschlag sich zusammengeballt hat, wird er in einer Hahn'schen Nutsche über ein Membranfilter abgesaugt und zweimal mit 10 ml  $\text{HNO}_3$  (halbkonz.) gewaschen.
- 3) Membranfilter und Niederschlag werden in ein Becherglas (50 ml) überführt. Unter gleichzeitigem Abspülen des Oberteils fügt man 5 ml  $\text{NaOH}$ -Lösung (2n) zu und erwärmt bis Filter und Niederschlag gelöst sind.
- 4) In die Lösung werden je 1 ml der Eisen-, Strontium-, Ruthen-, Jodsäure-, 0,1 ml der Cer- und 0,5 ml der Zirkoniumrückhalteträgerlösung sowie 2 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (1m) ge-

Nochmals ca. 1 Minute lang unter Rühren erhitzen. Membranfilter mit einem Papierfilter unterlegen.

Das Membranfilter löst sich rasch auf; die Lösung ist bräunlich gefärbt und trübe. (Hydroxide).

geben, und das Ganze zum Sieden erhitzt bis der Niederschlag zusammenballt. Zur siedenden Lösung gibt man 2 ml NaOCl-Lösung (10 %) und hält sie weitere 2 Minuten lang am Sieden.

5) Die Lösung wird von der Heizplatte genommen und langsam 2 ml Äthanol (96 %) zur Reduktion des Ruthens zugegeben.

6) Man läßt den Niederschlag absitzen (1-2 Minuten) und filtriert in einer Hahn'schen Nutsche über eine Filterpackung.

7) Das Filtrat wird in der Saugflasche mit 5 ml HCl (konz.) vorsichtig angesäuert und dann in ein **Becherglas** (50 ml) überführt (mit wenig  $H_2O$  dest. nachspülen). Man setzt 1 ml  $H_2PtCl_6$ -Lösung (10 %) zu und stellt für 15 Minuten in ein Eisbad.

8) Der Niederschlag wird über ein Blau-bandfilter abgesaugt. Die im Becherglas verbleibenden Kristalle spritzt man mit Äthanol (96 %) aus einer Polyäthylenflasche auf die Nutsche; dabei wird der Niederschlag gleichzeitig gewaschen.

Vorsicht bei der Zugabe, Lösung sprudelt !  
Becherglas mit Uhrglas abdecken !

Die Filterpackung besteht aus einer 2 cm hohen festgedrückten Schicht aus Filterflocken auf einem Papierfilter.

Starkes Sprudeln infolge Karbonatzersetzung !

Sollte die Kristallisation nicht rasch genug einsetzen, hilft man durch Rühren mit einem Glasstab nach.

- 9) Man legt Filter und Niederschlag in ein Becherglas (25 ml), fügt 2 ml Ameisensäure (20 %) zu und reduziert das  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  zum Metall durch sukzessives Zufügen von 4 NaOH-plätzchen.
- 10) Der Lösung wird 0,5 ml  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (0,1m) zugefügt, der Niederschlag über eine Filterpackung in einen Saugfinger abgesaugt und mit 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. nachgewaschen.
- 11) Das Filtrat gibt man in ein Becherglas (50 ml); nach Ansäuern mit 2 ml HCl (konz.) und Zugabe von 1 ml  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung (10 %) wird das Becherglas 15 Minuten im Eisbad stehen gelassen.
- 12) Man filtriert über ein gewogenes Blaubandfilter (siehe 8).
- 13) Filter und Niederschlag werden 1/2 Stunde im Trockenschrank bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Zur Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Wassergehalt des Filters und dem der Luft wird das Filter in einer etwas geöffneten Petrischale stehen gelassen und dann ausgewogen.
- 14) Die Aktivität von Cs-137-Präparaten wird durch Messung der  $\gamma$ -Strahlung oder  $\beta$ -Strahlung bestimmt.  
(Siehe C.V.)

Sollte die Reduktion nicht rasch einsetzen, hilft man durch Erwärmen nach. Die Lösung sprudelt während der Reaktion stark; mit Uhrglas abdecken ! Das Filter bleibt in der Lösung.

Das zugefügte Eisen dient zur Verbesserung der Filtration des feinst verteilten Platins.

Vergleiche KFK 199 Seite 18.

Umrechnungsfaktor

$$\frac{\text{Cs}}{\text{Cs}_2\text{PtCl}_6} = 0,3944$$

B.II. C h e m i k a l i e n

$\text{HNO}_3$  konz. und halbkonz.

HCl konz.

Ameisensäure-Lösung 20 %

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung 10 %

Phosphormolybdänsäure-Lösung 0,02m in  $\text{HNO}_3$  konz.

NaOH-Lösung 2m

$\text{NaBrO}_3$ -Lösung 1m

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung 1m

NaOCl-Lösung 10 %

Natronplättchen

Äthanol 96 %

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung 0,1m in  $\text{HNO}_3$  (0,1n) entspricht 5,6 mg Fe/ml

Rückhalteträgerlösungen 1 mg Ru/ml

je 10 mg/ml Sr, Ce, Zr,  $\text{HfO}_3$ .

Cäsium-Trägerlösung 1,465 g  $\text{CsNO}_3$  werden in  $\text{H}_2\text{O}$  dest. gelöst und auf 250 ml aufgefüllt. Die Lösung enthält dann 4 mg Cs/ml.

Die Titereinstellung erfolgt gravimetrisch durch Ausfällung von  $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6$  (siehe B.I. 11-13). Die Trägerlösung ist über mindestens 6 Wochen titerbeständig.

B.III. G e r ä t e

Normale Laborausrüstung,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Meßplatz.

### C.I. C h e m i s c h e   A u s b e u t e

Die chemische Ausbeute beträgt 40 - 80 %.

### C.II. Z e i t b e d a r f

Einschließlich aller Vorbereitungs- und Reinigungsarbeiten können 4 Analysen pro Arbeitstag ausgeführt werden. Die reine Analysenzeit, einschließlich Messung beträgt ca. 5 Stunden.

### C.III. R e p r o d u z i e r b a r k e i t

Die Reproduzierbarkeit wurde mit Cs-137-Indikator bestimmt. Aus 3 Werten ergab sich eine relative Standardabweichung von ca. 1 %.

### C.IV. D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n

In Tabelle 1 sind Dekontaminationsfaktoren für einige Radionuklide zusammengestellt. Die Radionuklidlösungen enthielten jeweils ca. 10 mg Träger. Die Aufarbeitung erfolgte nach Arbeitsvorschrift B.I. Die Ausgangsaktivitäten und die Aktivitäten in den Endpräparaten wurden in einer Bohrlochsonde gemessen.

### C.V. R a d i o c h e m i s c h e   R e i n h e i t

Je nach Bestrahlungsbedingungen kann Spaltcäsium die Radioisotope Cs-137, Cs-134 und Cs-136 enthalten. Die geeignete Meßtechnik muß von Fall zu Fall ermittelt werden. Abbildung 1 enthält die Korrekturfaktoren für die Selbstabsorption bei der Messung der  $\beta$ -Strahlung reiner Cs-137 Präparate.

C.VI. L i t e r a t u r

- H. Ruf, H. Münzel      Bestimmung der spezifischen Aktivität  
einiger Radionuklide, KFK-199 (1964)
- H.L. Finston,  
M.T. Kinsley      The Radiochemistry of Cesium NAS-NS  
3035.

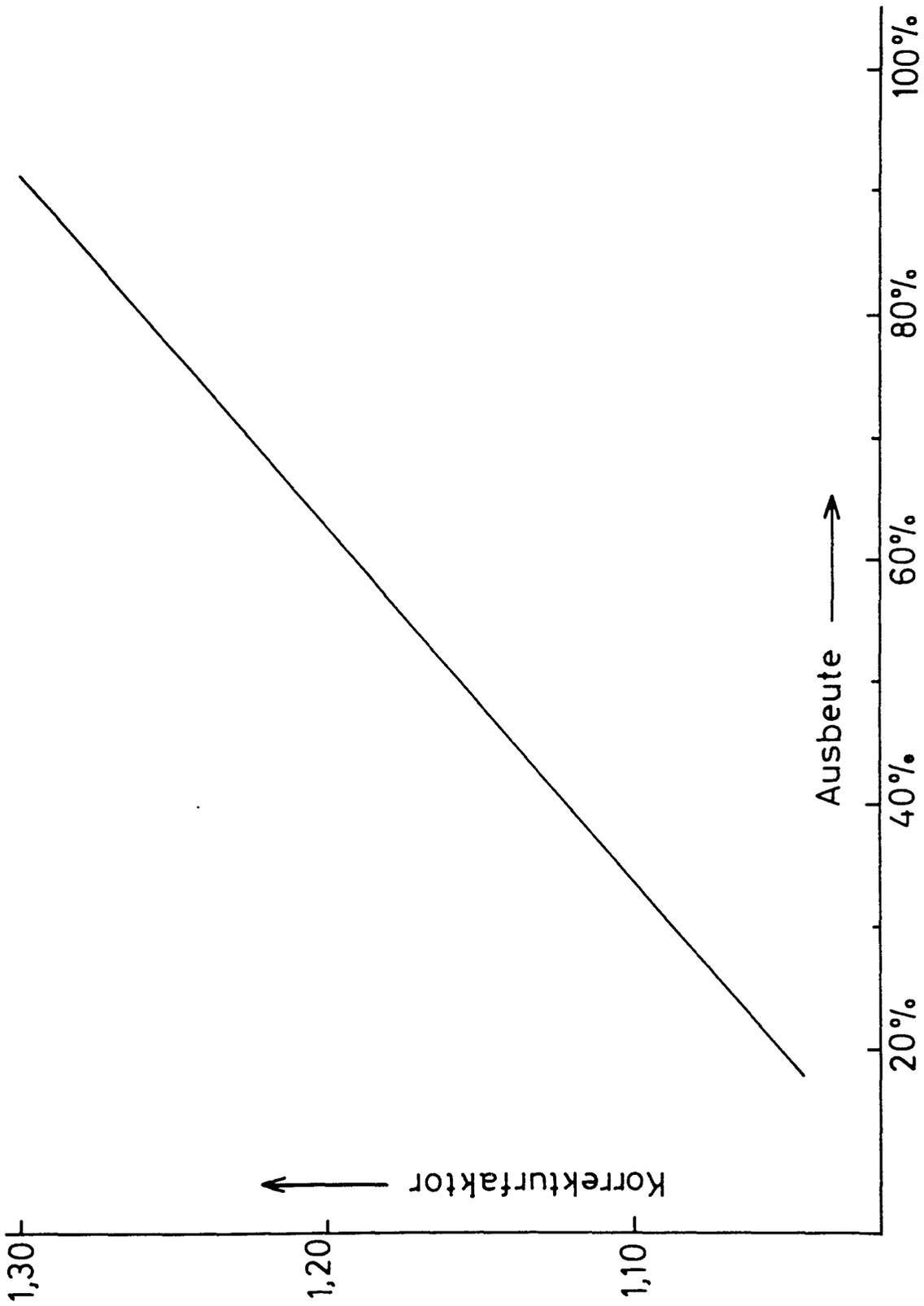


Abbildung 1: Korrekturfaktor für Selbstabsorption (Cs-137). 100 % Ausbeute = 50,65 mg  
 $\text{Cs}_2\text{PtCl}_6 / 2,54 \text{ cm}^2$

Tabelle 1: Dekontaminationsfaktoren

Ausgangslösung 20 mg Cs +	Ausgangsaktivität (Ipm)	Endaktivität im Meßpräparat (Ipm)	D F
J-131	$1,9 \times 10^6$	93	$1,6 \times 10^4$
	$1,72 \times 10^6$	38	$3,6 \times 10^4$
Ru-106	$1,5 \times 10^6$	123	$1 \times 10^4$
	$2,01 \times 10^6$	44	$3,7 \times 10^4$
	$1,87 \times 10^6$	55	$2,7 \times 10^4$
Ce-144	$2,27 \times 10^6$	113	$1,6 \times 10^4$
	$2,33 \times 10^6$	60	$3,1 \times 10^4$
	$2,28 \times 10^7$	54	$3,4 \times 10^5$
	$5,75 \times 10^7$	171	$2,7 \times 10^5$
Zr-95/Nb-95	$2,18 \times 10^6$	45	$3,8 \times 10^4$
Sr-85/89	$1,07 \times 10^6$	50	$1,7 \times 10^4$
	$1,03 \times 10^6$	222	$3,7 \times 10^3$
	$9,2 \times 10^5$	10	$7 \times 10^4$
	$5,9 \times 10^5$	10	$5 \times 10^4$ *
Mo-99	$1,18 \times 10^7$	840	$1 \times 10^4$
Ag-110m	$7,78 \times 10^6$	234	$2,6 \times 10^4$
Sn-113/Sb-125	$6,78 \times 10^6$	636	$8 \times 10^3$
Te-121m/129m	$1,08 \times 10^6$	525	$1,6 \times 10^3$
Cd-115m	$1,59 \times 10^5$	47	$2,7 \times 10^3$
	$1,42 \times 10^6$	17	$6,6 \times 10^4$ *
Ba-133	$3,02 \times 10^6$	680	$3,6 \times 10^3$
Np-238	$1,09 \times 10^6$	3	$2 \times 10^5$
	$1,09 \times 10^6$	2	$2 \times 10^5$

 \* Die Aktivitäten wurden durch Messung der  $\beta^-$ -Strahlung bestimmt

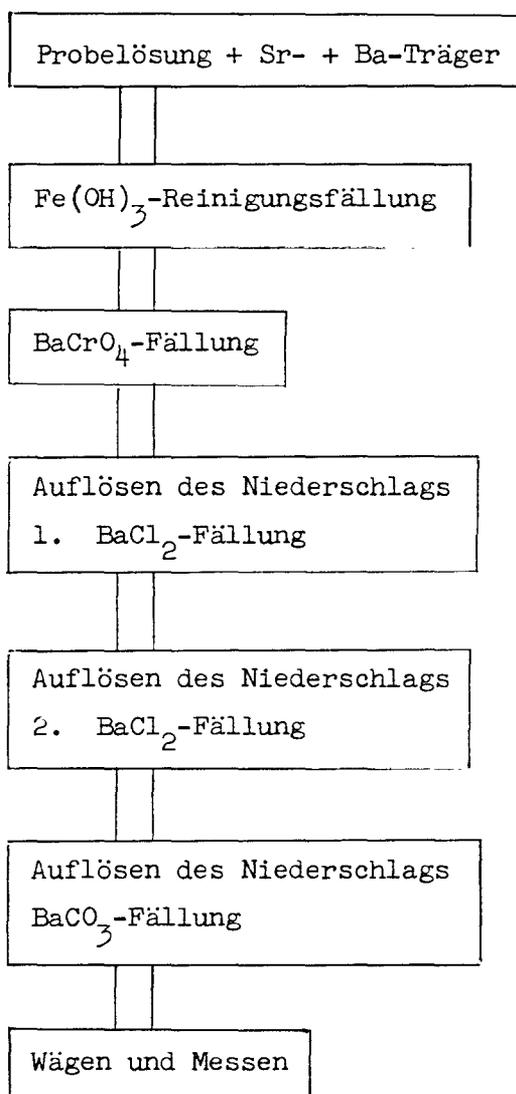
## Abtrennung von Barium aus Spaltproduktlösungen

A.I. P r i n z i p

Durch eine Eisenhydroxid-Reinigungsfällung werden die meisten Spaltprodukte von Strontium und Barium entfernt. Die Trennung der beiden Elemente voneinander erfolgt durch eine  $\text{BaCrO}_4$ -Fällung.

Das Barium wird durch zwei Chloridfällungen gereinigt und als Karbonat gefällt.

Das Strontium kann nach der  $\text{BaCrO}_4$ -Fällung in der Lösung gemäß Vorschrift ASp 38 1 bestimmt werden.

A.II. A n a l y s e n s c h e m a

B.I. Arbeitsvorschrift

- 1) Der schwach salz- oder salpetersauren Probelösung fügt man 5 ml Barium/Strontium-Trägerlösung zu.
- 2) Diese Lösung wird mit H<sub>2</sub>O dest. auf ein Volumen von etwa 15 ml gebracht, 2 ml FeCl<sub>3</sub>-Lösung (0,1m) zugegeben und mit 2 ml karbonatfreier Ammoniaklösung (konz.) unter Rühren in der Kälte gefällt. Nach dem Zentrifugieren (3-5 Minuten) wird die überstehende Lösung vorsichtig in ein neues Zentrifugenglas abdekantiert und der Niederschlag verworfen.
- 3) Der Lösung werden 12 ml Eisessig zugefügt und unter Rühren das Barium tropfenweise mit 2 ml (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung (0,4m) gefällt, unter gelegentlichem Rühren 5 Minuten lang stehengelassen und anschließend 3-5 Minuten lang zentrifugiert. Die überstehende Lösung saugt man in ein neues Zentrifugenglas ab. In ihr kann gemäß Vorschrift ASp 38 1-3 B.I. 4 ff das Strontium bestimmt werden.

Bemerkungen

Die Lösung darf nicht mehr als 10 mMol freie Säure enthalten. Ist sie stärker sauer, so werden die Erdalkalien besser zunächst als Karbonate gefällt, um später eine zu hohe Ammonsalzkonzentration zu vermeiden. Man löst den Niederschlag in wenig HCl (2n) auf und arbeitet nach dem Verkohlen des CO<sub>2</sub> gemäß Schritt 2 weiter.

Das Rühren soll erst beendet werden, wenn der Niederschlag sichtbar wird.

Die Trennung von Niederschlag und Lösung nach dem Zentrifugieren erfolgt allgemein durch vorsichtiges Absaugen der überstehenden Lösung (Abb. 1).

4) Der  $\text{BaCrO}_4$ -Niederschlag wird in 1 ml  $\text{HCl}$  (2n) aufgelöst, mit 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. versetzt und das Barium mit 10 ml Salzsäure-Äther-Reagenz gefällt. Man läßt unter gelegentlichem Umrühren 5 Minuten lang stehen, zentrifugiert dann 3-5 Minuten lang, saugt die überstehende Lösung scharf ab und verwirft sie.

Der Niederschlag wird sehr leicht mitgerissen.

5) Den Niederschlag löst man in 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. auf und fällt erneut das Barium unter Rühren mit 10 ml Salzsäure-Äther-Reagenz. Man läßt unter gelegentlichem Rühren 5 Minuten lang stehen und zentrifugiert dann 3-5 Minuten lang. Die Lösung über dem Niederschlag wird abgesaugt und verworfen.

Der Niederschlag wird sehr leicht mitgerissen.

6) Den Niederschlag löst man in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. auf, filtriert die Lösung in einer Hahn'schen Nutsche über **ein Membranfilter** und spült mit 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. nach. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 1 ml Ammoniaklösung (konz.) fällt man mit 1 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (ges.) tropfenweise das Barium und kocht kurz auf. Nach 5-minütigem Stehen wird 3-5 Minuten lang zentrifugiert, die überstehende Lösung abgesaugt und verworfen. Der Niederschlag wird gemäß B.II. präpariert und montiert.

## B.II. Präparation und Montage des BaCO<sub>3</sub>-Niederschlags

Der in 10 ml Ammoniaklösung (0,01n) aufgeschlämmte Fällungskörper BaCO<sub>3</sub> wird in eine Hahn'sche Nutsche Ø 18 mm, auf der sich ein präpariertes und gewogenes Blaubandfilter Ø 28 mm befindet, überführt. Sobald sich der größte Teil des Niederschlags abgesetzt hat, saugt man die überstehende Lösung langsam ab. Am Schluß wird scharf abgesaugt.

Der Niederschlag wird **folgendermaßen** gewaschen: Man tropft zunächst auf den zwischen Oberteil und Nutsche herausragenden Filterrand ringsum H<sub>2</sub>O dest. und zieht dieses durch Saugen in das Gerät hinein. In der Folge läßt man - ohne zu saugen - aus einer Tropfflasche H<sub>2</sub>O dest. vorsichtig vom oberen Rand des Oberteils ringsum auf den Filterkuchen rinnen, bis der ganze Niederschlag bedeckt ist. Dann erst saugt man ab und wiederholt den Vorgang 2 - 3 mal. Hierauf wird mit 5 ml Äthanol (96 %) in der gleichen Weise gewaschen. Schließlich wird das Oberteil unter kräftigem Saugen vorsichtig abgenommen. Dann unterbricht man das Saugen und tropft vorsichtig 5 Tropfen Äther auf, so daß Filter und Niederschlag vollständig benetzt sind. Nun wird wieder scharf abgesaugt, das Filter abgenommen und in einer etwas geöffneten Petrischale in einen Exsikkator gestellt, der 2 Minuten lang evakuiert wird. Durch Öffnen des Hahns wird kurz belüftet und erneut 5 Minuten lang evakuiert. Schließlich läßt man das Filter an einem staubgeschützten Platz 10 Minuten an der Luft stehen und wägt dann zurück.

Auswaage: 
$$\frac{\text{Ba}}{\text{BaCO}_3} = 0,696$$

Vor Gebrauch werden die Blaubandfilter in der gleichen Weise und mit den gleichen Lösungen präpariert und gewogen.

Die gewogenen Präparate werden in der Mitte eines Präparateträgers aus 2 mm starkem Aluminiumblech, dessen eine Seite mit einem doppelseitig klebenden Tesafilm überzogen ist, aufgeklebt und mit einer Mylarfolie (0,9 mg/cm<sup>2</sup>) abgedeckt.

### B.III. M e s s u n g d e r $\beta$ - A k t i v i t ä t

Die  $\beta$ -Aktivität der Präparate wird mit einem Methandurchflußzähler gemessen.

Vor der Abtrennung sollte der Zerfall des Ba-139 ( $t_{1/2} = 1,4$  h) abgewartet werden. Die Messung muß spätestens eine Stunde nach der Bariumchlorid-Fällung II durchgeführt werden (Nachwachsen von La-140  $t_{1/2} = 40,2$  h). Das Präparat wird in der obersten Position der Zählkammer ohne Absorber gemessen.

Ba-140 kann auch im Gleichgewicht mit La-140 gemessen werden (ca. 7 - 8 Halbwertszeiten nach der Abtrennung). Der Anteil des Bariums an der Zerfallsrate des Präparates beträgt dann 46,5 %.

Sollen die Gehalte an Spaltbarium in mehreren Proben nur miteinander verglichen werden, dann kann man auch einige Stunden später messen, wenn man für alle Proben die Zeit zwischen Fällung und Messung konstant hält.

Mißt man unter den oben angeführten immer konstant gehaltenen Bedingungen, liegt ferner die gemessene Impulsrate unter  $10^5$  Ipm und will man nur verschiedene Präparate eines Radionuklids miteinander vergleichen, so ist lediglich die unterschiedliche Selbstabsorption zu berücksichtigen. Die Korrekturfaktoren für die Selbstabsorption sind aus Abbildung 2 ersichtlich.

### B.IV. C h e m i k a l i e n

HCl 2n

Salzsäure-Äther-Reagenz: 4 Vol. HCl konz. und 1 Vol. Diäthyläther

FeCl<sub>3</sub>-Lösung 0,1m in HCl 0,1n, entspricht 5,6 mg Fe/ml

Ammoniaklösung karbonatfrei konz. und 0,01n

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gesättigt

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung 0,4m

Äthanol 96 %

Diäthyläther

Eisessig

Barium/Strontium-Trägerlösung:

40 ml  $\text{BaCl}_2$ -Lösung 0,1m und 40 ml  $\text{SrCl}_2$ -Lösung 0,1m  
werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dies entspricht  
einer Konzentration von 5,4 mg Ba/ml und 3,50 mg Sr/ml.

B.V. Geräte

Normale Laborausrüstung,  $\beta$ -Meßplatz.

C.I. C h e m i s c h e   A u s b e u t e

Die chemische Ausbeute liegt, sofern keine störenden Stoffe zugegeben sind, zwischen 60 und 70 %.

C.II. Z e i t b e d a r f

An einem Arbeitstag (8 Stunden) können 2 Proben (Strontium und Barium) einschließlich aller Nebenarbeiten aufgearbeitet werden. 4 Proben können an einem Arbeitstag aufgearbeitet, gewogen und gemessen werden. Zur Reinigung der Geräte sind aber noch weitere 2 - 3 Stunden erforderlich.

C.III. S t ö r u n g e n

Die Spaltproduktlösung soll schwach salz- oder salpetersauer sein. Sulfate, Phosphate, Fluoride, Oxalate, ferner alle Stoffe, die mit den Erdalkalien Fällungen ergeben, sowie mehr als 100 µg Barium stören. Die Molybdänmenge darf 10 mg nicht überschreiten. Organische Komplexbildner müssen abwesend sein.

C.IV. R e p r o d u z i e r b a r k e i t

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden einer Spaltproduktlösung vier gleiche Proben entnommen und aufgearbeitet. Es ergab sich eine relative Standardabweichung von 4,2 %.

C.V. D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n

Siehe Tabelle 1-5.

Die in den Tabellen angegebenen Dekontaminationsfaktoren wurden mit Hilfe von zugesetzten Radionukliden bestimmt.

C.VI. L i t e r a t u r

- D.N. Sunderman                    The Development and Evaluation of Radio-  
chemical Separation Procedures for Barium,  
Calcium, Strontium, Silver and Indium  
AECU - 3159, S. 33 - 92 (1956)
- D.N. Sunderman                    The Radiochemistry of Barium, Calcium  
C.W. Townley                    and Strontium NAS-NS 3010, S. 66 - 72,  
75 - 77, 100 - 103 (1960)
- H. Ruf                                Bestimmung der spezifischen Aktivität  
H. Münzel                    einiger Radionuklide KFK 199, S. 5 -7,  
11 (1964)
- H. Ruf                                Arbeitsbericht Nr. 8 März 1964  
nicht veröffentlicht

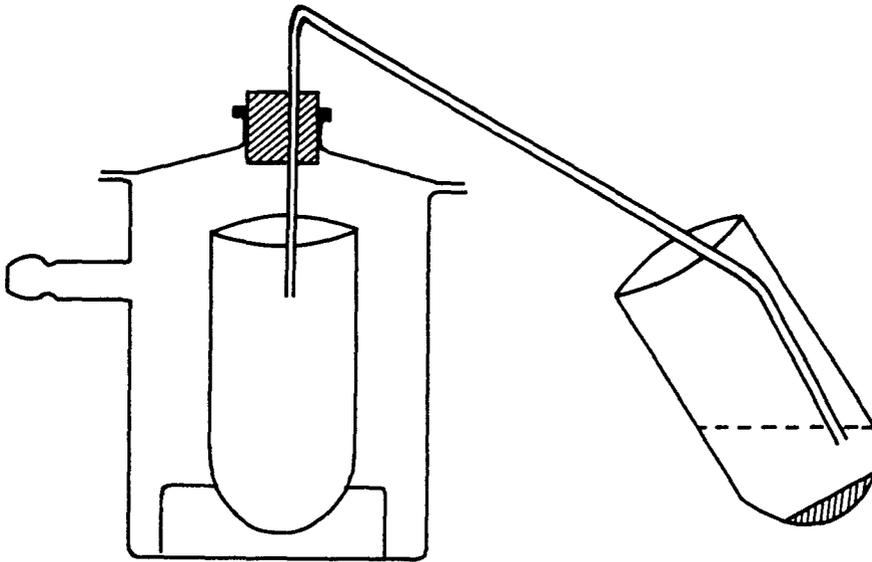


Abbildung 1: Saugheber

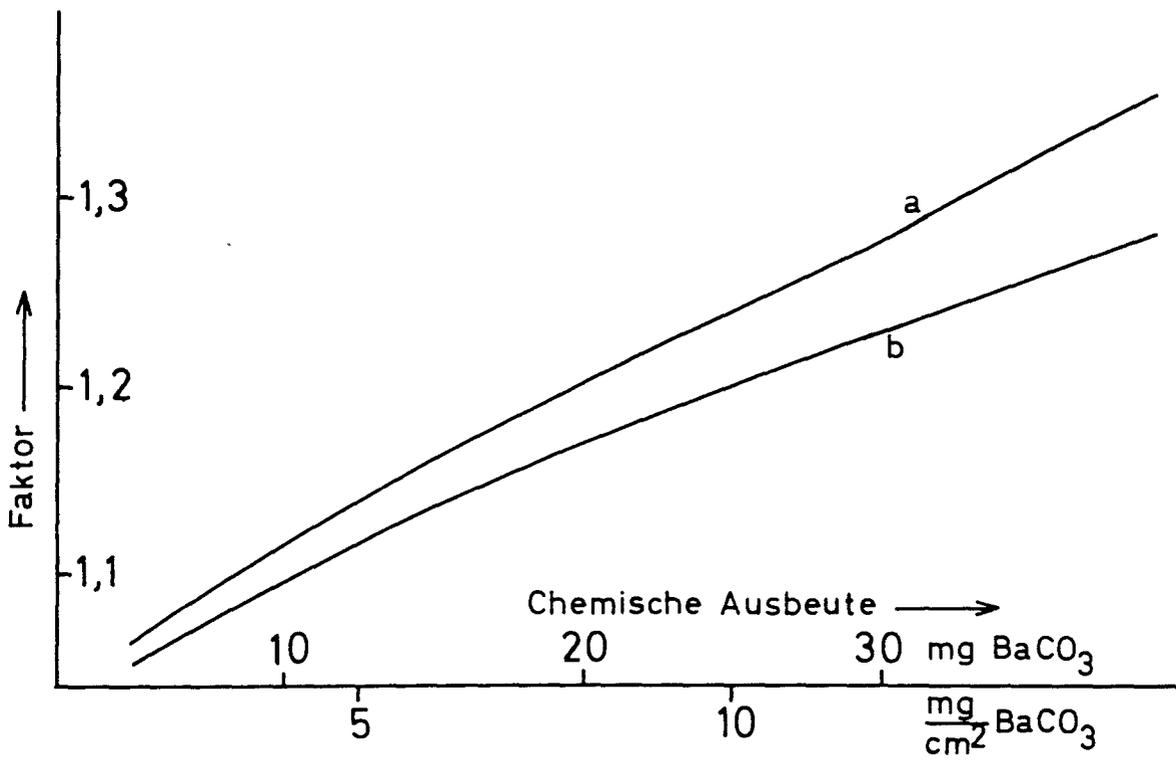


Abbildung 2: Selbstabsorptionskorrekturfaktor (BaCO<sub>3</sub>) für

- a) Ba-140 Lanthanfrei
- b) Ba-140 im Gleichgewicht mit La-140

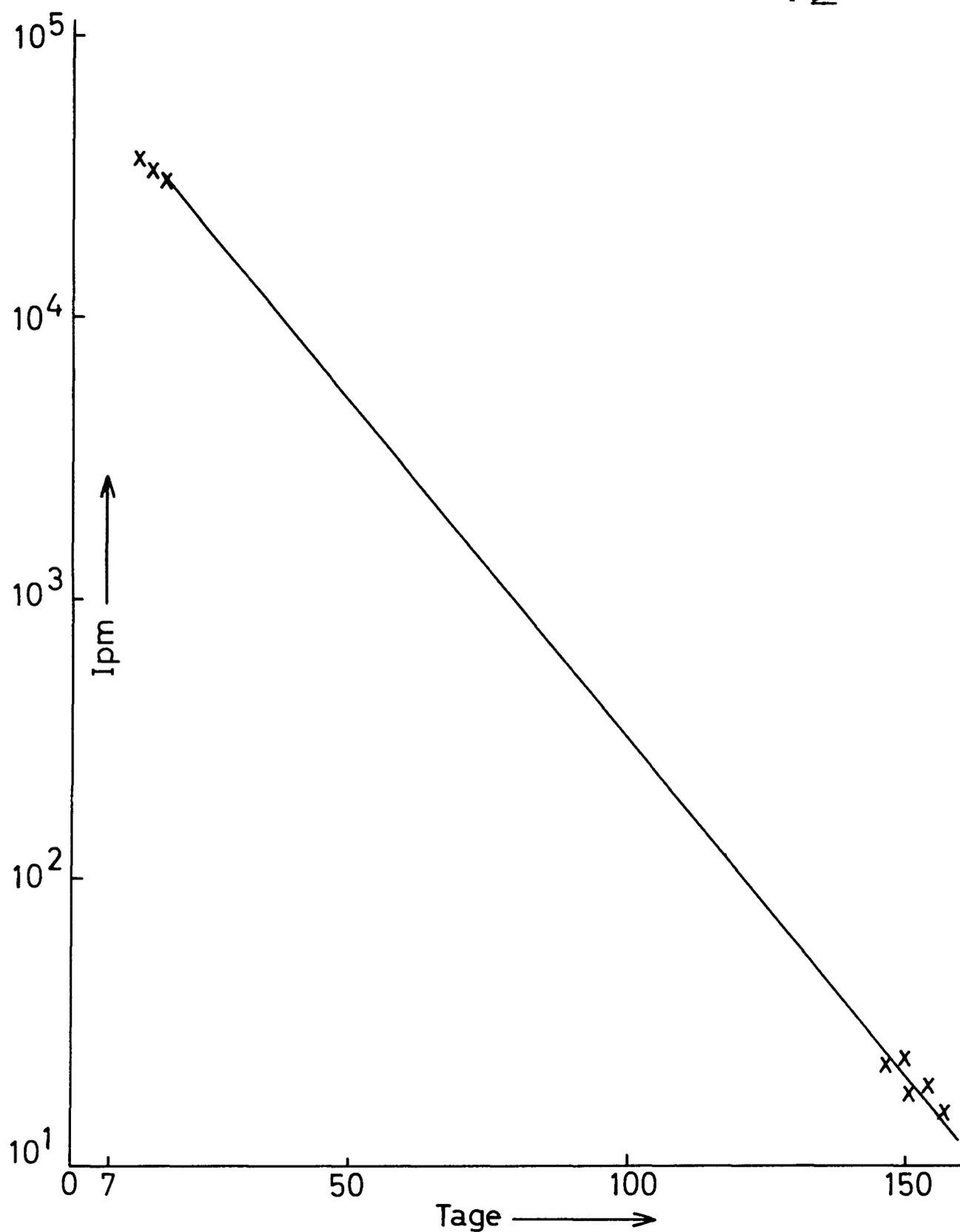


Abbildung 3: Zerfallskurve eines nach Vorschrift ASp 56 1 B.I. hergestellten Ba-140 Präparats.

$t = 0$  : Zeitpunkt der Bestrahlung

$t = 7 \text{ d}$  : Zeitpunkt der Aufarbeitung

Tabelle 1: Gesamtdesaminationsfaktoren und Verteilung von Fremdaktivitäten

Nuklid	Eisenhydroxid-fällung I (Ipm)	Chromat-fällung (Ipm) Überst.Lsg.	Chlorid-fällung I (Ipm) Überst.Lsg.	Chlorid-fällung II (Ipm) Überst.Lsg.	Karbonatfällung (Ipm)		Chemische Ausbeute %	Dekontaminationsfaktoren
					Lösung	Ndschl.		
Sn-113 (Sn IV)	258 000	-	1 280	122	60	18	73,9	$1,1 \cdot 10^4$
	249 000	-	1 225	145	0	12	55,6	$1,5 \cdot 10^4$
Sb-124	1 090 000	-	8 100	368	3	4	70,3	$2,0 \cdot 10^5$
	1 100 000	-	7 200	312	39	7	65,8	$1,1 \cdot 10^5$
Th-234 Trägerfrei	170 000	-	934	12	0	4	65,3	$2,9 \cdot 10^4$
	166 000	-	344	0	0	4	77,0	$3,4 \cdot 10^4$
As-76	1 130 000	-	748	56	150	87	72,6	$9,5 \cdot 10^4$
	1 130 000	-	576	16	150	17	75,0	$5,1 \cdot 10^4$
Np-238	447 000	-	137	15	0	$0 \pm 4$	57,2	$\geq 1,0 \cdot 10^5$
Sr-85/89	249 000	2 520 000	18 500	1 720	100	100	79,6	$2,4 \cdot 10^4$
	247 000	2 470 000	18 300	2 010	187	187	80,0	$1,2 \cdot 10^4$

Tabelle 2: Gesamtdetekontaminationsfaktoren und Verteilung von Fremdaktivitäten

Nuklid	Eisenhydroxid-fällung I (Ipm)	Chromat-fällung (Ipm)	Chromat-fällung Überst.Lsg. (Ipm)	Chlorid-fällung I (Ipm)	Chlorid-fällung II (Ipm)	Karbonatfällung (Ipm)		Chemische Ausbeute %	Dekontaminationsfaktoren
						Lösung	Nderschl.		
Ce-144 Trägerfrei	2 290 000	-	5 100	232	0	0	0 + 6	72,4	$\geq 3,0 \cdot 10^5$
	2 310 000	-	5 230	138	0	14 ± 6		70,6	$1,2 \cdot 10^5$
Pm-147 Trägerfrei	Gesamtaktivität:		3 310 000 Ipm		-	37		87	$8,0 \cdot 10^4$
			3 910 000 Ipm		-	8		71	$3,5 \cdot 10^5$
Zr/Nb-95 Trägerfrei	4 800 000	-	10 100	261	27	13		77	$2,6 \cdot 10^4$
	4 800 000	-	21 000	780	307	143		71,2	$2,2 \cdot 10^4$
Te-121m	248 000	-	540	42	0	11		33,8	$8,5 \cdot 10^3$
	254 000	-	364	54	0	17		35,7	$1,4 \cdot 10^4$
Mo-99	1 580 000	-	364 000	8 420	238	0 ± 6		68,6	$\geq 5,5 \cdot 10^5$
	1 590 000	-	412 000	9 340	404	0 ± 6		73,2	$\geq 5,5 \cdot 10^5$
Cs-137	723 000	-	42 600	1 550	218	7		77,5	$8,5 \cdot 10^5$
	395 000	-	39 700	1 990	130	7		77,2	$8,0 \cdot 10^5$
Ru-106 Trägerfrei	213 000	-	31 400	800	40	0 ± 4		49,2	$\geq 8,0 \cdot 10^4$
	206 000	-	34 200	880	3	3 ± 4		60,5	$1,5 \cdot 10^4$

Tabelle 3: Dekontaminationsfaktoren der Einzelschritte

Nuklid	D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n						Theoretischer Gesamtdenkonta- minationsfaktor
	Eisenhydroxid- fällung I	Chromatfällung	Chloridfällung I	Chloridfällung II	Karbonatfällung		
Zr-95 Trägerfrei	2,5 x 10 <sup>2</sup> 4,8 x 10 <sup>2</sup>	1,3 x 10 <sup>0</sup> 1,3 x 10 <sup>0</sup>	2,0 x 10 <sup>1</sup> 2,7 x 10 <sup>1</sup>	4,9 x 10 <sup>0</sup> 8,3 x 10 <sup>0</sup>	- -	- -	> 3,2 x 10 <sup>4</sup> > 14,0 x 10 <sup>4</sup>
Zr-95 mit Träger	7,2 x 10 <sup>2</sup> 17,2 x 10 <sup>2</sup>	4,4 x 10 <sup>1</sup> 5,9 x 10 <sup>1</sup>	1,2 x 10 <sup>1</sup> 3,5 x 10 <sup>1</sup>	- -	- -	- -	> 3,8 x 10 <sup>5</sup> > 35,6 x 10 <sup>5</sup>
<b>Nb-95</b> Trägerfrei	1,9 x 10 <sup>2</sup> 3,9 x 10 <sup>2</sup>	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	3,0 x 10 <sup>1</sup> 3,4 x 10 <sup>1</sup>	2,5 x 10 <sup>1</sup> 2,8 x 10 <sup>1</sup>	- -	- -	> 1,6 x 10 <sup>5</sup> > 3,7 x 10 <sup>5</sup>
J-131 Trägerfrei	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	2,6 x 10 <sup>2</sup> 3,0 x 10 <sup>2</sup>	4,0 x 10 <sup>1</sup> 4,0 x 10 <sup>1</sup>	1,0 x 10 <sup>1</sup> 2,0 x 10 <sup>1</sup>	2,8 x 10 <sup>1</sup> 4,1 x 10 <sup>1</sup>	2,6 x 10 <sup>6</sup> 7,7 x 10 <sup>6</sup>	
J-131 mit Träger	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	4,1 x 10 <sup>2</sup> 5,0 x 10 <sup>2</sup>	3,3 x 10 <sup>1</sup> 3,9 x 10 <sup>1</sup>	4,5 x 10 <sup>0</sup> 6,1 x 10 <sup>0</sup>	5,6 x 10 <sup>1</sup> 6,0 x 10 <sup>1</sup>	3,1 x 10 <sup>6</sup> 6,4 x 10 <sup>6</sup>	
Te-132 Trägerfrei	8,6 x 10 <sup>1</sup> 9,1 x 10 <sup>1</sup>	2,1 x 10 <sup>0</sup> 4,4 x 10 <sup>0</sup>	1,8 x 10 <sup>1</sup> 1,9 x 10 <sup>1</sup>	2,1 x 10 <sup>1</sup> 2,3 x 10 <sup>1</sup>	4,4 x 10 <sup>0</sup> 5,1 x 10 <sup>0</sup>	3,0 x 10 <sup>5</sup> 8,9 x 10 <sup>5</sup>	
Te-132 mit Träger	2,8 x 10 <sup>1</sup> 3,4 x 10 <sup>1</sup>	8,1 x 10 <sup>0</sup> 8,3 x 10 <sup>0</sup>	3,5 x 10 <sup>1</sup> 3,9 x 10 <sup>1</sup>	7,4 x 10 <sup>1</sup> 8,0 x 10 <sup>1</sup>	7,2 x 10 <sup>0</sup> 8,9 x 10 <sup>0</sup>	4,2 x 10 <sup>6</sup> 7,8 x 10 <sup>6</sup>	
Ru-106 Trägerfrei	6,2 x 10 <sup>0</sup> 6,3 x 10 <sup>0</sup>	1,8 x 10 <sup>0</sup> 1,9 x 10 <sup>0</sup>	3,5 x 10 <sup>1</sup> 5,0 x 10 <sup>1</sup>	3,1 x 10 <sup>1</sup> 3,3 x 10 <sup>1</sup>	1,1 x 10 <sup>1</sup> 2,3 x 10 <sup>1</sup>	1,3 x 10 <sup>6</sup> 4,5 x 10 <sup>6</sup>	

Tabelle 4: Dekontaminationsfaktoren der Einzelschritte

Nuklid	D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n					Theoretischer Gesamtdekonta- minationsfaktor
	Eisenhydroxid- fällung I	Chromatfällung	Chloridfällung I	Chloridfällung II	Karbonatfällung	
Sb-125 Trägerfrei	8,1 x 10 <sup>1</sup> 9,7 x 10 <sup>1</sup>	2,1 x 10 <sup>0</sup> 2,2 x 10 <sup>0</sup>	1,5 x 10 <sup>1</sup> 1,7 x 10 <sup>1</sup>	2,2 x 10 <sup>1</sup> 2,4 x 10 <sup>1</sup>	2,4 x 10 <sup>1</sup> 2,7 x 10 <sup>1</sup>	1,3 x 10 <sup>6</sup> 2,4 x 10 <sup>6</sup>
Cs-137 Trägerfrei	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	2,3 x 10 <sup>2</sup> 2,4 x 10 <sup>2</sup>	2,5 x 10 <sup>1</sup> 3,0 x 10 <sup>1</sup>	2,1 x 10 <sup>1</sup> 3,7 x 10 <sup>1</sup>	8,2 x 10 <sup>2</sup> > 8,2 x 10 <sup>2</sup>	8,9 x 10 <sup>7</sup> > 19,7 x 10 <sup>7</sup>
Cs-137 mit Träger	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	2,4 x 10 <sup>2</sup> 2,6 x 10 <sup>2</sup>	3,1 x 10 <sup>1</sup> 3,4 x 10 <sup>1</sup>	2,9 x 10 <sup>1</sup> 3,2 x 10 <sup>1</sup>	2,2 x 10 <sup>2</sup> > 2,2 x 10 <sup>2</sup>	4,3 x 10 <sup>8</sup> > 5,6 x 10 <sup>8</sup>
Tc- 99m Trägerfrei	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	2,4 x 10 <sup>2</sup> 2,9 x 10 <sup>2</sup>	2,9 x 10 <sup>1</sup> 3,6 x 10 <sup>1</sup>	3,1 x 10 <sup>1</sup> 3,9 x 10 <sup>1</sup>	5,3 x 10 <sup>2</sup> 5,3 x 10 <sup>2</sup>	1,0 x 10 <sup>8</sup> 1,9 x 10 <sup>8</sup>
Mo-99 Trägerfrei	1,8 x 10 <sup>0</sup> 2,0 x 10 <sup>0</sup>	5,8 x 10 <sup>0</sup> 7,2 x 10 <sup>0</sup>	3,1 x 10 <sup>1</sup> 3,8 x 10 <sup>1</sup>	- -	1,7 x 10 <sup>2</sup> 1,9 x 10 <sup>2</sup>	> 5,5 x 10 <sup>4</sup> > 10,4 x 10 <sup>4</sup>
Mo-99 mit Träger	1,7 x 10 <sup>0</sup> 1,7 x 10 <sup>0</sup>	4,3 x 10 <sup>0</sup> 3,9 x 10 <sup>0</sup>	4,4 x 10 <sup>1</sup> 4,1 x 10 <sup>1</sup>	- -	- -	- -
Y-91 Trägerfrei	1,7 x 10 <sup>2</sup> 3,3 x 10 <sup>2</sup>	8,7 x 10 <sup>1</sup> 8,7 x 10 <sup>1</sup>	3,6 x 10 <sup>1</sup> 3,8 x 10 <sup>1</sup>	1,3 x 10 <sup>1</sup> 5,6 x 10 <sup>1</sup>	0,9 x 10 <sup>0</sup> 0,9 x 10 <sup>0</sup>	6,2 x 10 <sup>6</sup> 54,8 x 10 <sup>6</sup>
Y-91 mit Träger	2,7 x 10 <sup>2</sup> 4,8 x 10 <sup>2</sup>	1,0 x 10 <sup>2</sup> 1,1 x 10 <sup>2</sup>	3,6 x 10 <sup>1</sup> 4,8 x 10 <sup>1</sup>	3,5 x 10 <sup>1</sup> 4,8 x 10 <sup>1</sup>	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	3,4 x 10 <sup>7</sup> 13,4 x 10 <sup>7</sup>

Tabelle 5: Chemische Ausbeute und Dekontaminationsfaktoren der Einzelschritte für Barium

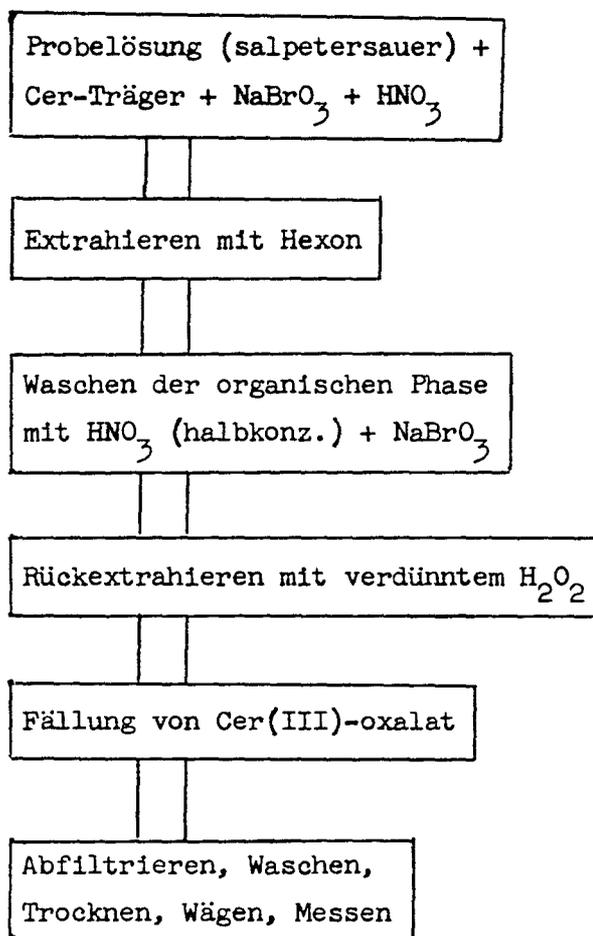
Nuklid	D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n					Theoretischer Gesamtdekonta- minationsfaktor
	Eisenhydroxid- fällung I	Chromatfällung	Chloridfällung I	Chloridfällung II	Karbonatfällung	
La-140 Trägerfrei	6,6 x 10 <sup>2</sup> 7,9 x 10 <sup>2</sup>	1,8 x 10 <sup>0</sup> 1,9 x 10 <sup>0</sup>	1,8 x 10 <sup>1</sup> 2,1 x 10 <sup>1</sup>	2,7 x 10 <sup>1</sup> 2,9 x 10 <sup>1</sup>	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	6,3 x 10 <sup>5</sup> 10,1 x 10 <sup>5</sup>
La-140 mit Träger	5,5 x 10 <sup>2</sup> 8,6 x 10 <sup>2</sup>	2,1 x 10 <sup>0</sup> 2,1 x 10 <sup>0</sup>	2,0 x 10 <sup>1</sup> 2,0 x 10 <sup>1</sup>	2,4 x 10 <sup>1</sup> 2,6 x 10 <sup>1</sup>	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	6,1 x 10 <sup>5</sup> 9,6 x 10 <sup>5</sup>
Ce-144 Trägerfrei	2,5 x 10 <sup>2</sup> 2,7 x 10 <sup>2</sup>	1,8 x 10 <sup>0</sup> 1,8 x 10 <sup>0</sup>	2,8 x 10 <sup>1</sup> 3,2 x 10 <sup>1</sup>	2,4 x 10 <sup>1</sup> 3,5 x 10 <sup>1</sup>	1,2 x 10 <sup>0</sup> 1,2 x 10 <sup>0</sup>	4,4 x 10 <sup>5</sup> 6,7 x 10 <sup>5</sup>
Ce-144 mit Träger	2,3 x 10 <sup>2</sup> 3,9 x 10 <sup>2</sup>	1,6 x 10 <sup>0</sup> 1,6 x 10 <sup>0</sup>	3,0 x 10 <sup>1</sup> 3,0 x 10 <sup>1</sup>	3,4 x 10 <sup>1</sup> 3,4 x 10 <sup>1</sup>	1,1 x 10 <sup>0</sup> 1,1 x 10 <sup>0</sup>	4,1 x 10 <sup>5</sup> 7,0 x 10 <sup>5</sup>
Sn-113 mit Träger	6,2 x 10 <sup>1</sup> 7,9 x 10 <sup>1</sup>	- -	- -	- -	- -	>6,2 x 10 <sup>1</sup> >7,9 x 10 <sup>1</sup>
Sr-85 mit Träger	1,0 x 10 <sup>0</sup> 1,0 x 10 <sup>0</sup>	7,7 x 10 <sup>1</sup> 9,0 x 10 <sup>1</sup>	1,1 x 10 <sup>1</sup> 1,4 x 10 <sup>1</sup>	2,4 x 10 <sup>1</sup> 3,2 x 10 <sup>1</sup>	- -	2,0 x 10 <sup>4</sup> 4,0 x 10 <sup>4</sup>
Chem. Aus- beute (%)	86,2 ± 0,5	95,1 ± 0,1	95,5 ± 1	89,6 ± 2,6	99,3 ± 0,3	-

## Abtrennung von Cer aus Spaltproduktlösungen

A.I. P r i n z i p

Cer(III) wird mit  $\text{NaBrO}_3$  in halbkonzentrierter Salpetersäure zu Cer(IV) oxydiert und anschließend aus stark salpetersaurer Lösung mit Methylisobutylketon (Hexon) extrahiert. Mit verdünnter wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung wird es danach reduziert und rückextrahiert.

Die anschließende Oxalatfällung dient nicht nur zur Herstellung eines wägbaren Meßpräparates, sondern gibt in einigen Fällen eine zusätzliche Dekontamination.

A.II. A n a l y s e n s c h e m a

B.I. Arbeitsvorschrift

- 1) In einen 100 ml Scheidetrichter gibt man 1 ml der Probelösung, 2 ml Cer-Trägerlösung, 2 ml  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung (2m), 10 ml  $\text{HNO}_3$  (konz.) und 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest.
- 2) 50 ml Hexon werden in einem anderen Scheidetrichter mit 50 ml  $\text{HNO}_3$  (halbkonz.) und 3 ml  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung (2m) geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Lösung abgelassen und verworfen.
- 3) Man gibt die Hexonphase zur Probelösung in den ersten Scheidetrichter und schüttelt eine Minute. Gleich nach der Phasentrennung wird die wässrige Lösung abgelassen und verworfen.
- 4) Die organische Phase wird mit 10 ml  $\text{HNO}_3$  (halbkonz.) und einigen Tropfen  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung (2m) geschüttelt. Man läßt die wässrige Lösung ab und verwirft sie.

Bemerkungen

Die Lösung ist dann 7-8 molar an  $\text{HNO}_3$ . In diesem Bereich wurden die höchsten  $K_D$ -Werte für Cer(IV) gefunden. Die Oxydation des Cer(III) zu Cer(IV) verläuft bei den angegebenen Konzentrationen ( $\text{HNO}_3 + \text{NaBrO}_3$ ) schon bei Raumtemperatur rasch.

Die organische Phase wird dadurch mit der wässrigen Lösung ins Gleichgewicht gesetzt. Beim Zusammengeben tritt kurzzeitig eine Rotfärbung auf.

- 5) Man wiederholt Schritt 4 und extrahiert danach das Cer mit 5 ml  $H_2O$  dest. und 3 Tropfen  $H_2O_2$ -Lösung (30 %) aus der Hexonphase zurück. Die organische Phase wird nach dem Ablassen der wässrigen Lösung verworfen.
- 6) Man verdünnt die wässrige Phase mit 10 ml  $H_2O$  dest. erhitzt sie zum Sieden und fällt mit 15 ml Oxalsäure (ges.) Cer(III)-oxalat. Zur vollständigen Abscheidung des Cer(III)-oxalats wird das Becherglas 30 min. in ein Eisbad gestellt.
- 7) Der Niederschlag wird in einer Hahn'schen Nutsche über ein gewogenes Blaubandfilter abgesaugt und nacheinander mit 5 ml  $H_2O$  dest., 5 ml Äthanol (96 %) und 5 Tropfen Diäthyläther gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag bringt man in einen Vakuumexsikkator, evakuiert 2 min. lang, belüftet vorsichtig und evakuiert nochmals 5 min. lang. Das so getrocknete Präparat wird 5 min. in einer etwas geöffneten Petrischale stehen gelassen und dann gewogen.
- 8) Man montiert das Präparat wie unter B.II. angegeben und mißt nach B.III. die harte  $\beta$ -Strahlung des Pr-144.

Beachte B.VI. Explosionsgefahr !

Eine langsame Abscheidung des Cer(III)-oxalats, z.B. bei Raumtemperatur (2-4 Stunden oder besser über Nacht), führt zu leichter filtrierbaren Niederschlägen.

Vergleiche ASp 38 1-6 und KFK 199.

Umrechnungsfaktor

$$\frac{Ce}{Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O} = 0,386$$

## B.II. Montage der Präparate

Auf einen Aluminiumschieber (ca. 2 mm stark) mit markierter Präparateposition wird ein etwa 4 x 5 cm großes Stück doppelt-klebenden Tesafilms aufgeklebt, das Filterpapier auf die Präparateposition gebracht und mit einer spitzen Pinzette festgedrückt. Anschließend wird mit Mylarfolie ( $0,9 \text{ mg/cm}^2$ ) abgedeckt. (Die elektrostatische Aufladung der Mylarfolie läßt sich durch Bestreichen mit Anstiatikumlösung beseitigen.)

## B.III. Messung der $\beta$ -Aktivität

Durch eine Abdeckung mit  $200 \text{ mg Al/cm}^2$  wird die  $\beta$ -Strahlung der Cer-Isotope Ce-144 und Ce-141 vollständig absorbiert (maximale Reichweite der 580 KeV- $\beta$ -Strahlung des Ce-141), während nur 44,5 % der 2,98 MeV- $\beta$ -Strahlung des Pr-144 absorbiert werden (Halbwertsdicke  $240 \text{ mg/cm}^2$ ). Die Pr-144 Aktivität wird nach Einstellung des Gleichgewichts Ce-144/Pr-144 gemessen, also frühestens 3 Stunden nach der letzten Trennoperation.

Bei Verwendung einer Hahn'schen Nutsche von 18 mm Innendurchmesser ergibt sich maximal eine Schichtdicke von  $20 \text{ mg Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O/cm}^2$ . Bei dieser Schichtdicke ist die Berücksichtigung der Selbstabsorption nicht notwendig.

## B.IV. Chemikalien

NaBrO<sub>3</sub>-Lösung 2m  
 HNO<sub>3</sub> konz. und halbkonz.  
 Methylisobutylketon (Hexon)  
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung 30 %ig  
 Oxalsäure-Lösung gesättigt  
 Ammoniak-Lösung konz.  
 Äthanol 96 %  
 Diäthyläther  
 Eis

**Cer-Trägerlösung:**

Um das Meßpräparat mit genügender Genauigkeit wägen zu können, müssen etwa 20 mg Cer als Träger zugesetzt werden. 2 ml einer 0,07m Lösung von Ce-(III)-nitrat enthalten 19,62 mg Cer.

Zur Herstellung einer 0,07m Trägerlösung werden 30,4 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 100 ml 0,1n  $\text{HNO}_3$  gelöst und mit Wasser zu 1 l aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der Lösung wird entnommen und durch Fällung mit gesättigter Oxalsäure-Lösung (siehe B.I.,6) der Cer-Gehalt gravimetrisch bestimmt.

Schneller wird der Cer-Gehalt der Trägerlösung durch komplexometrische Titration mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) bestimmt unter Verwendung von Arsenazo-I (Neothorin) als Indikator.

2 ml der Cer(III)-Trägerlösung ( $\approx$  19,6 mg Cer) werden mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt, 1 ml Pyridin und genügend Arsenazo-I (Gemisch von 1 Arsenazo-I + 100 NaCl) zugegeben, um eine rot-violette Lösung zu erhalten. Der pH-Wert der Lösung soll 5,5 bis 6,5 betragen. Mit 0,01m Komplexon-III-Lösung wird bis zum Umschlag nach rosarot titriert.

Aus 17 Einzeltitrationen ergab sich für dies Verfahren eine relative Standardabweichung =  $\pm$  0,25 %.

**B.V. Geräte**

Normale Laborausrüstung

B-Meßplatz.

B.VI. Behandlung der hexonhaltigen Abfallösungen

Vor dem Ausleeren der organischen Phase muß sie durch Schütteln mit Ammoniaklösung (konz.) neutralisiert werden. Es empfiehlt sich, das verbrauchte Hexon gesondert aufzubewahren, da oft auch noch nach Tagen explosionsartige Reaktionen auftreten können. Zur besseren Durchmischung bei der Neutralisation kann man Methanol zusetzen (Bildung einer einheitlichen Phase).

Auch die hexonhaltigen wässrigen Abfallösungen müssen vor der Aufbewahrung alkalisch gemacht werden.

### C.I. C h e m i s c h e   A u s b e u t e

Die chemische Ausbeute liegt zwischen 25 und 80 %.

### C.II. Z e i t b e d a r f

Die reine Arbeitszeit beträgt pro Analyse etwa 1 Stunde. Zur vollständigen Fällung des Oxalats ist die Probe jedoch mindestens 30 min. im Eisbad stehen zu lassen; vor dem Messen muß außerdem mindestens 3 Stunden zur Einstellung des Ce-144/Pr-144-Gleichgewichts gewartet werden; vom Beginn der Analyse bis zur Auswertung vergehen also 4 1/2 Stunden. An einem Arbeitstag können einschließlich aller Nebenarbeiten 8 Analysen durchgeführt werden, wenn man die Messung der letzten Proben des Tages jeweils am nächsten Morgen vornimmt.

### C.III. S t ö r u n g e n

Die Probelösung soll salpetersauer sein und nicht mehr als 0,1m an Chlorid- und 0,5m an Sulfationen. Größere Mengen Thorium stören die gravimetrische Bestimmung (etwa 20 % des Thoriums gelangen ins Endpräparat).

Bei kurzen Abkühlzeiten kann Ce-143 ( $t_{1/2} = 33,4$  h) die Messung stören, da seine 1,4 MeV- $\beta$ -Strahlung von einer 200 mg Al/cm<sup>2</sup>-Abdeckung nur zum Teil absorbiert wird.

### C.IV. R e p r o d u z i e r b a r k e i t

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde durch Abtrennung von Spaltcer aus bestrahltem Uranoxid überprüft. Bei 7 Analysen betrug die relative Standardabweichung 2,2 %.

C.V. D e k o n t a m i n a t i o n s f a k t o r e n

Mit Hilfe geeigneter Radionuklide wurden Dekontaminationsfaktoren bestimmt. In Tabelle 1 ist die Verteilung der Fremdaktivität bei den einzelnen Trennschritten und der jeweilige Dekontaminationsfaktor für das ganze Reinigungsverfahren angegeben.

Bei einigen Nukliden wurden die Tochteraktivitäten nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts mitgemessen; die Tochternuklide sind dann in der zweiten Spalte in Klammern angegeben.

Bei Zr-95 wurden alle Messungen innerhalb 3 Stunden nach der Abtrennung des Nb-95 vorgenommen. Bei Mo-99 wurde mit einer Al-Folie von  $13 \text{ mg/cm}^2$  abgedeckt, um die Konversionselektronen des Tc-99m zu absorbieren.

Bei allen Versuchen ist vor und nach jedem Trennungsschritt mit der gleichen Meßanordnung (Methandurchflußzähler für  $\beta$ -Strahler; NaJ(Tl)-Bohrlochkristall für  $\gamma$ -Strahler) unter gleichen Bedingungen gemessen worden.

C.VI. L i t e r a t u r

- |  |   |
|--|---|
| L.E. Glendenin, K.F. Flynn,<br>R.F. Buchanan, E.P. Steinberg | Anal.Chem. <u>29</u> , 59 (1957) ref. in<br>"The Radiochemistry of the Rare<br>Earths, Scandium, Yttrium and<br>Actinium" NAS-NS 3020, 225 (1961) |
| H.H. Stamm   | Z.analyt.Chem. <u>200</u> , 257 (1964),<br>KFK-Bericht 207 (1964)   |
| H. Ruf, H. Münzel  | KFK-Bericht 199 (1964)  |
| J.S. Fritz, R.T. Oliver,<br>D.J. Pietryzk                    | Anal.Chem. <u>30</u> , 1111 (1958)  |

Tabelle 1: Dekontaminationsfaktoren und Verteilung von Fremdaktivitäten

von Element	Nuklid	zugegeben $\times 10^5$ Ipm	Hexon-Phase Ipm	Wässr. Phase n. Rückextr. Ipm	Endfällung Ipm	D F
Strontium	Sr-89	20,37	9 500	594	73	$2,8 \cdot 10^4$
		20,58	7 400	304	102	$2,0 \cdot 10^4$
		20,78	8 800	544	199	$1,04 \cdot 10^4$
Yttrium	Y-91	0,26	1 600	603	137	$1,9 \cdot 10^2$
		0,26	1 900	621	36	$7,1 \cdot 10^2$
		0,25	1 350	623	276	$0,9 \cdot 10^2$
Zirkonium	Zr-95	34,80	221 000	7 408	423	$8,2 \cdot 10^3$
		36,13	227 800	7 152	35	$1,2 \cdot 10^5$
		37,40	325 700	14 032	150	$2,5 \cdot 10^4$
Niob	Nb-95	12,50	128 300	4 852	118	$1,1 \cdot 10^4$
		12,90	138 400	3 122	22	$5,9 \cdot 10^4$
		12,79	124 200	4 199	56	$2,3 \cdot 10^4$
	Zr-95/Nb-95	2,60	53 750	51 032	812	$3,2 \cdot 10^2$
		2,58	46 900	30 674	780	$3,2 \cdot 10^2$
Molybdän	Mo-99	3,68	19 700	8 910	49	$7,5 \cdot 10^3$
		3,50	14 500	9 045	19	$1,4 \cdot 10^4$
		3,68	15 300	6 675	23	$1,6 \cdot 10^4$

von Element	Nuklid	zugegeben $\times 10^3$ Ipm	Hexon-Phase Ipm	Wässr. Phase n. Rückextr. Ipm	Endfällung Ipm	D F
Technetium	Tc-99m	3,08	144 250	17 110	54	$2,9 \cdot 10^3$
		1,50	67 400	10 591	4	$4,9 \cdot 10^3$
Ruthen	Ru-106 (Rh-106)	0,73	9 400	7 290	1	$7,3 \cdot 10^4$
		0,76	9 500	7 384	10	$7,6 \cdot 10^3$
		0,82	8 900	8 348	4	$2,0 \cdot 10^4$
Silber	Ag-110m	17,40	80 250	2 083	182	$9,6 \cdot 10^3$
		17,50	81 950	2 232	253	$6,9 \cdot 10^3$
		17,80	82 850	2 346	385	$4,6 \cdot 10^3$
Zinn	Sn-113 (In-113m)	4,86	1 800	289	21	$2,3 \cdot 10^4$
		5,11	900	160	21	$2,4 \cdot 10^4$
		4,99	1 800	167	17	$2,9 \cdot 10^4$
Antimon	Sb-124	14,73	3 150	-	108	$1,4 \cdot 10^4$
		15,01	3 000	-	17	$8,8 \cdot 10^4$
		17,75	3 950	-	7	$2,5 \cdot 10^5$
Tellur	Te-127m	1,35	1 700	-	46	$2,9 \cdot 10^3$
		1,38	1 750	-	13	$1,1 \cdot 10^4$
		1,41	1 500	-	23	$6,1 \cdot 10^3$
Jod	J-131	13,11	17 400	870	116	$1,1 \cdot 10^4$
		12,99	15 700	420	81	$1,6 \cdot 10^4$
		13,38	21 400	468	34	$4,0 \cdot 10^4$

von Element	Nuklid	zugegeben x 10 <sup>5</sup> Ipm	Hexon-Phase Ipm	Wässr. Phase n. Rückextr. Ipm	Endfällung Ipm	D F
Barium	Ba-133	9,33	3 900	-	123	3,2 · 10 <sup>3</sup>
Cäsium	Cs-137 (Ba-137m)	4,21	12 800	366	45	9,4 · 10 <sup>3</sup>
		4,15	15 600	306	48	8,6 · 10 <sup>3</sup>
		3,91	12 900	360	79	5,0 · 10 <sup>3</sup>
		3,24	12 950	11 445	64	5,0 · 10 <sup>3</sup>
Promethium	Pm-147	1,87	1 300	-	36	5,2 · 10 <sup>3</sup>
		1,94	1 500	-	37	5,2 · 10 <sup>3</sup>
		1,81	1 500	-	47	3,8 · 10 <sup>3</sup>
Thorium	Th-234 (Pa-234m)	0,73	31 300	9 703	5 973	12
		0,74	30 600	9 965	5 041	15
		0,75	30 100	9 960	5 391	14
Neptunium	Np-238	0,224	185 061	10 461	3 011	34
		0,196	163 300	16 600	11 100	7

Prüfung der Reproduzierbarkeit vorstehender radiochemischer Analysenverfahren

Die vorstehenden Verfahren wurden auf ihre Reproduzierbarkeit geprüft. Zu diesem Zweck wurden 250 mg  $UO_2$  eine Stunde lang mit  $5,5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$  im FR 2 bestrahlt. Das bestrahlte  $UO_2$  wurde in einem Gemisch von 50 ml  $HNO_3$  (konz.), 3,5 ml  $HCl$  (konz.) und 25 ml  $H_2O$  unter Zusatz von je 1 mg Mo-, Te-, Ba- und Zr-Träger gelöst, die Lösung auf ca. 150 ml mit Wasser verdünnt, durch ein Membranfilter filtriert und auf 250 ml mit Wasser aufgefüllt.

Von dieser Lösung wurden jeweils vier Parallelproben (bei Jod sechs) eingewogen und daraus die betreffenden Spaltelemente abgetrennt.

Die Ergebnisse dieser Kontrolluntersuchung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Tabelle enthält folgende Angaben:

1. Untersuchtes Element

Die Untersuchungen wurden 2 - 10 Wochen nach der Bestrahlung durchgeführt. Gemessen wurde die jeweils zu diesem Zeitpunkt vorhandene Gesamtaktivität des zu bestimmenden Spaltelements.

2. Autor

Die Kontrollanalysen wurden in den Laboratorien der jeweiligen Autoren durchgeführt.

3. Einwaagen

Um Pipettierfehler zu vermeiden wurden die Proben eingewogen.

4. Relative Aktivität

Diese Werte sind bereits in **bezug** auf die chemische Ausbeute und - wenn in der Vorschrift angegeben - die Selbstabsorption korrigiert. Da es sich infolge unterschiedlicher Meßmethoden um relative Werte handelt, sind die Werte für verschiedene Spaltelemente nicht miteinander vergleichbar.

5.

Der Quotient aus relativer Aktivität und Einwaage sollte innerhalb jeder Serie konstant bleiben. Seine Veränderung stellt ein Maß für die Reproduzierbarkeit des jeweiligen Trennverfahrens dar.

6.

Die relative Standardabweichung  $\sigma$  des Quotienten aus relativer Aktivität und Einwaage ist errechnet nach

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{n-1}} \cdot \frac{100}{m}$$

mit  $\Delta_i$  = Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert

n = Zahl der Einzelbestimmungen und

m = Mittelwert

Tabelle 1: Radiochemische Analysenverfahren: Kontrolluntersuchungen

Element	Autor Nr. der Vorschrift	Einwaage g	rel.Aktiv. Ipm	<u>rel.Aktiv.</u> <u>Einwaage</u>	$\sigma$ %
Sr	H. Wertebach ASp <u>38</u> 1	5,3485	24400	4562	1,03
		5,4700	24800	4534	
		5,5010	25500	4636	
		6,0165	27300	<u>4538</u> 4567	
Zr	H.H. Stamm ASp <u>40</u> 1	3,2506	8450	2599,6	4,7
		3,2883	8125	2470,9	
		3,9135	10430	2665,1	
		3,1100	7470	<u>2401,9</u> 2534,4	
Mo	A. v. Baeckmann ASp <u>42</u> 1	5,4528	21447	3933,2	1,24
		5,0371	19965	3963,6	
		6,1478	24106	3921,1	
		5,4208	20865	<u>3849,1</u> 3916,7	
Mo	H. Ruf a)	5,4950	409617	74544	1,75
		5,5365	424228	76629	
		5,4665	420478	76926	
		4,3320	336441	<u>77665</u> 76441	
Ru	A. v. Baeckmann ASp <u>44</u> 1	5,8444	51070	8738,7	1,52
		5,4617	49224	9012,8	
		5,0778	45778	9014,7	
		5,4895	49433	<u>9005,1</u> 8942,8	
Ru	H. Schroeder b)	3,3418	665	198,99	3,27
		3,2829	634	193,12	
		3,0140	564	187,13	
		3,4515	695	<u>201,39</u> 195,15	
Te	H. Schroeder ASp <u>52</u> 1	3,1967	882	275,90	5,60
		3,2152	999	310,71	
		3,6484	1035	283,68	
		3,2408	985	<u>303,93</u> 293,55	
J	H. Schroeder ASp <u>53</u> 1	3,2685	1415	432,92	2,73
		3,2795	1430	436,04	
		3,4925	1485	425,19	
		3,1505	1411	447,86	
		2,9770	1355	<u>455,10</u> 439,43	

Element	Autor Nr. der Vorschrift	Einwaage g	rel. Aktiv. Ipm	rel. Aktiv. Einwaage	$\sigma$ %
Cs	H. Schroeder ASp <u>55</u> 1	6,6765	855	128,06	3,74
		6,7460	925	137,12	
		6,6345	912	137,46	
		6,0548	844	<u>139,39</u>	
				135,50	
Ba	H. Wertenbach ASp <u>56</u> 1	5,7370	19950	3477,4	1,17
		6,0082	21050	3503,7	
		5,5185	19530	3539,3	
		5,4903	18900	<u>3442,6</u>	
				3490,8	
Ce	H.H. Stamm ASp <u>58</u> 1	5,3868	1530	284,02	2,12
		5,8502	1677	286,66	
		5,3868	1510	280,30	
		4,3436	1280	<u>294,66</u>	
				286,41	

- a) H. Ruf: Arbeitsbericht Nr. 8 März 1964. Die Vorschrift wurde nicht in diese Sammlung aufgenommen.
- b) H. Schroeder: Arbeitsbericht März 1964. Die Vorschrift wurde nicht in diese Sammlung aufgenommen.