

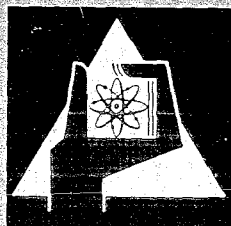
**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

November 1969

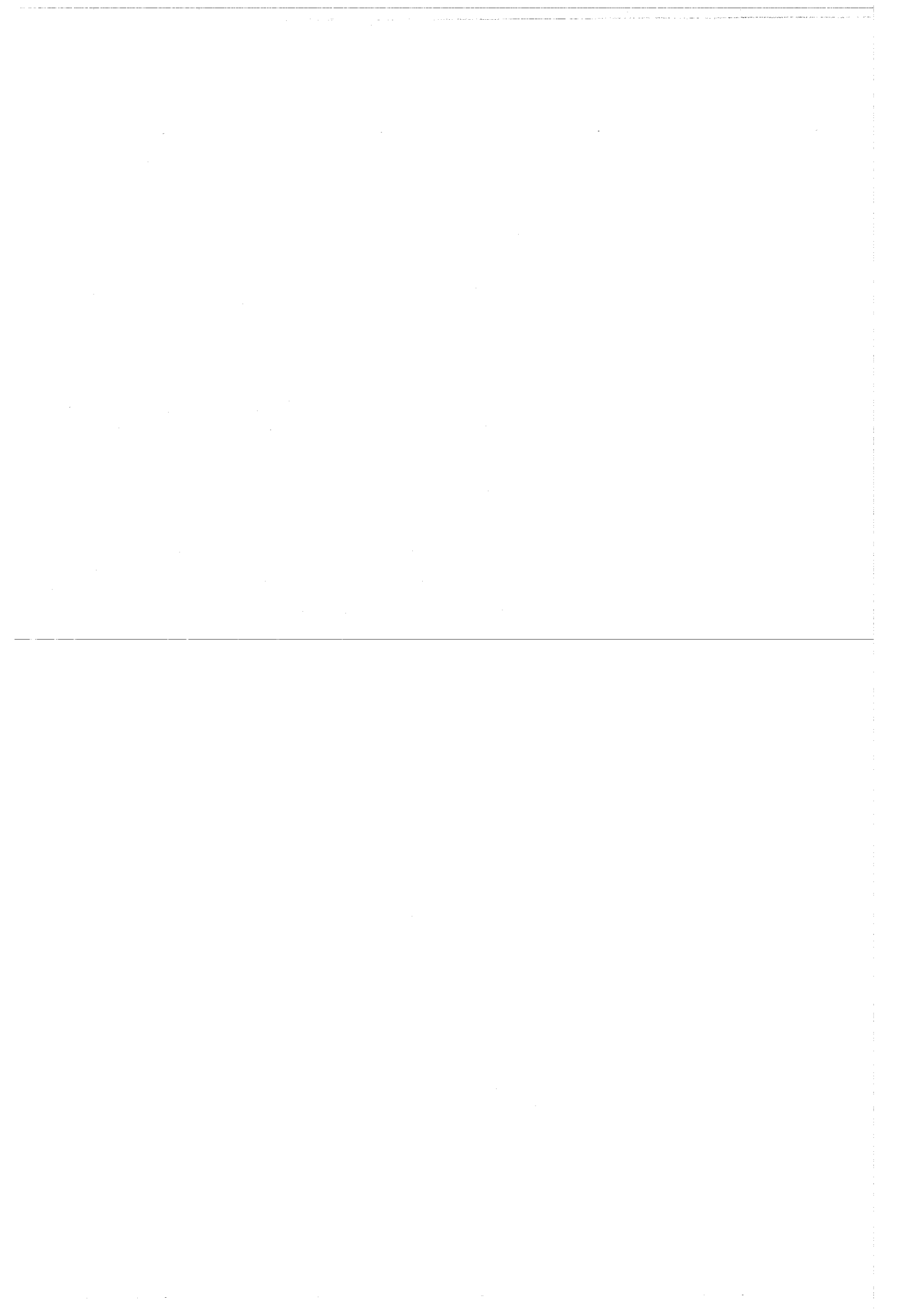
KFK 1115
EUR 4319 d

Institut für Radiochemie
Europäisches Institut für Transurane
Neptunium-Analyse in Kernbrennstoffen

H. Braun
B. Brandalise, L. Koch



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

November 1969

KFK 1115

EUR 4319.d

Institut für Radiochemie

Europäisches Institut für Transurane

NEPTUNIUM-ANALYSE IN KERNERENNSTOFFEN

von

H. Braun ¹⁾

B. Brandalise ²⁾, L. Koch ²⁾

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

1) Institut für Radiochemie

2) Europäisches Institut für Transurane

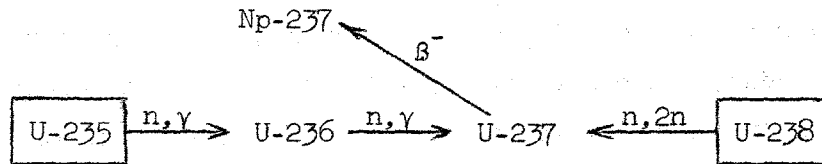
Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. ABTRENNUNG DES Np IN KERNBRENNSTOFFEN	2
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	3
3.1. Np-Wertigkeiten	3
3.2. Np-Trennung	3
3.3. Np-Bestimmung	4
4. ANALYSENBEISPIEL	6
5. LITERATURVERZEICHNIS	7
<hr/>	
Anhang 1	
Ableitung der Formel zur Berechnung der Np-237-Konzentration	9
Anhang 2	
Experimentelles	11

Eingegangen am 24. November 1969

1. EINLEITUNG

Np-237 hat Bedeutung als Ausgangsstoff für die Gewinnung von Pu-238, das in Nuklidbatterien verwendet werden kann. Es entsteht in Kernreaktoren aus U-235 und U-238:



Np liegt in bestrahltem Brennstoff neben 10000- bzw. 100-fachem Überschuß an U und Pu vor und muß von diesen und von Spaltprodukten abgetrennt werden.

Es wird eine Methode beschrieben, die für die Abtrennung das unterschiedliche Verhalten der Nitrato-Komplexe von UO_2^{2+} , Np^{4+} und Pu^{3+} an einer Anionenaustauschersäule benutzt. In Gegenwart von starken Reduktionsmitteln in 8 M HNO_3 bleibt nur Np sorbiert. Auf diese Weise wird die Hauptmenge des großen Überschusses von U, Pu und Spaltprodukten aus der Lösung entfernt. Anschließend wird Np durch Extraktion mit TTA aus 1 M HCl gereinigt. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird vor der Trennung Np-239 als Indikator zugesetzt, das man durch Abmelken aus Am-243 erhält.

2. ABTRENNUNG DES Np IN KERNBRENNSTOFFEN

Methoden zur Trennung und Bestimmung von Np in Kernbrennstoffen wurden vor allem in Oak Ridge (ORNL), Hanford (HW) und Savannah River (DP) entwickelt. Überwiegend wird die von F.L. Moore (1) ausgearbeitete Trennung des Np^{4+} von Pu^{3+} und UO_2^{2+} durch Extraktion mit TTA/Xylol in salzsaurer Lösung nach Reduktion mit FeCl_2 benutzt. Zur Entfernung hoher Pu-Überschüsse und hoher Spaltprodukt-Aktivitäten sind mehrere Extraktionszyklen notwendig. Anionenaustausch ist ebenfalls ein brauchbares Verfahren zur Abtrennung des Np. F.P. Roberts (2) und J.L. Ryan (3) erreichen sie durch Überführen des Pu in Pu^{3+} mit starken Reduktionsmitteln; dieses wird vom Anionenaustauscherharz nicht festgehalten (Np bleibt vier-, U sechswertig). Die Autoren führen die Analyse nach Voranreicherung des Np durch (Np:Pu = 1). G.A. Burney (4) berichtet ausführlich über Untersuchungen des Verhaltens von Np in salpetersaurer Lösung sowie über die optimalen Bedingungen für eine Abtrennung von Pu (für Verhältnisse Np:Pu = 2-10).

Für unsere Untersuchungen standen Brennstoffproben eines Siedewasserreaktors mit einem Np:Pu-Massenverhältnis von 0,03 bzw. einem Aktivitätsverhältnis von 10^{-4} zur Verfügung. Eine Analyse dieser Proben muß bis zur Abtrennung der Spaltprodukte in einer Heißen Zelle, danach in Handschuhkästen durchgeführt werden. Dabei wird eine Trennung am Anionenaustauscher vorgezogen wegen der in Heißen Zellen gegenüber einem Extraktionsverfahren einfacheren Handhabung.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. Np-Wertigkeiten

In salpetersaurer Lösung existieren nebeneinander Np^{4+} , NpO_2^+ und NpO_2^{2+} . Um eine bestimmte Wertigkeit einzustellen, ist ein definiertes Oxydationspotential nötig. Nur Np^{4+} ist zur Bildung von anionischen Nitratkomplexen in der Lage, die in 8 M HNO_3 bei Anwesenheit starker Reduktionsmittel stabil sind. In verdünnter HNO_3 erfolgt Oxydation zu NpO_2^+ . Als Reduktionsmittel von NpO_2^{2+} zu NpO_2^+ sind Semicarbazid oder Hydrazin geeignet. Die Absorptionsspektrometrie zeigt, daß die Reduktion bei 25°C nach 10 min vollständig ist. Eine Weiterreduktion zu Np^{4+} erfolgt nur sehr langsam. In Gegenwart von Eisensulfamat (Fe^{2+}) führt die Reduktion in 8 M HNO_3 sofort bis zum vierwertigen Zustand.

Die Zusammensetzung des Nitratkomplexes sowie die Sorption am Austauscherharz wird analog zum Pu angenommen. Das Maximum der Sorption liegt bei 7-9 M NO_3^- . Eluiert wird nach Oxydation bei niedriger NO_3^- -Konzentration, am besten mit 0,35 M HNO_3 .

3.2. Np-Trennung

Das Verhalten des Np^{4+} am Anionenaustauscherharz ermöglicht eine Trennung von U, Am, Cm und Spaltprodukten. Eine Np-Analyse ist möglich, wenn eine wirksame Trennung auch von Pu gefunden wird. Tabelle 1 zeigt die Verteilungskoeffizienten verschiedenwertiger Aktinide in 8 M HNO_3 (4):

Tabelle 1

Verteilungskoeffizienten	[$\frac{\text{Np sorbiert/ml Harz}}{\text{Np unsorbiert/ml Lösung}}$]	
UO_2^{2+} (VI)		20
Np (IV)		600
NpO_2^+ (V)		<10
NpO_2^{2+} (VI)		<25
Pu (III)		<10
Pu (IV)		1000

Die Verteilungskoeffizienten (8 M HNO_3 , Dowex LX4, 1 Std. Kontaktzeit) zeigen, daß für eine effektive Trennung des Np von U und Pu eine genaue Wertigkeitseinstellung nötig ist. In 8 M HNO_3 existieren zwei Möglichkeiten: Sorption des Pu^{4+} und Nichtsorption des NpO_2^+ und UO_2^{2+} oder Reduktion zum nicht sorbierbaren Pu^{3+} und zum sorbierbaren Np^{4+} .

Um eine gleichzeitige Abtrennung des Np von U und Pu zu erreichen, wurde der zweite Weg gewählt. Pu^{3+} bleibt mit UO_2^{2+} und Spaltprodukten in 8 M HNO_3 nicht am Austauscher, während Np^{4+} sorbiert wird. Eine geeignete Kombination von Reduktionsmitteln ist Eisensulfamat und Hydrazin. Ist $(\text{Pu}^{4+})(\text{NO}_3)_6^{2-}$ bereits am Harz absorbiert, so ist die Desorption durch Reduktion zu Pu^{3+} langsam und unvollständig. Es ist deshalb vor dem Kontakt mit dem Anionenaustauscher vollständig zu reduzieren.

Für die Trennung am wirksamsten erwies sich ein Harz geringer Vernetzung (Dowex LX4). Es ist stets bei Zimmertemperatur zu arbeiten, die Fließgeschwindigkeit ist gering zu halten ($5 \text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$ für U, Pu- und Spaltproduktabtrennung sowie weniger als $1 \text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$ für Elution). Ausreichende Lösungsmittelmengen sind 20 Säulenvolumen für U, Pu- und 15 für Spaltproduktabtrennung, 3 zum Auswaschen des Fe und 3 für Elution. Die Elution wird verbessert durch Zusatz von Ce^{4+} , das die Np-Oxydation beschleunigt.

Zur Reinigung des Np wird anschließend eine Extraktion mit TTA/Xylol in salzsaurer Lösung nach F.L. Moore (1) durchgeführt.

Abbildung 1 zeigt das Analysenschema. Für U wurde ein Dekontaminationsfaktor (ohne Extraktion) von $5\cdot 10^4$, für Pu von $1\cdot 10^4$ erreicht.

3.3. Np-Bestimmung

Zur Berechnung der chemischen Ausbeute wird eine Isotopenverdünnungsanalyse mit Np-239 als Indikator durchgeführt, das wegen der kurzen Halbwertszeit von 2,35 d in der Brennstofflösung selbst nicht mehr vorhanden ist. Die zugesetzte Indikatormenge muß so bemessen sein, daß die durch Zerfall des Am-243 in der Probe nachgebildete Np-239-Menge dagegen vernachlässigt werden kann (in unserem Analysenbeispiel sind das 0,2 %).

Um die zugesetzte Indikatormenge zu bestimmen, gibt man genau die gleiche Menge des Np-239-Indikators zu einer bestimmten Menge einer geeichten Np-237-Standardlösung und läßt beide Proben den gleichen Trennungsgang durchlaufen. Man erhält folgende Gleichung für die gesuchte Np-237-Konzentration in der Probe (s. Anhang):

$$K_p(237) = \frac{v_s}{v_p} \cdot K_s(237) \cdot \frac{A_p(237)}{A_s(237)} \cdot \frac{A_s(239)}{A_p(239)}$$

Es bedeuten: K = Konzentration in Zerfälle/min·ml Lösung

A = Zählrate in Impulse/min nach Trennung

v = Volumen in ml

p = Probe

s = Standard

(237) = Np-237

(239) = Np-239

Wenn für jede Analyse die gleiche bekannte Standardmenge $v_s \cdot K_s(237)$ zugegeben wird, brauchen nur die Zählratenverhältnisse von Np-237 und Np-239 in Probe und Standard gemessen zu werden. Die Zählrate für Np-239 wird mit einem γ -Spektrometer bei fester Geometrie bestimmt, die Np-237-Zählrate entsprechend mit einem α -Spektrometer. Auch Np-237 γ -spektrometrisch zu messen ist wegen der niedrigen Energie (30 und 86 keV) schwierig. Massenspektrometrische Bestimmung verbietet die kurze Halbwertszeit des Np-239 und die Störung durch nicht abgetrenntes Pu-239.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß keine Absolutmessung der Np-237-Aktivität in der Probe nötig ist.

4. ANALYSENBEISPIEL

Als Analysenbeispiel wird die komplette Isotopenanalyse einer Siedewasserreaktor-Probe angeführt (2,35 Atom-% U-235, Abbrand $F_T = 1,15$ Atom-%). Es sind jeweils die Isotopenverhältnisse angegeben, bezogen auf die U-238-Menge, die vor der Bestrahlung vorlag:

Tabelle 2: Isotopenanalyse einer Siedewasserreaktor-Probe
(Atome je Atom U-238 vor der Bestrahlung in ‰)

U-235	U-236	U-238	Np-237	Pu-238	Pu-239	Pu-240
13,61	1,95	990,6	0,187	0,0226	4,0986	0,9222

Pu-241	Pu-242	Am-241	Am-242	Am-243	Cm-242	Cm-244
0,3330	0,0499	0,0654	0,0004	0,0050	0,000099	0,000396

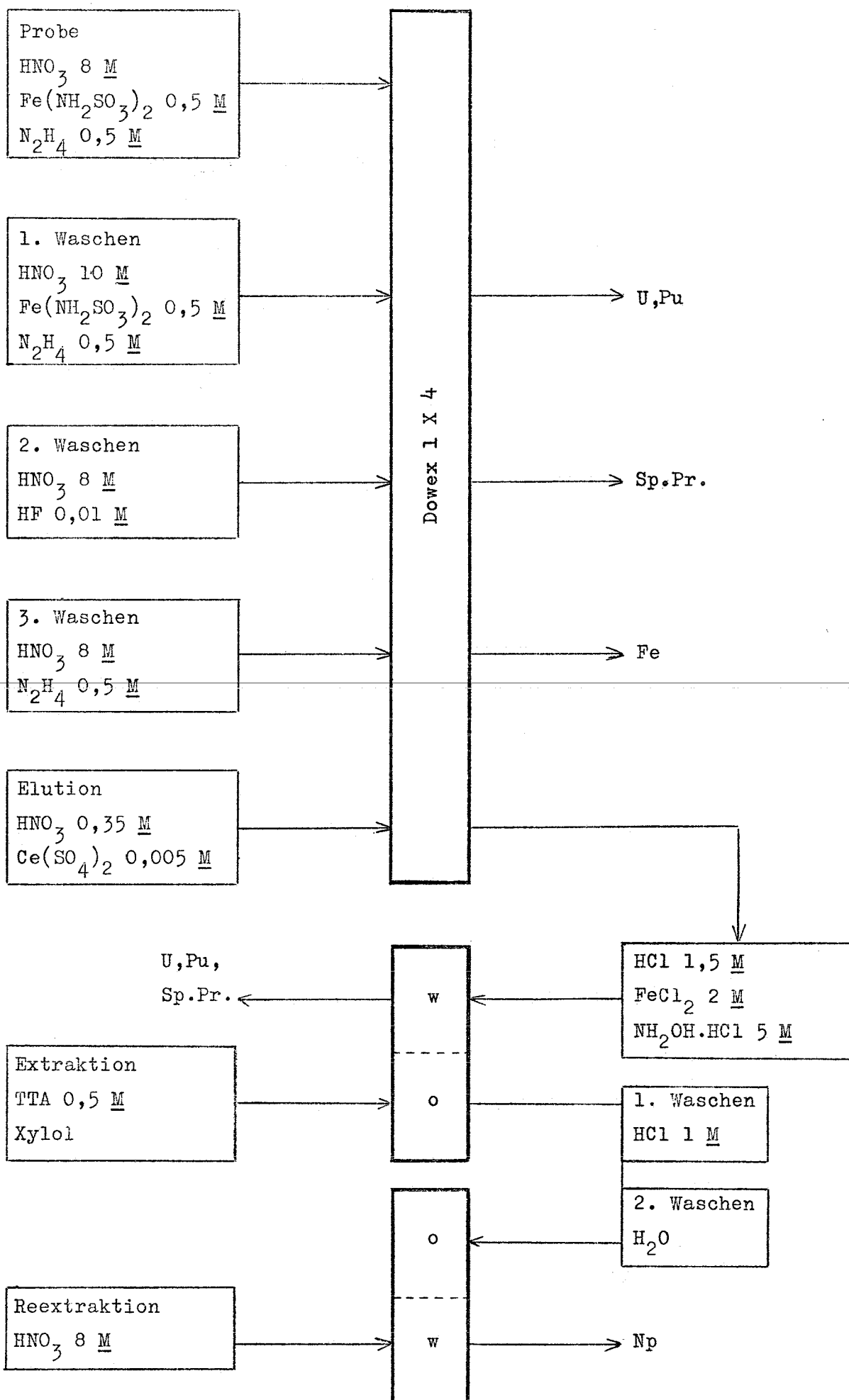


Abb. 1 Analysenschema

Anhang 1

Ableitung der Formel zur Berechnung der Np-237-Konzentration

Es bedeuten: K = Konzentration in Zerfälle/min·ml Lösung

A = Zählrate in Impulse/min

v = Volumen in ml

p = Probe

s = Standard

i = Indikator

(237) = Np-237

(239) = Np-239

I. Zur Bestimmung der Np-237-Konzentration $K_p(237)$ in der Probe setzt man die Menge $v_i \cdot K_i(239)$ des Np-239-Indikators zu. Nach chemischer Trennung erhält man durch Messung vom gleichen Target die α -Zählrate $A_p(237)$ und die γ -Zählrate $A_p(239)$. Nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse ist die gesuchte Np-237-Menge:

$$v_p \cdot K_p(237) = v_i \cdot K_i(239) \cdot \frac{A_p(237)}{A_p(239)} \quad (1)$$

II. Man gibt zur gleichen Np-239-Menge $v_i \cdot K_i(239)$ wie bei I. eine bestimmte Menge $v_s \cdot K_s(237)$ einer geeichten Np-237-Standardlösung. Nach chemischer Trennung erhält man wieder durch Messung vom gleichen Target die α -Zählrate $A_s(237)$ und die γ -Zählrate $A_s(239)$. Die Np-239-Menge ist dann:

$$v_i \cdot K_i(239) = v_s \cdot K_s(237) \cdot \frac{A_s(239)}{A_s(237)} \quad (2)$$

Die chemische Ausbeute beider Trennungsgänge muß nicht gleich sein, da nur Verhältnisse der Zählraten in Gleichung (1) und (2) eingehen, die unabhängig von der chemischen Trennung sind.

III. Da die zugegebenen Np-239-Mengen im Probe- und Standard-Trennungsgang gleich sind, folgt aus Gleichung (1) und (2) für die gesuchte Np-237-Konzentration in der Probe:

$$K_p(237) = \frac{v_s}{v_p} \cdot K_s(237) \cdot \frac{A_p(237)}{A_s(237)} \cdot \frac{A_s(239)}{A_p(239)}$$

Als Beispiel seien die Resultate der Analyse einer Siedewasserreaktor-Probe angeführt, die zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Methode mit verschiedenen Standardmengen jeweils doppelt durchgeführt wurde:

Tabelle 3: Np-Analyse einer Siedewasserreaktor-Probe

(K = Konzentration, A = Zählrate nach Trennung, p = Probe, s = Standard, (237) = Np-237, (239) = Np-239)

Probelösung [g]	$v_s \cdot K_s(237)$ [Zerf./min]	A(237) [α -Imp./min]	A(239) [γ -Imp./min]	$\frac{A_p(237)}{A_s(237)}$	$\frac{A_s(239)}{A_p(239)}$	$K_p(237)$ [Zerf./min·g Lösung]
s	264268	20801	156550			
p1 8,000		129	2616	0,00620	59,843	12255
p2 7,928		309	6662	0,01486	23,498	11588
s	330334	12395	100271			
p3 8,216		250	7227	0,02017	13,874	11251
p4 8,227		567	15540	0,04574	6,452	11835

Als Mittelwert aus vier Bestimmungen ergeben sich

11732 dpm Np-237/g Probelösung bzw.

7,50 μ g Np-237/g Probelösung.

Der mittlere Fehler der Einzelmessung (Standardabweichung) beträgt

+ 3,6 %.

Anhang 2

Experimentelles

1. Chemikalien und Geräte

Np-239-Gewinnung:

ca. 100 µg Am-243

HCl konz., 1,5 M und 1 M

HNO₃ 8 M

FeCl₂-Lsg. 2 M

NH₂OH·HCl-Lsg. 5 M

TTA 0,5 M in Xylol

Np-237-Standardlösung (ca. 10⁵ Zerfälle/min)

Spaltproduktabtrennung in der Heißen Zelle:

Glasfritte (10 Dl) mit ca. 1 g Dowex LX4, 50-100 mesh, bedeckt mit

Filterpapier und vorbehandelt mit 30 ml HNO₃ 8 M
und 30 ml U,Pu-Waschlösung

HNO₃ 10 M und 8 M

Fe(NH₂SO₃)₂-Lsg. 0,5 M

N₂H₄ 0,5 M (N₂H₅OH wird mit HNO₃ konz. auf pH = 7 gebracht
und dann mit H₂O verdünnt)

HF 0,01 M

Np-Isolierung im Handschuhkasten:

Leere Glassäule (ca. 0,5 cm Ø, 10 cm Höhe) mit Vorratsbehälter
oben

Glassäule (wie oben) mit ca. 1 g Dowex LX4, 50-100 mesh,
vorbehandelt wie Glasfritte

HNO₃ 8 M und 0,35 M

Fe(NH₂SO₃)₂-Lsg. 0,5 M

N₂H₄ 0,5 M

Ce(SO₄)₂-Lsg. 0,005 M

Messung:

Si-Grenzschicht-Detektor (ORTEC 100-60) mit 400-Kanalanalysator (RIDL 34-12B) für α -Spektrometrie

Ge(Li)-Detektor (Nuclear Diodes Coaxial 14 ccm) mit 4000-Kanal-analysator (LABEN 4096) für γ -Spektrometrie

Bemerkung: Alle Lösungen sind stets frisch anzusetzen!

2. Arbeitsvorschrift

Bemerkungen

Np-239-Gewinnung:

- | | |
|---|---|
| 1) Ca. 100 μg Am-243 in HCl werden im Reagenzglas zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 2 ml HCl 1,5 M aufgenommen, mit einer Mischung von 0,5 ml FeCl_2 -Lsg. 2 M und 0,5 ml $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Lsg. 5 M versetzt und 15 min stehen gelassen. | Weil bis zum Beginn der Messung die Hälfte des Np-239 bereits wieder zerfallen ist, muß die Indikatorlösung stets neu hergestellt werden. |
| 2) Es werden 3 ml TTA 0,5 M in Xylol zugegeben und 5 min mit dem Rotamixer gemischt. Durch Zentrifugieren werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 1 ml HCl 1 M und mit 1 ml H_2O gewaschen. | Die wäßrige Phase enthält das Am und wird nach Reinigung an einem Kationenaustauscher wieder verwendet. |
| 3) Np-239 wird mit gleichem Volumen HNO_3 8 M reextrahiert (<u>Indikator</u>). Die Lösung wird halbiert: ein Teil wird mit bekannter Menge Np-237-Standardlösung versetzt und im Reagenzglas stehen gelassen (s. 9); ein Teil wird in Polyäthylenflasche mit 5 ml HNO_3 | |

8 M verdünnt und mit den benötigten Chemikalien in die Heiße Zelle gebracht.

Spaltproduktabtrennung in der Heißen Zelle:

- 4) Eine bestimmte Menge der gelösten Brennstoffprobe wird im Erlenmeyerkolben eingewogen. Die Indikatorlösung wird zugegeben und alles einige Stunden stehen gelassen. Liegt die Probe in HNO_3 konz. vor, wird sie mit H_2O auf 7-8 M gebracht. Es muß vollständige Isotopenmischung erreicht werden, man läßt am besten über Nacht stehen.
- 5) Zur Reduktion werden 4 ml einer Mischung von $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ -Lsg. 0,5 M und N_2H_4 0,5 M (1:1) zugegeben und 1 Std. stehen gelassen. Die Lösungen sind erst unmittelbar vor der Zugabe zu mischen.
- 6) Die Lösung wird auf die Glasfritte mit Dowex LX^4 gegeben und durchlaufen gelassen. U und Pu werden mit einer Mischung von 35 ml HNO_3 10 M, 2,5 ml $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ -Lsg. 0,5 M und 2,5 ml N_2H_4 0,5 M ausgewaschen, Spaltprodukte mit einer Mischung von 30 ml HNO_3 8 M und 0,5 ml HF 0,01 M entfernt. Die Glasfritte mit dem feuchten Harz wird zum Ausschleusen in ein verschließbares Gefäß gestellt und nach Aktivitätskontrolle in einen Handschuhkasten gebracht. s. Bemerkung oben!

Np-Isolierung im Handschuhkasten:

7. Das mit Np beladene Harz wird aus der Glasfritte mit einer

Mischung von 5 ml HNO_3 8 M und 0,5 ml N_2H_4 0,5 M in die leere Glassäule gespült, mit dem Rest dieser Mischung wird Fe ausgewaschen.

8) Np wird mit einer Mischung von 5 ml HNO_3 0,35 M und 0,5 ml $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. 0,005 M eluiert (Probe).

Der erste ml wird verworfen.

9) Die Np-237-Standardlösung mit Indikator (s. 3) wird mit 10 ml HNO_3 8 M und zur Reduktion mit 2 ml einer Mischung von $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ -Lsg. 0,5 M und N_2H_4 0,5 M (1:1) versetzt, nach 15 min auf die mit Dowex 1X4 gefüllte Glassäule gegeben und weiter nach 7) und 8) behandelt (Standard).

10) Die Eluate 8) und 9) werden im Luftstrom getrennt zur Trockne gebracht und zur Reinigung nach 1) und 2) weiterbehandelt.

11) Np wird aus der organischen Phase mit 200 μl HNO_3 8 M reextrahiert. Von der Probe- und Standardlösung werden Zähltargets durch Elektrodeposition hergestellt und gegläht.

Messung:

12) Von jedem Target werden gemessen: das α -Spektrum (für Np-237) und das γ -Spektrum (für Np-239).