

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

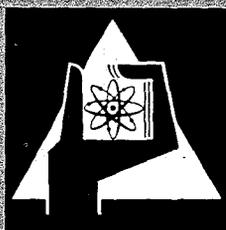
August 1970

KFK 1261

Institut für Radiochemie
Projekt Schneller Brüter

Emissionsspektroskopische Spurenbestimmungen in Kernbrennstoffen

E. Mainka, H.G. Müller



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

August 1970

KFK 1261

Institut für Radiochemie

Projekt Schneller Brüter

EMISSIONSSPEKTROSKOPISCHE SPURENBESTIMMUNGEN IN KERNBRENNSTOFFEN

von

E. Mainka und H.G. Müller

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



Zusammenfassung:

Der vorliegende Bericht beschreibt zwei quantitative, emissionsspektroskopische Analysenverfahren. Mit den dargestellten Methoden werden seit 1965 routinemäßig Abnahmekontrollen plutoniumhaltiger Kernbrennstoffe durchgeführt. Es können bis zu 17 Spurenverunreinigungen in einem Analysengang bestimmt werden.

Um Spektralinterferenzen zwischen Matrix und Spurenelementen herabzusetzen, sind Trennungen erforderlich. Die Auftrennung erfolgt einmal am Anionenaustauscher in salpetersaurer Lösung und zum Anderen durch fraktionierte Destillation. Durch diese Arbeitstechniken werden die Nachweisempfindlichkeiten gegenüber den Direktmethoden für die meisten Spurenelemente beträchtlich erhöht. Besondere Aufmerksamkeit ist der Herstellung von Standardproben gewidmet worden. Dabei konnte aufgezeigt werden, daß die zur Verfügung stehenden käuflichen U_3O_8 - Standardpräparate Nr. 95 (1-7) des NBL-Laboratoriums für die beschriebenen Analysenverfahren benutzt werden können.

Abstract

This report describes two quantitative analytical methods using emission spectroscopy. These methods have been applied on a routine basis since 1965 for acceptance controls of plutonium bearing nuclear fuels. Up to 17 trace impurities can be determined in a single analytical run.

To minimize spectral interferences separation between matrix and impurities is needed. Separation is achieved by ion exchange on the one hand and by pre-evaporation on the other. As a result, the detection efficiencies have been significantly increased for most trace elements as compared to the direct methods. Much attention is given to the preparation of standard samples. Finally, it can be demonstrated that it was possible in our case to use the commercially available U_3O_8 standard samples Nr. 95 (1-7) of the NBL Laboratory for the determination of impurities.

Inhaltsverzeichnis

TEIL I

A Einführung	1
B Bekannte Analysenverfahren	2

TEIL II

A Analysenvorschrift : Spurenbestimmung in Kernbrennstoffen mit Hilfe des Ionenaustauschverfahrens	8
B Analysenvorschrift : Spurenbestimmung in Kernbrennstoffen mit Hilfe des Verdampfungsverfahrens	20

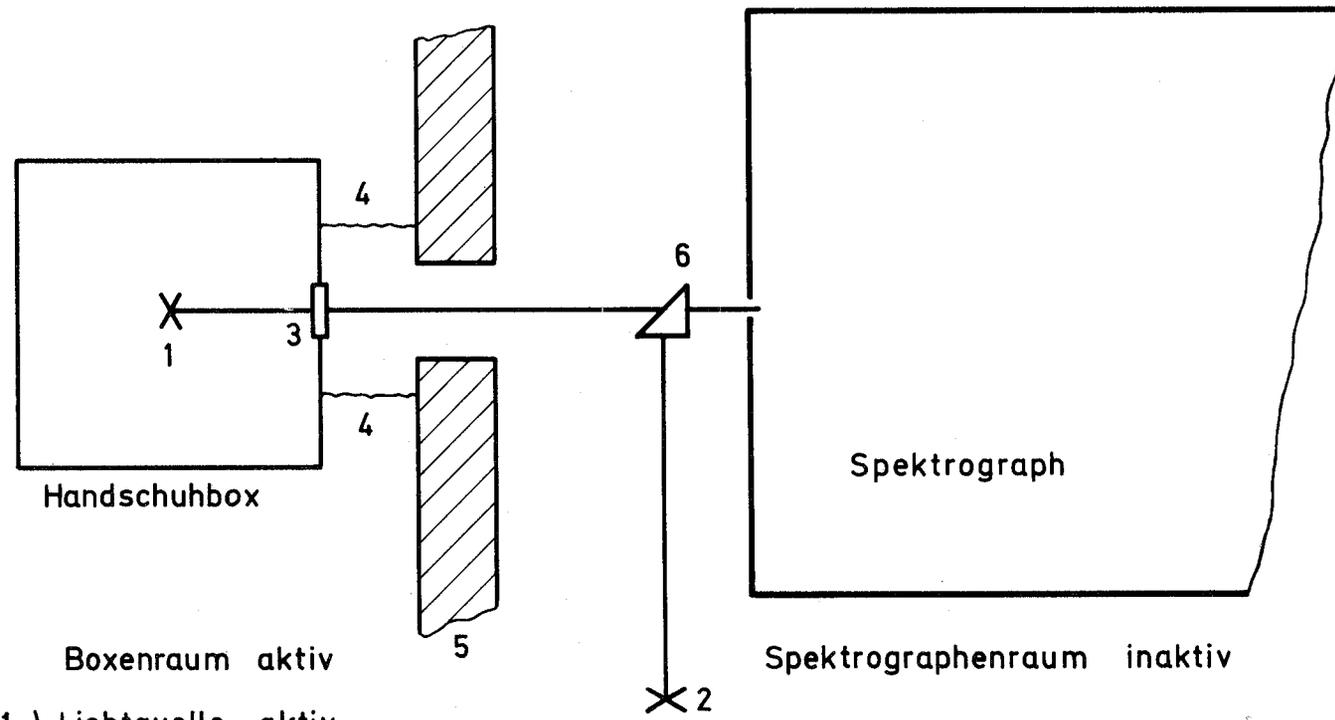


A Einführung

Uran-Plutonium-Mischoxide haben in den letzten Jahren als Kernbrennstoffe Bedeutung gewonnen. Der Gehalt an Spurenverunreinigungen in diesen Materialien ist besonderen Spezifikationen unterworfen. Bei der Herstellung von Brennelementen müssen deshalb Kontrolluntersuchungen ausgeführt werden, mit deren Hilfe der geforderte Reinheitsgrad garantiert werden kann.

Als rationelle und empfindliche Methode für die Bestimmung von Spurenelementen hat sich die Emissionsspektroskopie in vielen Fällen bewährt. In der Literatur sind auch schon eine Anzahl von Arbeitstechniken der emissionsspektroskopischen Spurenbestimmungen in Kernbrennstoffen beschrieben, die in einem späteren Abschnitt noch ausführlich besprochen werden sollen.

Ein wesentliches Problem der emissionsspektroskopischen Spurenbestimmung in Uran bzw. Plutonium liegt bei der sehr häufigen Überlagerung der Matrixlinien mit den Nachweislينien der zu bestimmenden Elemente. Der Linienreichtum der Spektren von Uran und Plutonium rührt von der Vielzahl der möglichen Elektronenkonfigurationen her, welche sowohl die neutralen als auch die ionisierten Atome aufweisen. Wegen der niedrigen Ionisationspotentiale von Uran und Plutonium die bei annähernd 4 eV liegen, lassen sich darüberhinaus die Spektren der einzelnen Anregungsstufen kaum trennen. Die Spektren werden außerdem von einem starken Untergrund begleitet, der von einer Kontinuumsstrahlung herrührt. Sie wird durch die Strahlung fester Teilchen verursacht und ist ein Charakteristikum für alle schwer flüchtigen Oxide. Man wird bei der emissionsspektroskopischen Spurenbestimmung in Kernbrennstoffen immer bestrebt sein, das Matrixspektrum zu unterdrücken.



- 1) Lichtquelle aktiv
- 2) Lichtquelle inaktiv
- 3) Quarzfenster
- 4) PVC - Folie
- 5) Trennwand
- 6) Umlenkprisma f. inaktive Arbeiten

Abb. 1 Aufstellung des Spektrographen

B Bekannte Analysenverfahren

Die Vielzahl von Veröffentlichungen, die auf diesem Arbeitsgebiet erschienen sind, lassen sich grob in zwei Rubriken einteilen:

1) Die Direktanalyse (1-7)

Die eingangs dargelegten Schwierigkeiten lassen sich teilweise dadurch umgehen, daß man Spektrographen hoher Auflösung benutzt und zudem die Probenmenge beschränkt. 50-500 µg Brennstoffmatrix pro Elektrodenpaar sind bei der Direktanalyse eine zulässige Arbeitsmenge.

Die Leistungsfähigkeit dieser Arbeitsweise zeigt Tabelle 1 auf, welche einer Arbeit von Johnson und Veyvoda (7) entnommen worden ist. Die in Klammern angegebenen Nachweisempfindlichkeiten konnten unter den gegebenen Bedingungen in unserem Labor erzielt werden. Sie sind im Vergleich mit den Werten von Johnson und Veyvoda in den meisten Fällen um den Faktor 2 schlechter. Für dieses Ergebnis kann die von uns gewählte Lichtführung verantwortlich sein.

Unter extremen Bedingungen spielt die Qualität der Optik und vor allem auch die Lichtführung der Anregungsquelle zum Spektrographenspalt eine nicht zu unterschätzende Rolle.

Für die Arbeiten in unserem Laboratorium ist wegen des großen Abstandes: Lichtquelle - Spektrographenspalt - vor allem die letzte Bedingung nicht erfüllt. Die Aufstellung ist von uns bewußt so gewählt worden. Der Spektrograph steht getrennt in einem inaktiven Labor. Auf diese Weise ist eine sonst mögliche Kontamination der kostspieligen Apparaturen ausgeschlossen. Außerdem haben wir zudem die Möglichkeit, an einem zweiten Anregungsstand inaktive Proben zu analysieren. Abb. 1 zeigt eine Skizze unserer Aufstellung.

Die z.Zt. geforderte Spezifikationsgrenze kann für eine Reihe von Elementen mit dieser Methode nicht erreicht werden.

Tabelle 1 Wellenlängen einzelner Analyseelemente und deren Nachweisempfindlichkeit.

Analysen element	Wellenlänge Å	Nachweisempf. ppm		Analysen element	Wellenlänge Å	Nachweisempf. ppm	
Ag	3280.68	10	(50)	Ge	3039.06	-	200 -
Al	3082.17	25	(50)	In	3256.09	-	100 -
As	2349.84	2000	-	La	4333.73	-	2000 -
Au	2427.95	200	-	Mg	2795.53	25	(50)
B	2497.73	25	(50)	Mn	2801.06	25	(50)
Ba	4554.04	25	-	Mo	3132.59	25	(100)
Be	2348.61	4	-	Nb	3094.18	2000	-
Bi	3067.72	100	(200)	Ni	3002.49	25	(50)
Ca	3933.67	25	(50)	Pb	2833.07	50	(50)
Cd	2288.02	100	(200)	Pd	3242.70	200	-
Ce	3942.75	10000	-	Sb	2598.06	1000	(200)
Co	3405.12	1000	(5000)	Sn	2893.99	25	(50)
Co	3147.06 ^{*)}	-	-	Th	3208.02	10000	-
Co	3082.62 ^{*)}	-	-	Ti	3199.92	200	(500)
Cr	3024.35	25	(100)	V	3185.40	40	-
Cu	3273.96	25	(25)	W	4294.61	2000	-
Fe	2599.57	50	(100)	Zn	3282.33	100	(200)
Ga	2874.24	100	-	Zr	3391.98	2000	-

^{*)}
Interne Standardlinie

Ein zweites Verfahren, bei dem der zu analysierende Kernbrennstoff direkt zur Anregung gebracht wird, beschreiben Kehlen und Vorsatz (8). Diese arbeiten nach der Methode der "Zeitaufgelösten Spektroskopie". Bekanntlich verändert sich die Intensität der einzelnen Spektrallinie zeitlich, wobei sich verschiedene Elemente auch unterschiedlich verhalten. Die Ursache dieser Änderung liegt einerseits in den verschiedenen Anregungspotentialen und andererseits in den unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen. Im Fall der Kernbrennstoffanalyse hat die Analysenmatrix gegenüber den Spurenverunreinigungen eine sehr hohe Verdampfungstemperatur. Durch die Wahl geeigneter Zeitintervalle können deshalb die Intensitätsverhältnisse zwischen Linien der Matrix und denen der Verunreinigungen zugunsten der letzten verschoben werden. Die Zeitauflösung führten Kehlen und Vorsatz mit Hilfe eines elektromagnetisch in Schwingung versetzten Spiegels durch. Als Anregungsart benutzten sie den Wechselstrombogen. Auch Uranverbindungen wurden auf diese Weise untersucht. Leider sind keine Nachweisempfindlichkeiten in der Arbeit angegeben.

2) Trennverfahren

a) Physikalisches Trennverfahren

a I) Die Direktverdampfung

aII) Die Vorverdampfung

Die älteste und bekannteste Methode der Spurenbestimmung im Uran ist die sogenannte "Carrier Distillation Method" (9). Das Verfahren baut auf der fraktionierten Destillation der Spurenelemente auf. Es wurde später auch für die Spurenbestimmung in Plutonium benutzt (10-15).

Bei der zuerst von Scribner und Mullin (9) beschriebenen Arbeitsweise findet der Verdampfungs- und Anregungsprozess der Verunreinigungen in einem Arbeitsgang statt. Um optimale Arbeitsbedingungen zu erhalten, ist eine spezielle Elektrodenform entwickelt worden. Für die Temperaturverhältnisse

im Gleichstrombogen spielen Elektrodenform und Dimension eine nicht zu unterschätzende Rolle. Und nur, wenn diese Tatsachen beachtet werden, läßt sich der gewünschte Trenneffekt erreichen.

Mandelstam und Mitarbeiter (16) trennen den Verdampfungsprozess von der Anregung. In einer speziellen Verdampfungsanlage werden die Verunreinigungen auf Hilfelektroden kondensiert. Die Anregung erfolgt erst in einem zweiten Schritt unter normalen Arbeitsbedingungen.

Beide Arbeitstechniken haben ganz allgemein dort Anwendung gefunden wo Spurenelemente in schwerflüchtigen Oxiden zu bestimmen sind.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird von eigenen Erfahrungen mit der Methode nach Mandelstam berichtet.

b) Chemische Trennverfahren

Im Prinzip sind es hier wieder zwei Verfahren, die ganz allgemein zur Lösung der Aufgabe herangezogen werden.

b I) Die Lösungsextraktion

b II) Die Ionenaustauschreaktion

I. Für Lösungsextraktionen sind in der Literatur Arbeiten mit Cupferron, Hexon und Thenoyltrifluoraceton beschrieben worden. In all den angegebenen Extraktionssystemen sind eine Anzahl von Elementen gleichzeitig erfaßbar, was gerade im Fall der Spurenanalyse erstrebenswert ist (17-19).

Die im Extrakt angereicherten Elemente werden eingedampft und der Rückstand emissionsspektroskopisch untersucht.

II. Über Ionenaustauschreaktionen der einzelnen Elemente in verschiedenen Lösungsmitteln berichten zahlreiche Veröffentlichungen. Analysenvorschriften, die diese Arbeitstechnik zur Spurenbestimmung in Kernbrennstoffen heranziehen, bauen auf diesen Arbeiten auf. Vor allem Brody, Faris und Buchanan (20) sowie Wenzel und Pietri (22) haben systematische Untersuchungen auf diesem Gebiet durchgeführt.

Wegen der relativ geringen Nachweisempfindlichkeit der "Direktanalysen" hatten wir zwischen den einzelnen Anreicherungsverfahren zu wählen. Die physikalischen Anreicherungsverfahren sind wegen der Einfachheit der Arbeitsweise sehr bestechend. Da man die Probe ohne Vorbehandlung zur Analyse bringen kann, ist die Gefahr, Analysenelemente in die Probe einzuschleppen, relativ gering. Eine Schwierigkeit sahen wir in der Präparation von Standardproben, die für festes Analysengut immer schwieriger ist als für Lösungen. Außerdem schien uns der Anwendungsbereich dieser Methode für manche Spurenelemente problematisch. Wie weit die schwerflüchtigen Oxide wie z.B. Al_2O_3 und CaO noch bestimmt werden können, war erst in Vorversuchen zu klären. Wir entschieden uns daher zunächst für ein chemisches Trennverfahren. Die Herstellung von Eichlösungen ist relativ einfach. Zu beachten ist in diesem Falle lediglich, daß die Nachweisempfindlichkeit eventuell durch Spurenelemente der benutzten Reagenzien begrenzt werden kann. Eine sorgfältige Blindwertbestimmung ist bei diesem Verfahren unerlässlich. Als Trennmethode wählten wir die Austauschreaktion am Anionenaustauscher. Hier war es die einfache Handhabung, die die Wahl bestimmte. Von der Aufgabenstellung her mußte die Arbeitsmethode so gewählt werden, daß sie auch in Handschuhboxen einfach und mit gewünschter Präzision durchgeführt werden kann.

Bei der Ausführung unserer Untersuchungen bauten wir weitgehend auf der Arbeit von Wenzel und Pietri (22) auf.

Im zweiten Teil dieses Berichtes werden Einzelheiten dargestellt und Ergebnisse diskutiert. Der Aufbau dieses Abschnittes erfolgt nach der im KFK-Bericht 387 (1965) bewährten Methode, d.h., das zu beschreibende Analysenverfahren wird in drei Teilabschnitte gegliedert.

Teil a gibt einen kurzen Überblick über die Art der Arbeitsweise;

Teil b enthält die Arbeitsvorschrift und alle zur Durchführung der
Analyse notwendigen Angaben;

Teil c berichtet über wissenswerte Einzelheiten des Verfahrens wie z.B.
über die Störmöglichkeiten, Reproduzierbarkeit und Zeitbedarf.

Teil II.

A Emissionsspektroskopische Spurenbestimmung in Kernbrennstoffen mit Hilfe des Ionenaustauschverfahrens.

a Prinzip

Die Trennung Spurenelemente - Matrix erfolgt am Anionen - Austauscherharz Dowex 1 in salpetersaurer Lösung. Das Pu^{4+} -Ion wird als Nitratkomplex am Austauscherharz fixiert, während U^{6+} im gleichen Austauschersystem verzögert wandert. Die zu bestimmenden Spurenelemente passieren als Kationen die Austauschersäule ungehindert (20). Eine entsprechende Austauscherfraktion, die noch keine U^{6+} -Ionen enthält, wird gesammelt. Einen aliquoten Teil dieser Fraktion bringt man auf präparierte Kohleelektroden. Im Gleichstrom-Abreißbogen von 10 A erfolgt die Anregung. Anhand von Vergleichsspektren, die mit Standardlösungen erzielt wurden, nimmt man die quantitative Bestimmung vor.

Analysenschema

Auflösen am Rückflußkühler mit 11m HNO_3 + 0,05m NH_4F .

Zugabe von Co-Lösung als internen Standard.

Trennung der Matrix - Spuren am Anionenaustauscher.

Präparieren der Elektroden.

Anregung und Auswertung der Spektren.

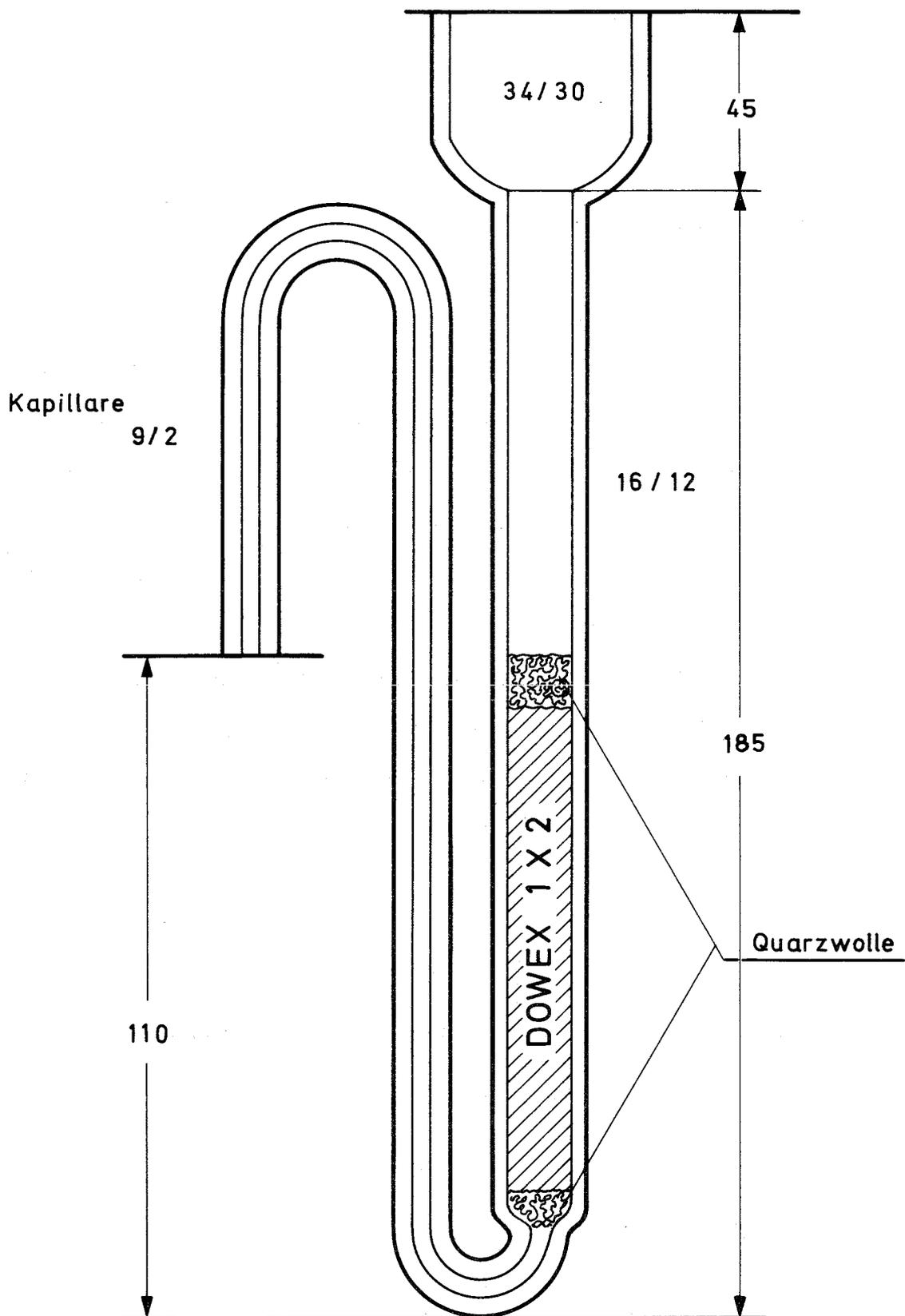


Abb. 2 Ionenaustauschersäule

b I. Analysenvorschrift

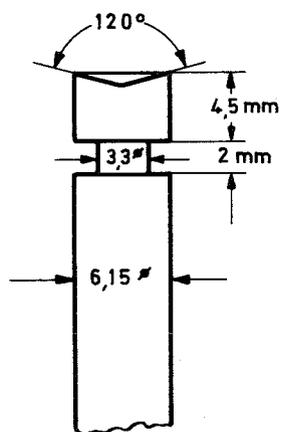
Bemerkung

- 1) 1 g der Analysenprobe (PuO_2 bzw. $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ -Gemisch) wird in 40 ml Salpetersäure (11 m HNO_3 mit 0,05 m NH_4F) am Rückflußkühler gelöst (Lösungsdauer \sim 4 Std.) Die gelöste Probe überführt man in einen 50 ml Meßkolben. Als Vergleichselement fügt man zuerst 0,5 ml einer Co-Lösung (1 mg Co/ml) zu und füllt dann mit 6 m HNO_3 bis zur Marke auf.

- 2) Zur Trennung der Spurenelemente von der Matrix wird die in Abb. 2 dargestellte Austauschersäule benutzt. Sie ist mit nachgereinigtem Dowex 1x2 (100-200 mesh) gefüllt. Bei einer lichten Weite von 12 mm der Austauschersäule und bei 70 mm Füllhöhe beträgt das Säulenvolumen 10 ml. 10 ml der Analysenlösung werden auf die Austauschersäule aufgegeben. Anschließend wäscht man portionsweise (5ml) mit 8 m HNO_3 nach. Die ersten 10 ml die durch Zugabe der Analysenprobe aus der Säule austreten, können verworfen werden. Zur Analyse werden die nächsten 10 ml benutzt. Bei dieser Arbeitsweise verhindert man, daß 1. die Analysenlösung zu sehr verdünnt wird und daß 2. Uranionen in die zu untersuchende Lösung gelangen. Rein visuell läßt sich die Elution des Urans durch das Wandern der stark gelben Zone beobachten.

Um Kontaminationen der Lösung mit Glasbestandteilen zu vermeiden, führt man alle Operationen zweckmäßig in Quarzgefäßen durch. Als Reagenzien benutzt man möglichst solche der Qualität "Suprapure".

Die Form der Austauschersäule ist so gewählt, daß ein Trockenlaufen des Harzes ausgeschlossen ist. Als Gefäßmaterial benutzen wir auch hier Quarz. Sowohl die Nachreinigung als auch die Präparation der Säule wird in Abschnitt b V bzw. b III beschrieben.



Elektrodenform f. Austauschverfahren

Abb. 3

Man eluiert mit 8 m HNO_3 weiter, bis alles Uran durchgelaufen ist (50 ml). Das Plutonium wird mit 100 ml 1 m HNO_3 anschließend eluiert. Um für spätere Versuche die Säule wieder funktionsbereit zu haben, wird mit 50 ml 8 m HNO_3 gewaschen. Bleibt eine Austauschersäule über längere Zeit ungenutzt, empfiehlt es sich mit 20 ml 8 m HNO_3 vorzuwaschen, ehe man neue Analysenlösung aufgibt.

- 3) Selbstgefertigte Kohleelektroden der Qualität RWO (Abb. 3) verwenden wir zur Anregung. Sie entsprechen in etwa der Form RW 0042. Vor dem Auftropfen der Analysenlösung werden die Elektroden mit folgenden Lösungen vorpräpariert: 1 Tropfen (0,05 ml) einer gesättigten Ag_2SO_4 -Lösung wird auf jede Elektrode aufgetropft. Bei etwa 100°C läßt man die Lösung eintrocknen. Nachdem die Elektroden etwa auf 30°C abgekühlt sind, gibt man nacheinander 5 Tropfen (0,125 ml) einer CCl_4 -Lösung zu, die 2%ig an Paraffin ist und 1%ig an Triphenylchlormethan. Die so vorbereiteten Elektroden werden dann bei 70°C getrocknet. Sie sind nun zur Aufnahme der Analysenlösung bereit.
- 0.2 ml Analysenlösung werden auf jede Elektrode aufgegeben (4 Portionen von 0,05 ml). Für jede Analyse benötigen wir 2 präparierte Elektroden. Auf diese Weise war es uns möglich, die gewünschte Nachweisempfindlichkeit zu erlangen ohne die zur Analyse benutzte Fraktion einzuengen, was wegen des Platzmangels in unseren Handschuhboxen vorteilhaft war. Außerdem glauben wir, die Korrosion der Metallgeräte in den Boxen eingeschränkt zu haben.

Die Qualitätsangaben beziehen sich auf Kohlestäbe der Firma Ringsdorff.

Das Ag_2SO_4 dient als spektrophischer Puffer.

Die Zugabe von Triphenylchlormethan reduziert den Borsäureverlust, der beim Abdampfen der Säure auftritt, um den Faktor 10.

4. Die Anregung erfolgt mit dem Gleichstromdauerbogen von 10 A. Die Belichtungszeit ist nach dem Studium von Fahr-spektrogrammen auf 30 sec festgesetzt worden. Es werden jeweils zwei Elektroden gegeneinander geschaltet. Es läßt sich so das Verhältnis Linie/Untergrund vorteilhaft beeinflussen. Von jeder Probe werden 3 Parallelbestimmungen durchgeführt. Der Abbrand erfolgt in einer geschlossenen Glocke, die mit einem Argon-Sauerstoffgemisch 80:20 (400 l/h) gespült wird. Der Elektrodenabstand beträgt 3 mm. Als Spektラルapparat steht uns ein 3,5 m Gitterspektrograph in Ebert-Aufstellung der Firma RSV zur Verfügung.

Die Lichtführung zwischen Lichtquelle und Spalt erfolgt über eine Zwischenabbildung.

Als Negativmaterial verwenden wir die Kodak-Platten B 10.

Wir entwickeln mit dem Kodak-Entwickler D-19, den wir unverdünnt 1 x verwenden. Die Temperatur des Entwicklers beträgt 18°C. Die Entwicklungsdauer ist auf 3 min. festgesetzt. Wir benutzen eine Schaukelentwicklung.

Eine 3%ige Essigsäure dient als Stoppbad (30 sec).

Mit dem normalen Kodak-Fixierbad wird fixiert. Nachdem die Platte ausfixiert ist, wird noch 1 min. nachfixiert. Das Fixierbad kann öfter benutzt werden.

Die Platten werden nach dem Trocknen photometriert.

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des Rechenbrettes Aristo-Respektra. Als Vergleichselement wird in den meisten Fällen Cobalt benutzt. Alle gemessenen Linienintensitäten sind einer Untergrundkorrektur unterzogen worden.

b.II. Herstellung der Standardlösungen

1 g UO_2 der Qualität "nuclearrein" wird, wie die zu analysierenden Proben, in 40 ml 11 m HNO_3 + 0,05 m NH_4F am Rückflußkühler etwa 4 Std. gekocht. Die Probe selbst ist meist sehr schnell gelöst. Wegen der Blindwertkontrolle kochten wir aber so lange, wie im allgemeinen zum Lösen der Mischoxide notwendig war. Parallel dazu ist eine Stammlösung durch Einwaagen der zu bestimmenden Elemente hergestellt worden (die meisten Elemente sind als Nitrate eingewogen worden). Wo das nicht möglich war, nahmen wir Oxide, bzw. Metalle. Es wurden durchweg p.A.-Substanzen verwendet. Die Lösung erfolgte in 8 m HNO_3 . Die zu bestimmenden Verunreinigungen lagen in folgenden Konzentrationen vor:

Element:	Al	B	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb
ppm Gehalt pro ml	100	10	100	100	100	1	300	60	20	20	100	60	60
Element:	V	Zn											
ppm Gehalt pro ml	20	100											

0,5 bzw. 1; 2 und 4 ml dieser Stammlösung wurden jeweils den 40 ml der Ausgangslösung zugefügt. Als internen Standard fügten wir noch 0,5 ml einer Co-Lösung zu (siehe S.6). Anschließend wurde auf 50 ml aufgefüllt. Die Durchführung der Analyse erfolgte wie in Abschnitt b.I. beschrieben. Der Konzentrationsbereich der Verunreinigungen ist so gewählt worden, daß der zu erwartende Spurengehalt der Probe innerhalb des Eichbereiches lag.

b.III. Präparation der Austauschersäulen

Bei dem angeführten Analysenverfahren muß ganz besondere Sorgfalt der Präparation der Austauschersäule gewidmet werden. Wir sind dabei wie folgt vorgegangen:

Ehe eine Säule beschickt wird, trocknen wir das nachgereinigte Harz im Trockenschrank bei 100°C . Für die Füllung einer Säule wogen wir 2,3 g trockenes Austauscherharz ein und bringen es in 30 ml 8 m HNO_3 zum Quellen.

In das als Säule verwendete Quarzgefäß wird ein Quarzwollepfropfen eingebracht und danach 10 ml 8 m HNO_3 aufgegeben. Auf die ablaufende HNO_3 schütteten wir anschließend das vorbereitete, aufgeschwemmte Harz. Auf diese Weise soll ein unterschiedliches Absitzen des Austauscherharzes verhindert werden. Die Tropfgeschwindigkeit soll bei 5 ml Lösung auf der Säule 10 Tropfen/min, sein. Eine Tropfgeschwindigkeit läßt sich durch die Stärke des Quarzwollepfropfens entsprechend regulieren. Werden all die beschriebenen Maßnahmen beachtet, so lassen sich sehr einheitliche Austauschersäulen herstellen, die bei wechselseitiger Benutzung gut reproduzierbare Ergebnisse liefern.

b.IV. Kontrolle der Austauscherfunktion

Da bei der beschriebenen Arbeitsmethode nur eine Teilfraktion zur Analyse gelangt, muß nicht nur der günstigste Fraktionsbereich festgelegt werden, auch die Reproduzierbarkeit der anteilmäßigen Spurengehalte muß gewährleistet sein. Um die notwendigen Aussagen zu erhalten, führten wir folgende Kontrollversuche durch:

1. Zur Bestimmung des günstigsten Fraktionsbereiches bereiteten wir eine entsprechende Standardlösung, die anstelle des inaktiven Co das Isotop Co-60 enthielt. Die Elution erfolgte unter den angegebenen Bedingungen mit 8 m HNO_3 · 2 ml Portionen sind nacheinander gesammelt worden. Die Gesamtaktivität der einzelnen Fraktionen bestimmen wir anschließend. Einen zweiten Versuch führten wir anschließend unter gleichen Bedingungen mit dem Isotop Na-22 durch. Auch das Uran-Element sammelten wir in 2 ml Fraktionen.

Elutionsdiagramm

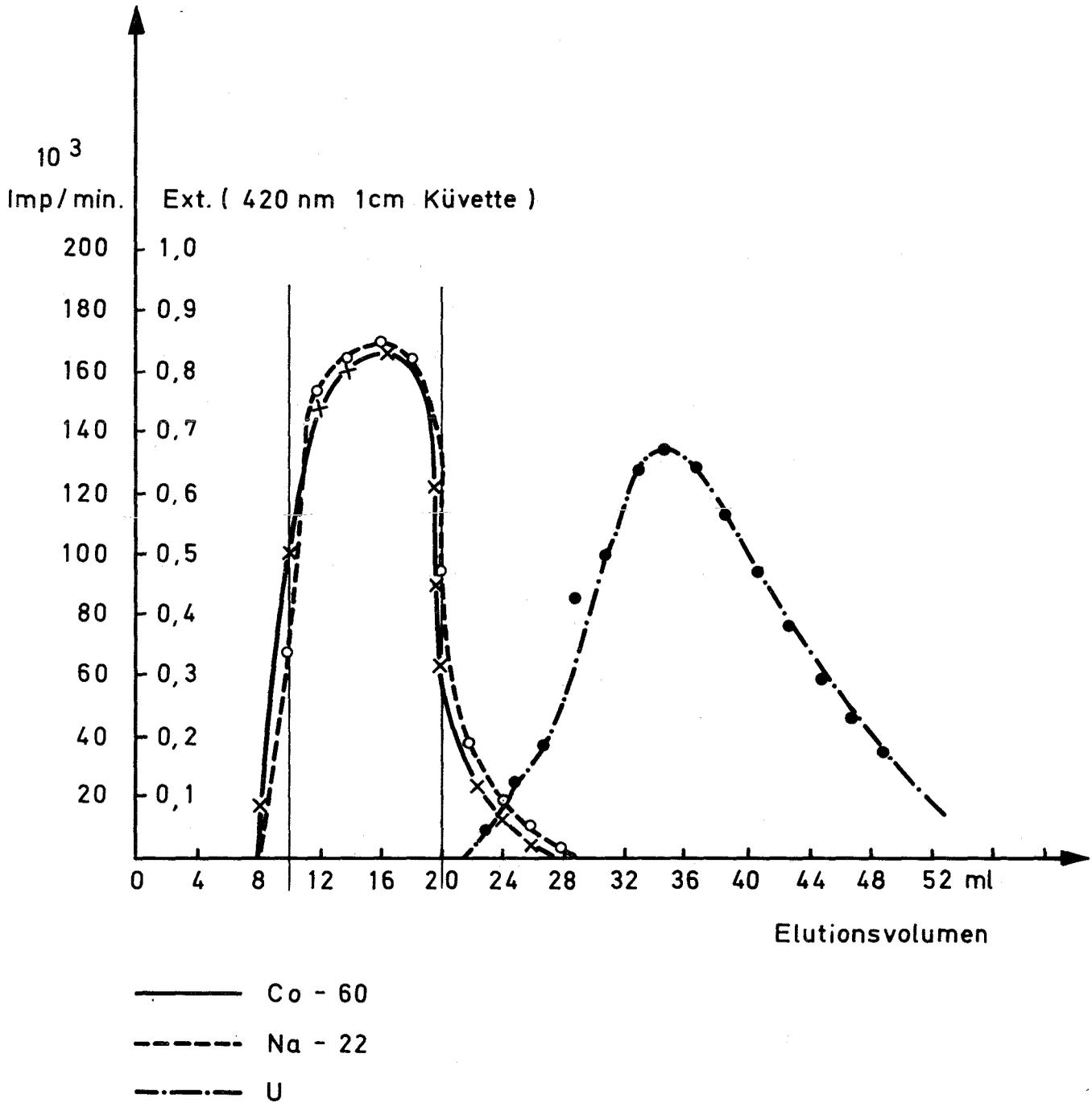


Abb. 4

Hier bestimmen wir die Extinktion der Lösung bei 420 nm. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Unter diesen Bedingungen erhielten wir eine Ausbeute für Co von 85% und für Na von 87%. Die Ergebnisse ließen sich auf 2% reproduzieren. Diese Ergebnisse erhielten wir mit Austauschersäulen von 12 mm lichter Weite und 70 mm Höhe. Bei einer Austauscherrhöhe von 60 mm bestimmten wir ebenfalls für Co-60 die Ausbeute. Sie war unter diesen Bedingungen ebenfalls reproduzierbar und betrug 68%. Aus den Versuchen geht hervor, daß bei der nötigen Sorgfalt gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Voraussetzung ist, daß sowohl Standard- als auch Analysenproben unter vergleichbaren Bedingungen analysiert werden. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß wir Co als Internen-Standard benutzen. Für die Bestimmung der Nachweisempfindlichkeit ist es auch wichtig, die Ausbeute der zu bestimmenden Spurenelemente unter den gegebenen Arbeitsbedingungen zu kennen.

Die Untersuchung führten wir emissionsspektroskopisch durch. Dazu stellten wir uns Standardproben ohne den Uranteil her. Wir analysierten diese Probe einmal, ohne daß sie über die Austauschersäule gegeben wurden. Zum Anderen untersuchten wir eine entsprechende Probe, der nach dem Austausch 10 µl eines entsprechenden Co-Standards zugesetzt wurden. In Tab. 3 ist das Ergebnis zusammengestellt.

Tab. 2 Bestimmung der Ausbeute einzelner Elemente in der zur Analyse benutzten Austauschfraktion

Element	B	Al	Ca	Cd	Cr	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	V	Co
% Gehalt													
Ausbeute	80	80	80	85	85	75	80	75	55	87	75	65	85%

Die Tabelle zeigt, daß die für die einzelnen Elemente erhaltenen Ausbeuten untereinander vergleichbar sind. Da die emissionsspektroskopische Analysen-

methode zu den sogenannten Vergleichsverfahren gehört, und da die Standardproben unter den gleichen Bedingungen analysiert worden sind, kann bei der Auswertung der Ergebnisse die Ausbeute unberücksichtigt bleiben. Für die Aufstellung der Eichfunktion sind die gemessenen Ergebnisse direkt benutzt worden.

b.V. Chemikalien

HNO₃ Qualität "Suprapur" 11 m, 8 m, 6 m, 1 m,

NaOH 0,1 m p.A.

Dowex 1 x 2, 100 - 200 mesh (selbst nachgereinigt)

Nitrate, bzw. Oxide oder Metalle, p.A. Qualität

Ag₂SO₄ p.A.

CCl₄ p.A.

Paraffin Erst.P. etwa 69-73° C DAB6

Triphenylchlormethan

Kohlestäbe Qualität RWO (Firma Ringsdorff)

Nachreinigung des Harzes:

10 g Dowex 1 x 2 werden in 100 ml 1/10 mol NaOH zwei Stunden behandelt. Nach dem Waschen mit etwa 5 l H₂O dest. wird das Harz an der Luft getrocknet. Um reproduzierbare Einwaagen zu erzielen, trockneten wir das Harz vor dem Gebrauch 2 Std bei 100°C.

b.VI. Geräte

Quarz bzw. Polyäthylengefäße

λ-Pipetten, später Mikropipetten "Marburg"

Als Elektrodenständer haben sich Al-Blöcke bewährt, die mit Epoxidharz überzogen worden waren.

Plangitterspektrograph 3,5 m der Firma RSV

Anregungsgerät RSV FES und GTT

Auswertegerät Fuess Doppelprojektor

Rechenbrett Aristo Respektra

C.I. Diskussion der Analysenergebnisse

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 3 Analysenergebnisse des Austauschverfahrens

Analysen- element	Analysen- linie (Å)	rel. Standard- abweichung d. Meßwerte (%)	Blindwert U ₂ O ₈ Angabe d. Herst. (ppm)	Blindwert gefunden (ppm)	Nachweisempfind- lichkeit (ppm)
Al	3082,2	+ - 10	2,5	10	0,1
Ca	3179,3	± 20	---	10	10
Cd	3261,1	± 15	0,1	n.n.	10
Co	3072,3 ⁺	---	---	----	--
Cr	2835,6	± 7	8	5	1
Cu	3247,5	± 10	5	0,5	0,1
Fe	3020,6	± 11	40	10	10
Mg	2772,8	± 9	---	10	0,5
Mn	2794,8	± 15	15	5	1
Mo	3170,4	± 7	5	5	10
Na	3303,0	± 30	---	20	10
Ni	3050,8	± 14	8	5	1
Pb	2833,1	± 10	---	10	1
V	3183,9	± 11	10	10	10
Zn	3345,0	± 20	---	n.n.	---
B	2496,8	Faktor 3	0,1	10	5

⁺ Diese Linie wird als Vergleichslinie benutzt.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß wir mit jeder Versuchsserie von 4 Analysenproben 2 Standardproben analysierten (6 Proben können auf einer Platte aufgenommen werden, wenn von jeder Probe 3 Parallelbestimmungen durchgeführt werden). Auf diese Weise lassen sich Parallelverschiebungen der Eichgraden leicht korrigieren. Letztere treten manchmal durch Beläge auf den Linsen bzw. Filtern auf.

In Tabelle 4 ist ein Vergleich der Analysenergebnisse bei mehrfacher Wiederholung des gesamten Analysenganges zusammengestellt. Zwischen den Durchführungen der jeweiligen Analysen lagen mehrere Wochen. Außerdem waren während der Versuche die Austauschersäulen gewechselt worden.

Tabelle 4 Reproduzierbarkeit der Messungen (Proben-Mischung 93-94-95

UO₂ -PuO₂ Mischoxid-Pellets der Firma ALKEM)

Analysenelement	Mn	Cr	Pb	Mg	Fe	Ni	Al	Ca	V	Mo	Cu	B (ppm)
1. Analyse	6	5	15	30	45	15	15	150	10	10	1	10
2. Analyse	2	7	10	30	35	10	15	160	10	10	5	10
3. Analyse	2	5	5	30	45	5	10	110	10	10	5	10
Mittelwert	3	6	10	30	42	10	13	140	10	10	4	10
Standardabweichung(%)	+ 78	+ 19	+ 50	-	+ 14	+ 50	+ 22	+ 19	-	-	+ 59	-

Die Werte der Elemente Mn, Pb und Ni liegen in der Größenordnung des Blindwertes und sind deshalb mit einem großen Fehler behaftet (= 50%). Fe und Ca zeigen, daß die Genauigkeit von 20% erreicht werden kann.

In Tabelle 5 werden Analysenergebnisse des Hanfordlaboratoriums den eigenen Werten der gleichen PuO₂-Serie gegenübergestellt.

Tabelle 5 Analysenvergleich

Probe	Analysenelement	Hanford (ppm)	IRCh (ppm)	Probe	Hanford (ppm)	IRCh (ppm)
27-1-14	Ca	500	500	27-1-15	500	450
	Cr ¹⁾	5	10		5	15
	Fe	55	50		86	65
	Ni ¹⁾	5	20		5	20
	Al	50	85		50	60
	Mn ¹⁾	10	25		10	25
	Pb	2	10		2	10
	Mg	1	30		1	35
	V	100	10		100	10
	Mo	10	10		10	10
	Cu	1	5		1	10
	B	1	10		1	10

1) Die Genauigkeit der Cr-, Ni- und Mn-Werte ist von dem relativ hohen Blindwert beeinflusst. Der Blindwert für Cr, Ni und Mn beträgt 5 ppm, für Mg 10 ppm.

Die Nachweisempfindlichkeit dieser Arbeitstechnik kann durch Eindampfen des Analyseneluats um den Faktor 25 gesteigert werden. Wir haben bisher davon keinen Gebrauch gemacht, da wir die geforderten Nachweisgrenzen auch so erreichen konnten. Das Einengen von saueren Lösungen in Handschuhboxen führt zu erheblichen Korrosionserscheinungen, die wir bisher vermeiden konnten.

C.II. Zeitbedarf

An zwei Arbeitstagen können alle Spurenelemente in 4 Proben einschließlich 2 Eichstandards analysiert werden. Alle Vorbereitungsarbeiten sind in diesem Zeitplan berücksichtigt.

C.III. Die Austauschreaktion von Pu^{4+} und U^{6+} in salpetersaurer Lösung

Die Austauschreaktionen von U-Pu-Mischlösungen werden im allgemeinen in konzentrierter, salzsaurer Lösung vorgenommen. In diesem Milieu wird sowohl U als auch Pu vollkommen absorbiert. Unter diesen Bedingungen können die Elemente Fe, Cr, Mo und Zn nicht bestimmt werden, da sie ebenfalls vom Austauschharz festgehalten werden. Zum Vergleich ist in den Tabellen 6 und 7 das Absorptionsverhalten der einzelnen Elemente am Dowex 1-Austauschharz in salpetersaurer bzw. salzsaurer Lösung dargestellt.

Tabelle 6 Absorptionsverhalten der einzelnen Elemente am Dowex 1 Anionen-
Austauscher in salpetersauren Lösungen. (nach Kolthoff (21))

Elemente, die nicht absorb. werden	Säuregehalt (molar)	Elemente die teilweise absorb. werden	Säuregehalt (molar)	Elemente die vollst. absorb. werden	Säuregehalt (molar)
Al, Am(III), B, Ba Be, Ca, Cm(III), Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Pu(III), Rb, Rh, Ru, Cs, Sm, Sr, Tb, Te, Ti, Tm, V, Y, Yb	0,1 bis 15	Pu(IV)	1 bis 3	Ag	1 bis 2
		As	1 bis 5	Re	1 bis 3
		Nb, Pt, Sn, Ti, Zn } Zr	1 bis 14	Hg	1 bis 4
		Np(IV)	2 bis 4	Pd	1 bis 8
		Ag	2 bis 14	Bi	1 bis 11
		Re, Th	3 bis 4	Au	1 bis 12
		Ce	4 bis 8	Au	1 bis 14
		Hg	4 bis 14	Pu(IV)	3 bis 14
		Pd	8 bis 14	Np(IV) } Th(IV) }	4 bis 14
		Bi	11 bis 14		

Tabelle 7 Absorptionsverhalten der einzelnen Elemente am Dowex-1
Anionenaustauscher in salzsauren Lösungen (nach Kolthoff (21))

Elemente die nicht absorp. werden	Säuregehalt (molar)	Elemente die teilweise absorb. werden	Säuregehalt (mol)	Elemente die vollst. absorb. werden	Säuregehalt (mol)		
Ac, Al, Am(III), Be Ca, Ce, Cs, Eu, Fr, K, La, Li, Mg, Mn(II), Na, Ni, Pu(III), Ra, Rb, Re(III), Sr, Th, Y	0,1-12	Fe(III), Mo, } Pu(IV)	0,1 bis 3	Ag, Nb	1 bis 8		
		Ge	1 bis 12	Cu(I), Tc(III)	2 bis 10		
		Pa, Np(IV)	1 bis 5	Cu(II), Fe(III), Ga, } In, Mo(VI), Os, Pd } Pu(IV), Re(VII)Rh, }	3 bis 12		
		U	2 bis 12	Ru(IV), Zn			
		Zr	3 bis 8	Np(IV) Pa, Ta	5 bis 12		
		Cd, Co	5 bis 12	Fe(II), Zr	8 bis 12		
		Ca, Cr(III) Mn(IV), Pb, Sc(III)	12	Cr(VI), Hf, Sb, Sn } Te(IV), Ti(IV) }	10 bis 12		
		Ti(III), V(IV)					
						Cd, Co, U	12

- 1) Graphitbackenhalter, wassergekühlt, verschiebbar
- 2) Elektrodenhalter, " " , schwenkbar
- 3) Tiegel mit Probe
- 4) Elektrode
- 5) Stromanschlüsse 0-9V, 0-600 A
- 6) Graphitbacken

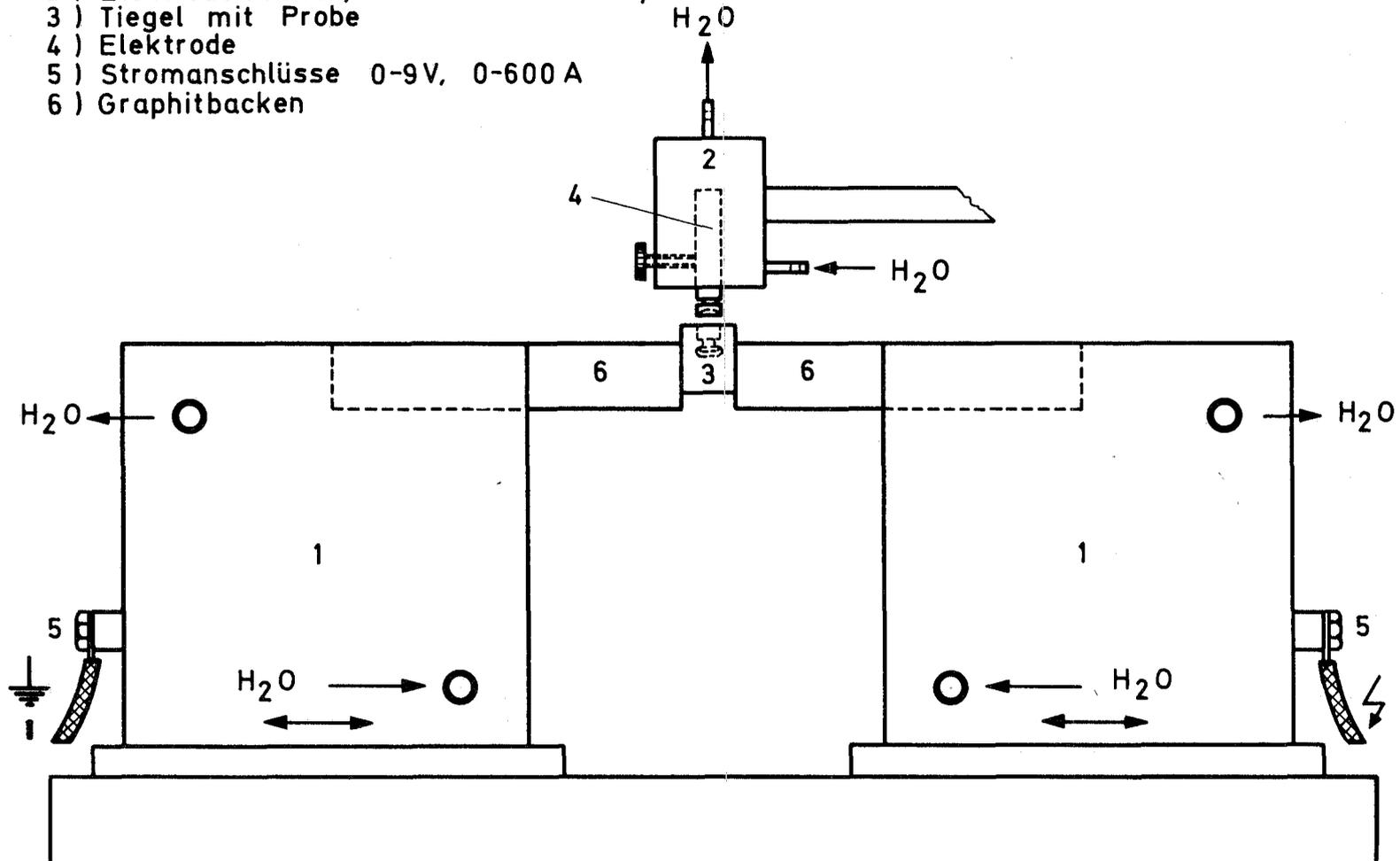


Abb. 5 Ofen für Vorverdampfung

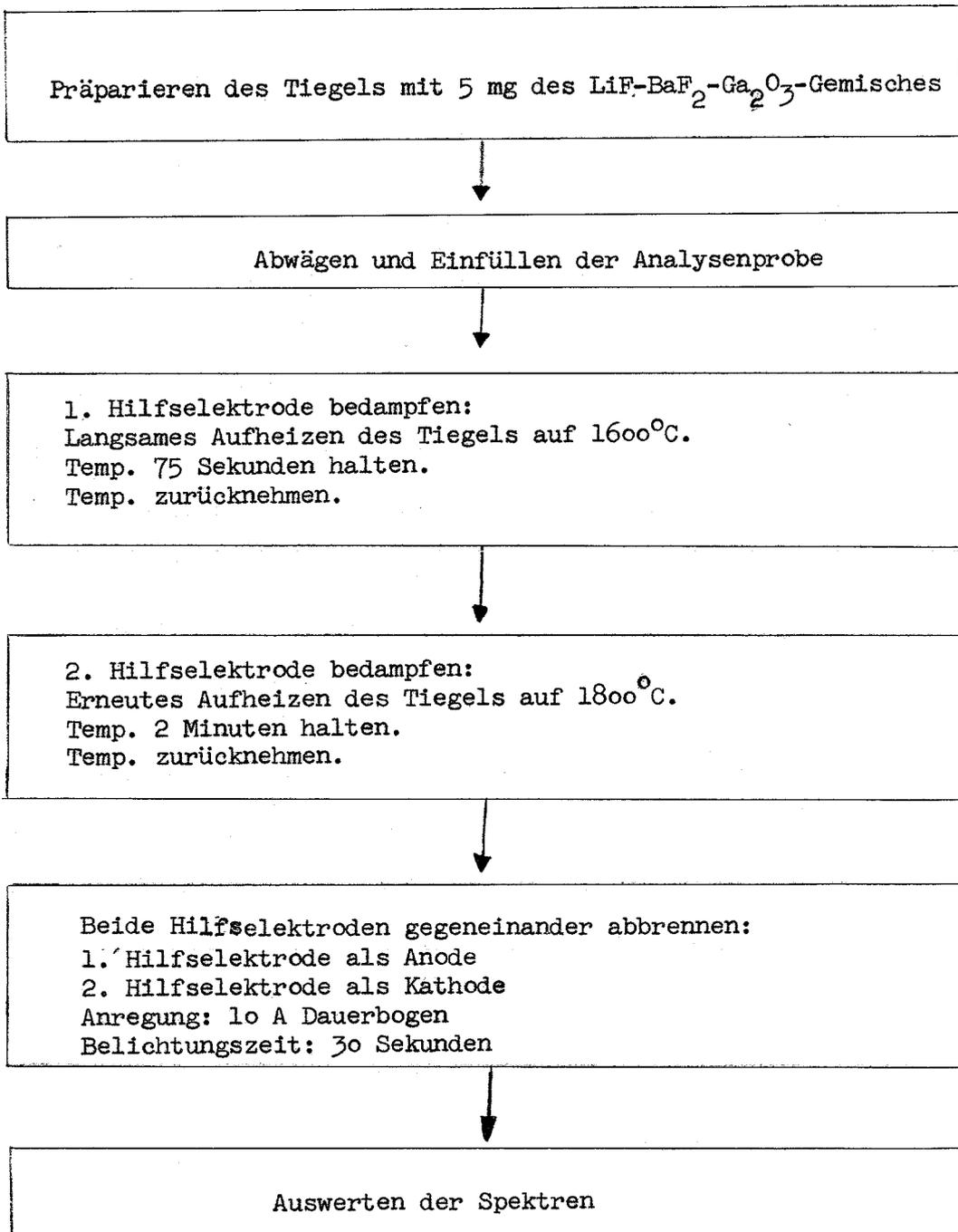
B. Emissionsspektroskopische Spurenbestimmung in Kernbrennstoffen mit
Hilfe der Vorverdampfungstechnik

a. Prinzip

Die Vorverdampfungsmethode nach Mandelstam (16) gehört zu den physikalischen Trennmethoden. Die Spurenelemente werden durch fraktionierte Destillation bei Temperaturen zwischen 1100 und 1800^oC von der Matrix getrennt. Die zu analysierende Probe wird in einen kleinen Kohletiegel gefüllt, der zuvor mit der sogenannten Verdampfungshilfe beladen worden ist. Als Verdampfungshilfe werden Salzgemische benutzt, die fördernd die Destillation der Spurenelemente beeinflussen. Sie können je nach den zu bestimmenden Spurenelementen unterschiedlicher Zusammensetzung sein. Über die Wirkungsweise solcher Zusätze wird z.Zt. noch diskutiert, da es sich sicher um sehr komplexe Vorgänge handelt.

In einer speziellen Verdampfungsanlage (Abb. 5) werden die Verunreinigungen aus der Probe herausdestilliert und auf einer wassergekühlten Hilfselektrode kondensiert. Zur emissionsspektroskopischen Bestimmung wird die Hilfselektrode mit dem Kondensat im Bogen zur Anregung gebracht.

Analysenschema für die Vorverdampfungs-
methode mit $\text{LiF-BaF}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ als Verdampfungs-
hilfe

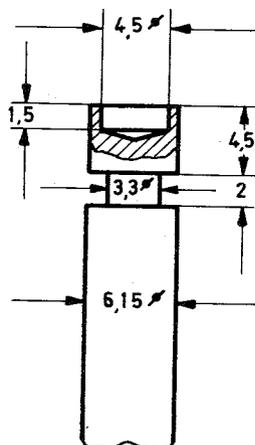




Tiegel für Vorverdampfung

Tiegeldurchmesser : 9,3 mm
Tiegelänge : 20,0 mm
Bohrung : 4,1 mm \varnothing , 6,0 mm tief

Abb. 6



**Elektrodenform für
Vorverdampfungsverfahren**

Abb. 7

b.I. Arbeitsvorschrift

5 mg des Verdampfungshilfsgemisches werden in den Tiegel (Abb. 6) eingebracht. Darüber füllt man 50 mg Analysenmaterial. Zum Füllen benutzt man einen Spezialtrichter, der verhindert, daß das Probegut auf den Rand des Tiegels fällt. Der Tiegel wird nun zwischen den Ofenbacken fixiert. Die Hilfselektrode (Abb. 7) justriert man 1 mm über dem Tiegelrand. Nachdem die Wasserkühlung der Verdampfungsanlage eingeschaltet worden ist, kann mit dem Aufheizungsprozess begonnen werden. Es ist notwendig, diesen Arbeitsschritt langsam durchzuführen (~ 1 min), damit ein eruptives Versprühen der Probe verhindert wird. Von dem Augenblick an, da der Tiegel 1600°C erreicht hat, wird die Temperatur 75 sec konstant gehalten, während dieser Zeit verdampfen ein grosser Teil der Verunreinigungen und die zugesetzte Verdampfungshilfe.

Um Verluste durch Abbröckeln des Kondensats zu verhindern, wird in einer zweiten Verdampfungsperiode bei 1800°C eine zweite Hilfselektrode als Spurenfänger benutzt. Hauptsächlich die Spurenverunreinigungen, die schwerflüchtige Oxide bilden, wie z.B. NiO , Al_2O_3 aber auch CaO kondensieren auf dieser Elektrode. Die Heizperiode beträgt diesmal 2 min. Diese relativ lange Verdampfungszeit garantiert zuverlässigere Werte für die schwerflüchtigen Oxide. Zur emissionsspektroskopischen Anregung werden die beiden Elektroden mit den Kondensaten gegeneinander geschaltet. Die Elektrode mit den leichtflüchtigen Oxiden dient als Anode, die zweite Elektrode als Kathode. Einen Gleichstrombogen von 10 A benutzen wir als Anregungsquelle. Die Belichtungszeit ist auf 30 sec festgesetzt. Der Elektrodenabstand beträgt 4 mm.

Bemerkung:

Als Verdampfungshilfe benutzen wir eine Mischung von LiF , BaF_2 und Ga_2O_3 im Mischungsverhältnis 1:1:1; außerdem wird Co_2O_3 dieser Mischung zugesetzt. Auf 1,5 g der Verdampfungsline kommen 10 mg Co_2O_3 . Co dient als interner Standard.

Die Chemikalien werden fein zerpulvert und in dem "Mixer Mill" von Spex gemischt.

Als Negativmaterial werden auch für dieses Verfahren Kodak B 10 Platten verwendet, die sich bei der Spurenanalyse mit Nachweislinien im UV-Gebiet bestens bewährt haben. Das Entwicklungsverfahren und auch die Auswertung der Platten entsprechen den Angaben bei der Austauschertechnik.

b.II. Herstellung der Eichstandards

Für die Bestimmung von Verunreinigungen in PuO_2 benutzten wir ThO_2 -Präparate als Vergleichsstandards. Die zu analysierenden Spuren sind als Oxide zugesetzt worden. Um trotz der geforderten geringen Zusätze homogene Präparate zu erhalten, erfolgte die Verdünnung stufenweise. U_3O_8 -Standardpräparate stellten wir uns auf die gleiche Weise her. Daneben benutzten wir die U_3O_8 -Standardpräparate des New-Brunswick-Laboratoriums (NBL-Nr. 95-1 bis 95-7).

b.III. Verdampfungskontrolle

Um eine Vorstellung zu bekommen, wieviel Prozent der zu analysierenden Spurenelemente unter den gegebenen Arbeitsbedingungen erfaßt werden, führten wir Versuche mit radioaktivem Tracermaterial durch. Wir benutzten dabei die folgenden Zusätze: Na-22; Co-22; Zn-65; Sr-85 und Cd-109.

Zur salpetersauren Lösung der Matrix - wir benutzten Thorium- bzw. Uran-Lösungen - fügten wir die entsprechenden Nuklide zu. Nach der Hydroxid-fällung mit NH_3 wurde der Niederschlag filtriert und bei 800°C vorsichtig verglüht. Die so erhaltenen Präparate sind nun in die Tiegel gefüllt worden. Nach der γ -Messung der einzelnen Proben führten wir den Verdampfungsprozess wie üblich durch. Anschließend wurden sowohl die Kondensate als auch die Tiegel erneut gemessen. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 10 Verdampfungsgrad (in %) einiger Verunreinigungen nach der im Abschnitt b.I. S.17 beschriebenen Technik.

Verunreinigungen	ThO ₂ Matrix		U ₃ O ₈ Matrix	
	gef.Werte	Werte n. Saidel	gef.Werte	Werte n. Saidel
Sr-85	65	-	95	-
Sr-85 ⁺	5	5	5	5
Cd-109	96	96	96	97
Co-60	56	-	55	-
Ni-65	-	55	-	55
Na-22	90	87	90	86
Zn-65	97	97	96	96

Sr-85⁺ wurde verdampft ohne Verdampfungshilfe

Aus der Tabelle 10 ist zu ersehen, daß die gefundenen Werte mit denen von Saidel (25) angegebenen Werten recht gut übereinstimmen.

Aus der Tabelle geht ferner hervor, daß Verdampfungshilfen thermochemische Reaktionen verursachen, die zu flüchtigen Verbindungen führen (29) und so zu höheren Nachweisempfindlichkeiten bzw. Analysengenauigkeiten beitragen. Das Ergebnis zeigt zudem, daß in einem bestimmten Temperaturintervall die Möglichkeit besteht, mit den im Handel erhältlichen U₃O₈-NBL-Standardpräparaten, auch Spurenanalysen in PuO₂ bzw. in U₃O₈-PuO₂ - Mischoxiden mit Erfolg durchführen zu können. Gerade für unsere Aufgabenstellung war dieses Ergebnis von entscheidender Bedeutung. Hier liegt auch der Grund, weshalb wir uns für die Vorverdampfungsmethode nach Mandelstam bzw. Saidel (16,25) entschieden haben.

B.IV. Chemikalien

ThO₂ Johnson und Matthey, London, Qualität "Specpure"
 U₃O₈ NBL-Standard Nr. 95-1 bis 95-7
 LiF, Ga₂O₃ Johnson und Matthey, London, Qualität "Specpure"
 CoO p.A., Merck
 BaF₂ wurde selbst hergestellt aus BaCO₃ durch Abrauchen mit HF im
 Platintiegel
 Kohletiegel RWO, Firma Ringsdorff
 Kohlestäbe RWO, Firma Ringsdorff

C.I. Diskussion der Analysenergebnisse

In Tabelle 11 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

Analysenergebnisse der Vorverdampfungsmethode

Analysen- element	Analysen- linie (Å)	rel. Standard- abweichung d. Meßwerte (%)	Blindwertan- gaben d. Her- stellers (ppm)	mittl. gef. Blindwert (ppm)	Nachweis- empfindlichkeit (µg)
Al	3082.2	± 30	4	10	5
Ca	4226.7	Faktor 2	-	20	-
Cd	3261.1	± 10	0.1	n.n.	0,1
Co ¹⁾	3072.3	-	-	-	-
Cr	2835.6	± 25	3	5	0.5
Cu	3247.5	± 10	0.5	1	0.5
Fe	3020.6	± 25	14	10	0.5
Mg	2852.1	± 25	2	10	10
Mn	2794.8	± 15	1	0.5	0.5
Mo	3170.4	± 25	0.3	1	1
Na	3303.0	± 10	8	15	5
Ni	3050.8	± 10	2	1	0.5
Pb	2833.1	± 15	1	10	1
V	3183.9	± 30	-	10	10
Sn	2840.0	± 7	-	1	1
Zn	3345.0	± 15	-	n.n.	1
B	2496.0	± 6	0.2	0.2	0.2

1) Diese Co-Linie dient als Vergleichslinie

Einen Analysenvergleich zeigt Tabelle 12.

Hier sind die NBL-Standards analysiert worden. Als Standardpräparate dienten unsere eigenen, aus Oxidgemischen hergestellten Vergleichsproben.

Tabelle 12 Analysenvergleich

Analysen- element	Standardprobe 95-2		Standardprobe 95-3	
	NBL	ppm IRCh	NBL	ppm IRCh
Al	210	215	110	110
B	2	2.2	1.1	1.0
Ca	10	n.b.	5	n.b.
Cd	2.2.	1.7	1.3	1.0
Cr	42	38	24	25
Cu	21	25	11	16
Fe	220	240	124	110
Mg	40	40	20	17
Mn	22	21	12	15
Na	160	140	80	85
Ni	44	54	24	28
Pb	20	18	10	8
Si	110	80	60	65
Sn	20	18	10	9
V	45	50	25	30
Zn	200	200	100	85

Nicht nur die Richtigkeit der Ergebnisse konnte mit diesem Vergleich sichergestellt werden. Es zeigte sich zugleich, daß die Standardpräparationstechnik unter den gegebenen Arbeitsbedingungen ohne Einfluß ist. Schon Saidel (26) hat in seiner Arbeit darauf hingewiesen, daß die Präparationstechnik bei der Verdampfungsmethode dann ohne Einfluß ist, wenn die Verdampfungstemperatur $\sim 57\%$ unter der absoluten Schmelztemperatur der zu analysierenden Matrix liegt. Nach Tamman erreicht man bei dieser Temperatur die Auflockerung des Gitters. Verunreinigungen, die im Gitter eingebaut sind, werden dann miterfaßt. Golling und Neeb (24) haben auf entsprechende Schwierigkeiten, die bei der sogenannten "Carrier Distillation Method" unter diesen Bedingungen auftreten, eigens hingewiesen. Die Möglichkeit bei der Verdampfungsmethode die Verdampfungstemperaturen

frei wählen zu können, ist ein nicht zu unterschätzender Vorteil dieser Arbeitsmethode. Die Wahl der Verdampfungstemperatur ist von ausschlaggebender Bedeutung. Auf die Temperaturmessung ist deshalb größte Sorgfalt zu legen. Nach unseren Erfahrungen kann ganz allgemein gesagt werden, daß die obere Grenze der Verdampfungstemperatur vom Dampfdruck der Matrix diktiert wird. Sie liegt für die Oxide von U_3O_8 , ThO_2 und PuO_2 zwischen $1800^\circ C$ und $2200^\circ C$. Für PuO_2 darf sie $1800^\circ C$ nicht überschreiten, da bei $1930^\circ C$ der Schmelzpunkt von PuO_2 liegt. (26). Die Auswahl der Temperatur, bei der die Verdampfung durchgeführt werden soll, hängt auch vom analytischen Problem ab. So kann man z.B. für die Ca-Bestimmung in U_3O_8 bzw. ThO_2 -Matrix bei $2000^\circ C$ arbeiten. Unter diesen Bedingungen kann man dann hohe Nachweisempfindlichkeiten erzielen (\sim Faktor 10) wie unsere Vorversuche gezeigt haben. An die Substanzen, die als Verdampfungshilfen benutzt werden sollen, müssen hohe Reinheitsforderungen gestellt werden, da Spurenverunreinigungen sonst leicht eingeschleppt werden können. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß mit dem beschriebenen Analysenverfahren sich die in Tabelle 11 angegebenen Reproduzierbarkeiten bestimmen lassen. Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit kann dadurch erzielt werden, daß Kondensate aus mehreren Verdampfungsprozessen übereinander photographiert werden können. Versuche in dieser Richtung sind bei uns im Gange.

Herrn Dr. v. Baeckmann danke ich für viele wertvolle Diskussionen.

- 1) Fowler G.A., PDB-92 (1953)
- 2) Zolow G. u. Fowler G.A., PDB-45 (1951)
- 3) Zolow G. u. Fowler G.A. PDB-91 (1953)
- 4) Fred M. Nachtrieb N.H. u. Tomkins J., Opt.Soc.Am., 37 279 (1947)
- 5) Anderson u. Mitarb., La-416 (Okt. 1945)
- 6) Birks F.T., Spectr. Chim. Acta 8 167 (1956)
- 7) Johnson A.G. u. Veyvoda E., Anal.Chem. 31 1643 (1959)
- 8) Kelen E. u. Vorsatz B., Mikrochim. Acta 4 (1966)
- 9) Scribner B.F. u. Mullin H.R., J.Res.Nat.Bur.Standard 37 379 (1946)
- 10) Reinschreiber J.E., Langhorst A.L. and Elliot M.C., La-1354 (1952)
- 11) Daniel J.L., HW-25859 (Oct. 7. 1952)
- 12) Daniel J.L., HW-43353 (March 1956)
- 13) Daniel J.L., HW-23080 (Dez. 20. 1951)
- 14) Kendall L.F., HW-25206 (Aug. 15. 1952)
- 15) Metz G.F., Anal.Chem. 29 1748 (1957)
- 16) Mandelstam S.L., Sjemionor N.J. u. Turowcewa Z.M., Zh Akh 11 9 (1956)
- 17) Bierlein T.K., Kendall L.F. u. Van Tuyl H.H., HW-25074 (1952)
- 18) Van Tuyl H.H., HW-28530 (1953)
- 19) Van Tuyl H.H., HW-15846 (Feb. 1950)
- 20) Brody K.K., Faris J.P. u. Buchanan R.F., Anal.Chem. 30 1909 (1958)
- 21) Kolthoff, I.M. Elving P.J., (Eds) "Treatise on Analytical Chemistry, Part II Analytical Chemistry of the Elements", Vol. 9, Interscience Publishers, New York (1962) p 279
- 22) Wenzel A.W. u. Pietri C.E., NBL 215 (1964)
- 23) Saidel Zh Akh 12 30 (1957)
- 24) Golling E. u. Neeb K.H., Nukleonik 7 S. 217 (1965)
- 25) Saidel A.N., Kalitievskii N.J., Kund G.G., Fratkin Z.G., Optika Spektroskopiya 2 28 1957
- 26) Saidel A.N., Kalitievskii N.J. and coworker Emission Spectrum Analysis of Atomic Material Translation Series AEC-tr. 5745 Moscow 1960
- 27) Phipp T., Sears G. and Simpson O, J.Chem. Phys. 18 724 (1950)
- 28) Czakow, Technical Reports Series Nr. 62 (1966)
- 29) Schroll, Z.Analyt.Chem. 198 40 (1963)