

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

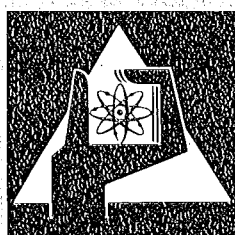
Juli 1975

KFK 2192

Institut für Radiochemie

**Verfahren zur Trennung von Spaltproduktelementen,
Aktiniden und Aluminium mittels Ionenaustausch**

W.J. Krause



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

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 219 2

Institut für Radiochemie

VERFAHREN ZUR TRENNUNG VON SPALTPRODUKTELEMENTEN,
AKTINIDEN UND ALUMINIUM MITTELS IONENAUSTAUSCH.

W.J. Krause

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Isotopenkonzentration von Spaltprodukt-elementen in Sub-Mikrogramm-Mengen und von Aktiniden im unteren Milligramm-Bereich mittels der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse wurde ein Trennverfahren auf der Grundlage des Ionenaustausches entwickelt. Es werden dafür zwei Anionen- und zwei Kationenaustauschersäulen verwendet. Die Spaltprodukte und die Aktiniden werden einzeln oder in Gruppen getrennt. Eine Vereinfachung des Trennverfahrens führt zur Einsparung einer Kationenaustauschersäule.

Bei Spaltproduktmengen im unteren Nanogramm-Bereich kann auch eine der Anionenaustauschersäulen entfallen, da einige der darin getrennten Elemente quantitativ nicht mehr bestimmbar sind.

Eine praktische Anleitung zur Trennung der Spaltprodukte und Aktiniden ist im Anhang dargelegt. Auf experimentelle Schwierigkeiten und auf Verbesserungen der Trennung wird hingewiesen.

Method of separating fission product elements, actinides and aluminum by means of ion exchange.

Summary

A separation method based on ion exchange has been developed to determine the isotope concentration of fission product elements in submicrogram amounts and of actinides in the lower milligram range using mass spectrometric isotopic dilution. Two anion and two cation exchange columns will be used. The fission products and the actinides will be isolated separately or in groups. A simplification of the separating method allows to save one cation exchange column.

For fission product amounts in the lower nanogram range, also an anion exchange column can be omitted, since some of the elements separated in this column cannot be determined quantitatively.

A guide for the separation of the fission product elements and actinides is given in the appendix. Experimental difficulties and improvements in separation are indicated.

Inhalt:	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
2. Anforderungen an ein Trennverfahren mittels Ionenaustausch	2
3. Ausgangssituation und Vorversuche	3
4. Experimentelles	4
5. Ergebnisse der Versuche	7
5.1 Trennungen auf der ersten Anionenaustauschsäule	8
5.1.1 Aktiniden	8
5.1.2 Spaltprodukte	9
5.2 Trennungen auf der zweiten Anionenaustauschersäule	10
5.2.1 Spaltproduktelemente der Gruppen I - III	10
5.2.2 Spaltproduktelemente der anderen Gruppen	11
5.3 Auftrennung der I-III-wertigen Spaltproduktelemente und Abtrennung des Aluminiums	12
5.4 Die Trennung der Alkali- und Erdalkalielemente über Kationenaustauscher	13
5.5 Die Trennung der Seltenen Erden und Aktiniden (III) über Kationenaustauscher	15
6. Eingrenzung der mittels der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse bestimm- baren Spaltproduktelemente	18
7. Vereinfachung des Trennverfahrens	20
8. Experimentelle Schwierigkeiten und Verbesserungsmöglichkeiten	22
8.1 Trennung der Seltenen Erden	22
8.2 Trennung von Zinn und Antimon	23
8.3 Abtrennung von Ruthen	23
 Literatur	 24
Anhang I: Radionuklide als Tracer in den Versuchen zur Trennung von Spaltproduktelementen, Aluminium und Aktiniden	26
Anhang II: Anleitung zur Trennung der Spaltproduktelemente, Aluminium und Aktiniden über Ionenaustauscher für die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MIVA)	27
II-1: Bemerkungen zur Arbeitsmethodik	27
II-1: Arbeitsmethodik	30

1. Einleitung

Eine sehr genaue Methode zur Bestimmung der Isotopenkonzentration von unwägbaren Mengen eines Elementes ist die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MIVA). Zur Bestimmung von Kerndaten verschiedener Aktiniden und Spaltprodukte müssen die Isotopenkonzentrationen der durch Neutronenreaktionen entstandenen Aufbauprodukte und der Spaltprodukte bestimmt werden.

Die MIVA kann prinzipiell für monoisotope Elemente nicht angewendet werden /1/. Bei Elementen mit nur zwei Isotopen kann der Anteil an natürlicher Verunreinigung nicht bestimmt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein analytisches Trennverfahren zu finden, das eine weitgehende Trennung der Spaltproduktelemente und der Aktiniden dergestalt ermöglicht, daß die Isotopenkonzentration einzelner Elemente oder kleiner Elementgruppen massenspektrometrisch, ohne Interferenzen, bestimmt werden kann. Auf die eigentliche MIVA der Spaltprodukte und Aktiniden wird nicht eingegangen.

Die Bestimmung der Aktinidisotope erfolgt überwiegend α -spektrometrisch. γ -spektrometrische Bestimmungsmethoden für Spaltprodukte sind nur bei einigen Nukliden anwendbar und ihr Nachweis ist von der Kühlzeit der bestrahlten Proben abhängig.

Bisher wurden, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Zielsetzungen, verschiedene Trennverfahren für Spaltproduktelemente, sowohl in Milligramm- als auch im Mikrogramm-Bereich, entwickelt, die sich im wesentlichen nur über Teilbereiche des Spaltproduktelementgebietes erstrecken /z.B. 2,3/.

Umfangreiche Literatur behandelt eine Vielzahl Methoden, um Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften oder solche aus einer gleichen Haupt- oder Nebengruppe mittels Ionenaustausch einzeln oder in Gruppen voneinander zu trennen. Eine Auslese davon /4 - 19/ bildet die Grundlage zur Erstellung des hier beschriebenen Trennverfahrens.

Es wurden Überlegungen und Versuche darüber angestellt, inwieweit sich die bereits bekannten Trennverfahren miteinander kombinieren lassen, damit auf der Basis des Ionenaustausches sämtliche Spaltproduktelemente und die Aktiniden voneinander getrennt werden können. Zusätzlich wurde die Anwesenheit von Milligramm-Mengen Aluminium (Behältermaterial zur Bestrahlung der Aktinidproben), berücksichtigt. Die leicht flüchtigen Spaltprodukte Brom und Jod und die gasförmigen Krypton und Xenon, die bei der Auflösung der bestrahlten Proben aus dem zu analysierenden Medium ausgetrieben werden, sind vom Trennverfahren ausgeschlossen. Letztere werden in der Gasphase massenspektrometrisch bestimmt.

2. Anforderungen an ein Trennverfahren mittels Ionenaustausch

Die Grundlagen der Wirkungsweise von Ionenaustauschern im Hinblick auf eine Trennung verschiedener Elemente sind mehrfach in der Literatur beschrieben worden /4 - 6/ und bedürfen hier keiner weiteren Erläuterung. Es seien hier nur kurz die Anforderungen, die, im Hinblick auf die MIVA, an dieses Trennverfahren gestellt werden, erwähnt:

- a) möglichst vollständige Trennung der Elemente (hohe Trennfaktoren),
- b) möglichst vollständige Desorption der Elemente (Elutionskonstante $\gg 1$),
- c) eine schnelle Elution verbunden mit möglichst kleinen Mengen von Elutionsmitteln verringert den Zeitaufwand für eine Trennung; die unter b) genannte Anforderung erleichtert und beschleunigt ein eventuelles Einengen der eluierten Fraktionen (siehe Absatz e)) und vermindert die dabei entstehenden Verluste,
- d) reproduzierbare Herstellung der Ionenaustauschersäulen.

In der Regel können, mittels der MIVA, die Isotopenkonzentrationen mit einer Genauigkeit von besser als 1 % bestimmt werden. Die Einhaltung dieser Genauigkeit stellt, in Verbindung mit der massenspektrometrischen Analyse, zusätzliche Anforderungen:

- e) Zur massenspektrometrischen Analyse wird ein Aliquot einer getrennten Fraktion in 1-molarer Salpetersäure auf ein Metallbändchen aufgetragen. Dies bedingt ein vorheriges Einengen, bzw. Zerstören des Elutionsmittels. Es ist daher zweckmäßig, solche Elutionsmittel zu verwenden, die leicht verdampfen oder sich zersetzen lassen, ohne daß dabei die getrennten Elemente in flüchtige Verbindungen umgewandelt werden.
- f) Viele Elemente ionisieren im Massenspektrometer hauptsächlich sowohl als Metall- als auch als Metalloxid-Ionen. Daher dürfen in den getrennten Fraktionen keine isobaren und möglichst keine Oxid-Ionen identischer Massenzahl vorliegen. Im ungünstigsten Fall sollte ihre Menge 1 % der zu bestimmenden Isotopenkonzentration nicht überschreiten. Damit verbunden ist die Verwendung reiner oder gereinigter Reagenzien (z.B. Suprapur-Qualität) um die Kontamination durch in der Natur vorkommende Elemente weitgehend einzuschränken.

3. Ausgangssituation und Vorversuche

Verschiedene, in Aluminium-Behältern (sogenannten Kapseln) eingeschlossene Aktinid-Proben wurden in einem schnellen Neutronenfluß bestrahlt und dabei ein Abbrand zwischen 2 und 10 Atomprozent erzielt. Das hier beschriebene Trennverfahren wurde entsprechend der dabei erwarteten Zusammensetzung der Aktinid- und Spaltproduktelemente ausgelegt.

Dieses Trennverfahren oder Teile desselben können auch für die Analyse herkömmlicher bestrahlter Brennstoffproben aus thermischen oder schnellen Reaktoren, z.B. im Rahmen einer Nachbestrahlungsuntersuchung, verwendet werden.

Die Zusammensetzung der für die Entwicklung des Trennverfahrens in 6 - 8 molarer Salpetersäure aufgelösten Bestrahlungskapseln /20/, (im folgenden als Probenlösung bezeichnet) bewegt sich im Bereich der nachfolgend angegebenen Richtwerte:

Schwere Kerne (Aktiniden): Hauptnuklid: 0,5 - 4 mg
Spaltprodukte mit großer Spaltausbeute: 10 - 25 µg/
Element
Spaltprodukte mit geringer Spaltausbeute: 0,025 -
0,5 µg/Element
Spaltgase: 1 - 25 µg = 0,2 - 5 µl/Kapsel; sie werden
bei der Auflösung der Kapsel aus der Probenlösung
ausgetrieben.

Die ursprüngliche Menge dieser Probenlösungen beträgt im allgemeinen etwa zwischen 10 und 50 Gramm. Ein bestimmter Teil davon (etwa 50 %) wird als Reserve für spätere Analysen oder Wiederholungen der Trennung zurückbehalten, der Rest wird in mehrere Aliquote (bis zu etwa 10) aufgeteilt um die Trennungen durchzuführen. Dies bedeutet, daß die Menge der genannten Elemente in einem solchen Aliquot um etwa eine Größenordnung kleiner sein kann als die Richtwerte angeben; bei der Vorbereitung und Durchführung der massenspektrometrischen Analyse muß diese verminderte Menge berücksichtigt werden.

Zur MIVA wird ein Teil der Aliquoten mit den entsprechenden Indikator-nukliden versehen. In Anlehnung an die Routineanalysen /21, 22/ wurden die Trennungen mit und ohne Indikator jeweils dreifach durchgeführt, bei Proben in denen eine geringere Spaltproduktkonzentration zu erwarten ist, erfolgten die Trennungen nur zweifach, um eine höhere Isotopenkonzentration für die massenspektrometrische Bestimmung zu erhalten.

Die etwa 30 Spaltproduktelemente, die nach Auflösen der bestrahlten Kapseln in Lösung verbleiben, lassen sich mit einem einzigen Trennungsgang mit einem Kationen- oder einem Anionenaustauscher allein nicht trennen. In stark salpetersaurer Lösung (> 6 molar) befinden sich einige wenige Elemente als Anionen, die meisten aber als Kationen, die in weiteren Ionenaustauschersäulen nochmals getrennt werden. Zusätzlich ist die relativ große Menge Aluminium (mindestens 20 mg Al pro Aliquot) zu berücksichtigen, die die Kapazität einer kleinen Säule übersteigt und somit die Adsorption anderer Kationen verhindern kann.

Vorversuche haben gezeigt, daß es ratsam ist, die in sauren Lösungen Anionen bildende Elemente zuerst über Anionenaustauscher zu entfernen. Damit werden Uran und Plutonium (neben Aluminium die Hauptkomponenten einiger üblicher Bestrahlungsproben) von den meisten Spaltprodukten abgetrennt. Die Kationen werden, nach der Abtrennung des Aluminiums durch eine Fällungsreaktion, über Kationenaustauscher geleitet. Nach etlichen Versuchen, auf die später eingegangen wird, wurde ein Trennverfahren ausgearbeitet, das den Anforderungen der späteren massenspektrometrischen Messung genügt.

Eine weitere Möglichkeit zur Auftrennung von Elementen besteht bei der massenspektrometrischen Messung kleiner Elementgruppen, wenn die Elemente sehr verschiedene Ionisierungsenergien aufweisen. Für einige Elemente wurde diese Auftrennung experimentell nachgewiesen, so z.B. für Mo-Zr, Sr-Rb und Cs-Ba, deren stabile und langlebige Isotope gegenseitig interferieren. In anderen Fällen wie z.B. für Ba-Ce sind die Meßsignale dadurch getrennt, daß Barium nur als Metall-Ionen, Cer dagegen bei denselben Meßbedingungen, nur als Oxid-Ionen verdampft.

4. Experimentelles

Die Versuche erfolgtenzuerst mit Lösungen, die neben 40 mg inaktivem Aluminium, Radionuklide als Tracer enthielten (siehe Anhang I), um damit das Elutionsverhalten der entsprechenden Elemente über die charakteristische γ -Strahlung der Nuklide zu verfolgen. Bei einigen Versuchen wurde auch inaktives Palladium hinzugegeben. Spätere Versuche wurden mit Brennstofflösungen ausgeführt, die aufgrund ihrer über ein Jahr langen Kühlzeit nur noch wenige γ -strahlende Nuklide aufwiesen (Zr/Nb-95, Ru-106, Sb-125, Cs-134, Cs-137, Ce/Pr-144 und Eu-155). Zur Kontrolle des Elutionsverhaltens dieser und weiterer Spaltproduktelemente wurden diesen Lösungen auch noch entsprechende radioaktive Tracernuklide, sowie inaktives Aluminium, hinzugefügt, um damit weitgehend die Konzentration der Spaltprodukte in den Probenlösungen zu simulieren.

Die in den radioaktiven Tracern enthaltenen Trägermengen schwankten zwischen einigen Nanogramm (für trägerfreie Radionuklide) und dem Bereich 10 - 100 mg. Eine Behinderung der Identifikation verschiedener Isotope aufgrund einiger nicht auflösbarer, interferierender γ -Linien wurde dadurch vermieden, daß jeweils zwei Versuche durchgeführt wurden. Mit Ausnahme der Elemente Zn, Ga, Ge, Rh und Pd, für die keine entsprechenden γ -strahlenden Tracer zur Verfügung standen, wurde das Elutionsverhalten der restlichen Elemente, sowie von Th, U, Pu und Am experimentell geprüft. Das Verhalten der Seltenen Erden Pr, Sm und Gd wurde anhand von früheren experimentellen Versuchen und Hinweisen aus Literaturstellen /6, 16, 21/ interpoliert.

Die Mengen der zu verwendenden radioaktiven Tracer wurden so berechnet, daß sich die Zählrate eines Nuklides in einer Meßprobe, nach maximaler Desorption vom Ionenaustauscher, bei größter Detektorempfindlichkeit im Bereich zwischen 10 und 50 Impulsen/Sekunde bewegte. Die Nachweisgrenzen für die Zählraten lagen bei der gegebenen Meßanordnung, je nach γ -Energie und Peak/Untergrund-Verhältnis, im Bereich zwischen 0,003 und 0,03 Impulsen/Sek.

Die Radionuklid-Lösungen wurden miteinander vermischt, zur Trockne gebracht, in 1 ml 8 molarer Salpetersäure aufgenommen, ein bekanntes Aliquot zur Bestimmung der Anfangsaktivität gemessen und in Anschluß daran mit der Trennung auf der ersten Ionenaustauschersäule begonnen. Eluatfraktionen, die eine weitere Auftrennung benötigen, wurden wiederum zur Trockne gebracht und in 1 ml des, für den Beginn einer neuen Austauschertrennung oder Fällungsreaktion, entsprechenden Mediums wieder aufgenommen. Grundsätzlich wurden alle Ionenaustauschertrennungen bei Raumtemperatur und drucklos ausgeführt.

Für Trennversuche mit Brennstofflösungen wurde, nach Herstellung der Mischung mit den radioaktiven Tracern und vor der ersten Trennung, ein Redox-Zyklus eingeschaltet (siehe Anhang II-2-1). Dieser dient dazu, das Plutonium in den Oxidationszustand Pu(IV) zu überführen. Die meisten Spaltproduktelemente liegen nach dem Eintrocknen und der Wiederaufnahme in 8 molarer Salpetersäure in der höchsten Oxidationsstufe vor. Ein Teil des Ruthens verflüchtigt sich als RuO₄, der Rest verbleibt als Ru(III) und Ru(IV), ebenfalls sind beide Wertigkeitsstufen des Arsens und des Antimons vorhanden.

Als Ionenaustauscherharze wurden die Produkte des Types Dowex verwendet. Vorversuche ergaben, daß für den Zweck und die Art der Trennungen ein Vernetzungsgrad von 8 oder 10 und eine Partikelgröße von 200 - 400 mesh hinsichtlich Trenneffekt und Elutionsdauer die besten Ergebnisse zeigten. Ihre Aufschlammung in Wasser und anschließende Behandlung mit 3 - 5 ml des jeweiligen Mediums, in der die zu trennende Probenlösung auf die Säule gebracht wurde, lieferte für einige Elemente schlecht reprodu-

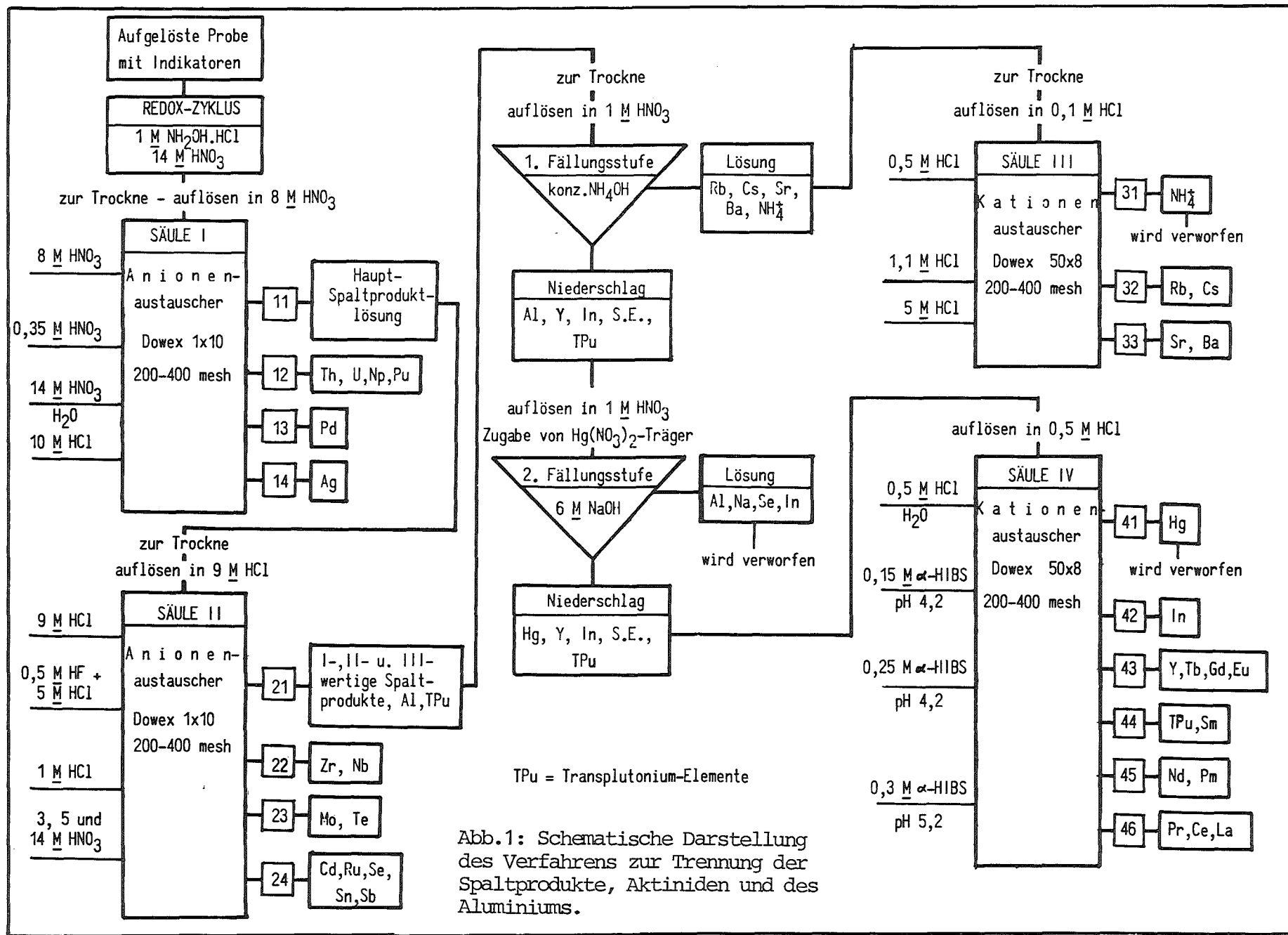


Abb.1: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Trennung der Spaltprodukte, Aktiniden und des Aluminiums.

zierbare Elutionsausbeuten. Eine wesentliche Verbesserung erreichte man durch Reinigung der Harze von Spurenelementen mit einem Säure-Lauge-Zyklus (siehe Anhang II-2-2): nach Herstellen der Ionenaustauschersäulen wurden die Harze mit Säure und Lauge behandelt, die jeweils bis Neutralität ausgewaschen wurden. Das so behandelte Harz wurde zuletzt mit dem Medium der zur Trennung vorgesehenen Fraktion benetzt.

Die Messung der γ -Aktivität aller Meßproben (Eluatfraktionen, Rückstände u.a.) erfolgte an einem Ge(Li)-Halbleiterdetektor (Volumen 40,3 cm³) mit 2048-Kanal-Analysator. Die Peakhöhen am Schreiberstreifen (in cm/sec Meßzeit), bzw. die Peakfläche (Zählrate in Impulsen/sec) wurde ausgewertet. Aus Fraktionen, die die α -Strahler Th, U und Pu beinhalten, wurden Aliquote von je 50 μ l auf V2A-Stahlplättchen pipettiert, eingedampft, gegläht und die Aktivitätsanteile mittels α -Spektrometrie auf einem goldbeschichteten Si(Li)-Grenzschichtzähler und 400-Kanal-Analysator berechnet.

Die Konzentrationen des inaktiven Palladiums und des Urans im Eluat wurden spektrophotometrisch /23/ mit einem Beckmann-Spektrophotometer bestimmt.

Ein Teil der Eluatfraktionen der letzten beiden Versuche mit Brennstofflösung (vgl. Anhang I) wurde der massenspektrometrischen Analyse zugeführt um die Kenntnisse über die Meßbedingungen zu vervollständigen. Die Eluatfraktionen wurden entsprechend Abschnitt 2e) behandelt: organische Elutionsmittel wurden durch Erhitzen auf etwa 400°C zerstört, der Rückstand für die massenspektrometrische Analyse, je nach der erwarteten Konzentration, in 50 - 200 μ l 1 molarer Salpetersäure wieder aufgenommen und davon jeweils etwa 20 μ l auf die Verdampferbändchen aus Rhenium aufgetragen.

5. Ergebnisse der Versuche

Das Trennverfahren ist, nach eingehenden Überlegungen, auf die Verwendung von 4 Ionenaustauschersäulen und einer Fällungsreaktion ausgerichtet worden (Abb. 1), jedoch wurde die Möglichkeit eingeplant, nach Bedarf die Reihenfolge der Trennschritte zu ändern. Es werden Elutionskurven mit Angaben über den Trennvorgang für jede Ionenaustauschertrennung und für die Fällungsreaktion aufgezeigt. Die Ergebnisse werden für jeden dieser Schritte kurz diskutiert.

5.1 Trennungen auf der ersten Anionenaustauschersäule

Die Trennung von Aktiniden und Spaltprodukten erfolgt zweckmäßigerweise in salpetersaurem Medium (Abb. 2), da nach dem Redox-Zyklus die Mehrzahl der Elemente als Nitratverbindungen vorliegen.

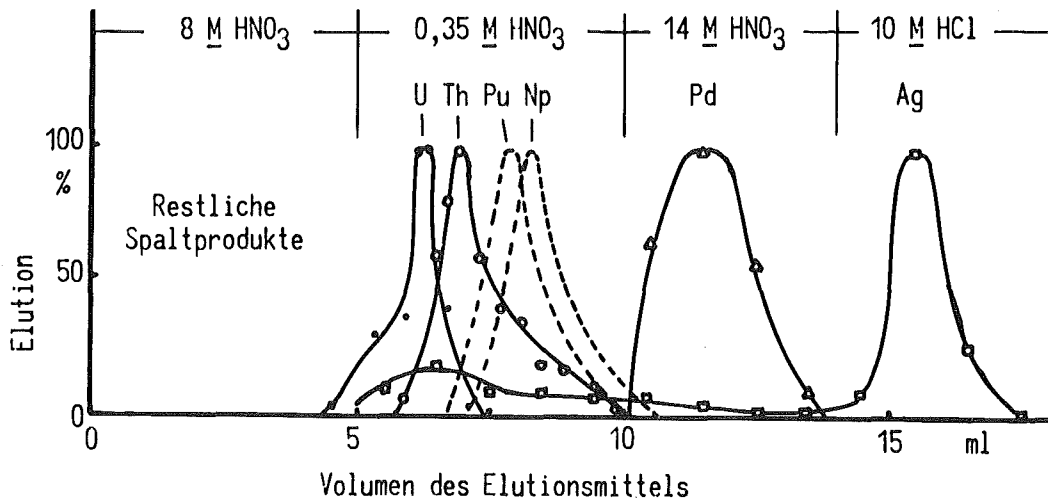


Abb. 2: Elution der Aktiniden, Palladium und Silber von der ersten Anionenaustauschersäule.

5.1.1 Aktiniden

Die Anwendung einer Anionenaustauschertrennung in salpetersaurem Medium als ersten Trennschritt ermöglicht die Abtrennung der überwiegenden Anzahl der Spaltprodukte von den Aktiniden Uran, Thorium und Plutonium, deren Elution quantitativ in der genannten Reihenfolge in verdünnter Salpetersäure (< 1,5 molar) erfolgt. Das im Institut für Transurane Karlsruhe, angewandte Trennverfahren für Aktiniden /22/ wurde dahingehend ergänzt, daß ebenfalls die noch im Harz verbleibenden Spaltproduktelemente eluiert werden. Die Auftrennung der genannten Aktiniden innerhalb der Eluatfraktion mit verdünnter Salpetersäure ist schon lange bekannt /22, 24/.

Die Elutionskurve der Aktiniden wurde daher nur durch die spektrophotometrische Analyse des Urananteils, bzw. der α -spektrometrischen Analyse von Pu-239 und Th-230 belegt. Von den genannten Aktiniden besitzt Uran, bezüglich seiner Elution mit Salpetersäure den kleinsten Verteilungskoeffizienten, daher muß für uranhaltige Proben das Volumen des zuerst verwendeten Elutionsmittels (8 molare Salpetersäure) kleiner sein als für Pu- oder Th-haltige Proben.

5.1.2 Spaltprodukte

Die Spaltproduktelemente der Gruppen I, II, III, IVb und VIb, in den entsprechenden Wertigkeitsstufen als Kationen, werden praktisch quantitativ mit 8 molarer Salpetersäure vom Anionenaustauscher eluiert, mit Ausnahme von Silber und den multivalenten Aktiniden, deren Elution wesentlich verzögert ist. Die Spaltproduktelemente der Hauptgruppen IVa, V, VIa und VIII eluieren unvollständig, da sie überwiegend als Anionen, die Komplexe unterschiedlicher Stabilität bilden können, vorliegen. Literaturangaben über die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Säurekonzentration sind für die letztgenannten Elemente nur vereinzelt /10 - 14, 25, 26/, oder gar nicht vorhanden (Stand 1973).

Verschiedene Oxidationsstufen von Ruthen, Arsen und Antimon sind nebeneinander möglich. Aus dem Verhalten dieser drei Elemente im weiteren Verlauf der Trennung wird, in Übereinstimmung mit den Angaben von Faris /17/ angenommen, daß Ruthen im III- oder IV-wertigen Zustand, Arsen und Antimon im V-wertigen Zustand mit 8 molarer Salpetersäure eluiert werden.

In verdünnter Salpetersäure (1,5 molar) eluieren, neben den multivalenten Aktiniden (vgl. Abschnitt 5.1.1) nur geringe Anteile von Ruthen, Silber, Molybdän, Technetium, Arsen, Zirkon und Niob. In konzentrierter Salpetersäure ist neben Ruthen, Niob, Molybdän und Technetium die Elution von Palladium von Bedeutung. Die spektrophotometrische Bestimmung des Palladiums konnte wegen Störungen durch andere Elemente nur in dieser und in der nächsten Eluatfraktion durchgeführt werden. Das noch verbleibende Silber wird mit konzentrierter Salzsäure weitgehend eluiert; das relativ unlösliche AgCl stellt im Tracer-Maßstab dieser Trennung offensichtlich keine Schwierigkeiten entgegen, da der Komplex $(AgCl_2)^-$ gebildet wird /27/.

Das Gesamteluat kann in 4 Fraktionen, entsprechend der verschiedenen Elutionsmittel, aufgetrennt werden:

- Fraktion 11: mit 8 M HNO₃: Hauptlösung der Spaltproduktelemente und Aluminium, erfordert weitere Auftrennung,
Fraktion 12: mit 0,35 M HNO₃: Thorium, Uran, Neptunium, Plutonium,
Fraktion 13: mit 14 M HNO₃: Palladium,
Fraktion 14: mit 10 M HCl: Silber.

5.2 Trennungen auf der zweiten Anionenaustauschersäule

Nachdem die erste Eluatfraktion der vorangegangenen Trennung zur Trockene eingengt und der Rückstand in 9 molarer Salzsäure wieder aufgenommen wird, werden die darin verbliebenen Spaltproduktelemente in einer zweiten Anionenaustauschersäule, diesmal in salzsaurem Medium, wieder aufgetrennt (Abb. 3).

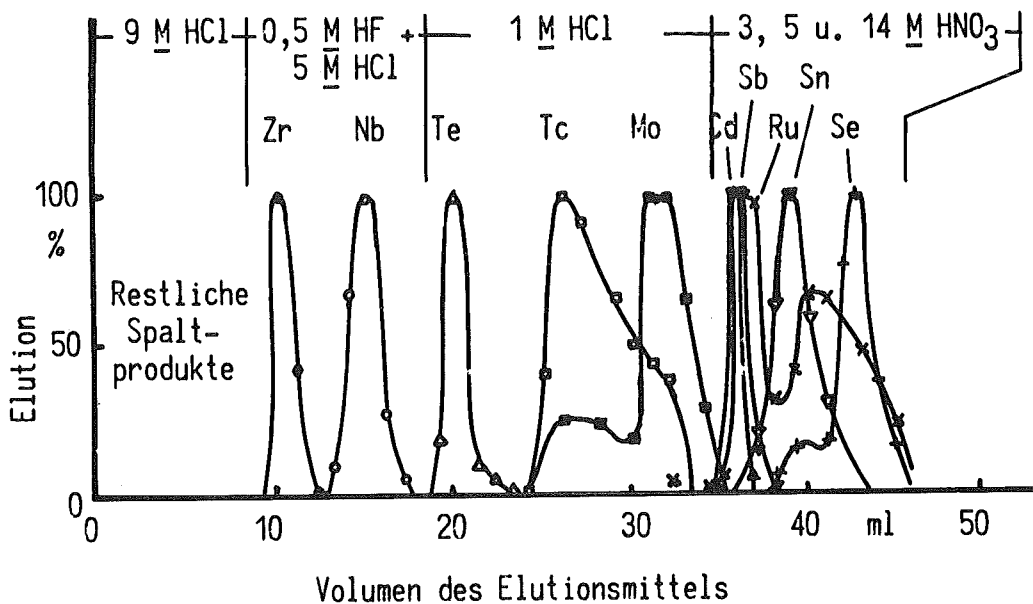


Abb. 3: Elution einiger Übergangselemente von der zweiten Anionenaustauschersäule.

5.2.1 Spaltproduktelemente der Gruppen I - III

Die als Kationen vorliegenden Elemente der Gruppen I-III werden vom Anionenaustauscherharz in 9 molarer Salzsäure nicht adsorbiert. Sie sind daher in der ersten Eluatfraktion enthalten und bedürfen einer weiteren Auftrennung. Ausnahmen bilden das Indium, das schwach adsorbiert wird, sowie Cadmium,

das wahrscheinlich als $(\text{CdCl}_4)^{-}$ -Anion stark adsorbiert wird.

5.2.2 Spaltproduktelemente der anderen Gruppen

Das Adsorptionsverhalten der Elemente der Gruppen IV-VIII ist zum Teil von der Vorbehandlung des Harzes als auch der Probe abhängig. Nach Anwendung des Redox-Zyklus und der Aufnahme in relativ konzentrierter (8 molarer) Salpetersäure sind die meisten Elemente, mit großer Wahrscheinlichkeit, in ihrem höchsten Oxidationszustand, hauptsächlich als Kationen, vorhanden /5, 11/. Nach Überführung in salzsaures Medium sind eine partielle Reduktion bei einigen Elementen, wie z.B. bei Ruthen und Rhodium, und in verdünnten Säuren auch die Hydrolyse einiger Salze der Übergangselemente durchaus gegeben. Diese Tatsachen tragen zu einer wesentlichen Erschwernis der Trennung bei und sind der Grund dafür, daß die Verteilungskoeffizienten für etliche dieser Elemente in verschiedenen Medien noch nicht genügend bekannt sind. Nach den Literaturangaben /5, 11/ werden Sn(IV), Sb(V), Te(IV), Mo(VI), Tc(VII) und Nb(V) in konzentrierter Salzsäure an Dowex 1x8 stark adsorbiert. Bei den durchgeführten Versuchen wurde jedoch festgestellt, daß in 9 molarer Salzsäure die Elemente Zr, Nb, Ru und Se zumindest nur teilweise adsorbiert werden, denn sie ließen sich in unterschiedlichen Mengen im Eluat nachweisen. Arsen, vornehmlich als As(V), konnte in diesem Medium quantitativ eluiert werden. Der Hauptanteil an Selen eluiert nach Verwendung größerer Mengen von Salzsäure oder Flußsäure.

Verdünnte Salzsäure (0,2 - 1,5 molar) verstärkt die Desorption von Zirkon, Niob, Tellur und Zinn erheblich. Eine weitere Verbesserung der Desorption für Zirkon und Niob ergibt sich in flußsäure-haltigem Medium (0,5 molar) infolge der Bildung des Fluorkomplexes. Ruthen und Cadmium bleiben, wie auch in der Literatur beschrieben /5, 11/, stark adsorbiert.

Die vollständige Desorption von Cadmium gelingt nach dem Wechsel des Elutionsmittels zu konzentrierter Salpetersäure (8 - 14 molar), ebenso eluieren Reste von Zirkon, Niob, Ruthen und Selen sowie wesentliche Anteile von Zinn und Antimon. Letztgenannte drei Elemente lassen sich auch sehr gut in 1,8 molarer Perchlorsäure desorbieren.

Das Gesamteluat kann in 4 Fraktionen aufgeteilt werden:

- Fraktion 21: mit 9 M HCl: Hauptlösung der I - IIIwertigen Spaltproduktelemente und des Aluminiums, erfordert weitere Auftrennung,
- Fraktion 22: mit einer Mischung 0,5 M HF + 5 M HCl: Zirkon und Niob,
- Fraktion 23: mit 1 M HCl: Molybdän, Tellur und Technetium,
- Fraktion 24: mit 3,5 und 14 M HNO₃: Cadmium, Ruthen, Zinn, Antimon und Selen.

Die Auftrennung der Elemente der letzten Fraktion wurde nicht weiter verfolgt, da sie in vorliegender Konzentration massenspektrometrisch nicht erfaßt werden konnten.

5.3 Auftrennung der I - IIIwertigen Spaltproduktelemente und Abtrennung des Aluminiums

Die Auftrennung der I - IIIwertigen Spaltproduktelemente und die Abtrennung des Aluminiums erfolgt mit Hilfe von Fällungsreaktionen in zwei Stufen.

In der ersten Stufe werden durch Alkalisierung des salzsauren Mediums der ersten Eluatfraktion mit Ammoniumhydroxyd-Lösung nahezu quantitativ die Alkali- und die Erdalkalielemente als Kationen, sowie geringe Restmengen von Selen, Molybdän, Tellur, Cadmium und Technetium als Anionen, die alle in Lösung bleiben, vom Niederschlag der IIIwertigen Elemente abgetrennt. Bei den letzteren befinden sich auch Spuren von Silber, Zirkon, Niob, Ruthen, Zinn, Selen und Antimon. Die MIVA der Alkalien und Erdalkalien erfordert die Entfernung des in relativ grossen Mengen vorhandenem Ammoniums. Nach dem Einengen der ammoniakalischen Lösung, bei der sich ein voluminöser, weißer Niederschlag aus Ammoniumnitrat bildet, wird diese während 3 - 4 Stunden auf 180 - 210°C erhitzt, wobei sich dieses Salz zersetzt und verflüchtigt. Der verbleibende Rückstand der alkalischen und erdalkalischen Hydroxide bildet einen schwachen, farblosen Film.

Die zweite Fällungsstufe führt zur quantitativen Abtrennung der Seltenen Erden und der IIIwertigen Aktiniden als Niederschlag vom Aluminium und den restlichen Übergangselementen. Letztere verbleiben in dem mit 6 molarer Natrium-Lauge alkalisiertem Medium in Lösung. Obwohl die Löslichkeiten der Hydroxide der Seltenen Erden im resultierenden alkalischen Medium (etwa 3 molar) sehr stark verringert werden (kleiner als 10^{-15} mol/l), reichen aber die vorliegenden Konzentrationen nicht aus, um den Niederschlag genügend sichtbar zu machen. Quecksilber als Hg(NO₃)₂ wirkt als Fällungshilfe sehr vorteilhaft, da in saurem Medium die Hg(II)-Ionen von einem Kationenaustauscher sehr schnell wieder desorbiert werden, während die IIIwertigen Elemente stark adsorbiert bleiben.

Die zwei Fällungsstufen ergeben 4 Fraktionen:

1. Fällungsstufe: Niederschlag: Aluminium, Seltene Erden, Aktiniden(III), Spuren von Zr, Nb, Se, Ru, Sn, Ag; zur 2. Fällungsstufe.
Lösung: Alkali- und Erdalkalielemente, Spuren von Se, Mo, Te, Cd und Tc;
2. Fällungsstufe: Niederschlag: Seltene Erden, Aktiniden(III), Quecksilber (Fällungshilfe), Spuren von Zr, Nb, Ru, Ag und In; erfordert weitere Auftrennung.
Lösung: Aluminium, Natrium, Reste von Selen, Indium, Spuren von Sn, Sb und Ru;
diese Fraktion wird verworfen.

5.4 Die Trennung der Alkali- und Erdalkalielemente über Kationenaustauscher

Verglichen mit den anderen drei Trennungen über Ionenaustauscher ist zur vollständigen Trennung der Alkali- und Erdalkalielemente auf einem Kationenaustauscher eine wesentlich längere Harzsäule erforderlich. Diese Elemente werden mit Salzsäure steigender Konzentration eluiert (sogenannte Gradientenelution). Übereinstimmend mit Literaturangaben /28 - 30/ werden hohe Trennfaktoren erzielt.

Die Versuche (Abb. 4) haben ergeben, daß erst mit größeren Volumina Elutionsmittel die Alkalien vollständig von den Erdalkalien getrennt werden. Die Ammoniumionen, deren Menge die der anderen Alkalielemente um Größenordnungen übertrifft, werden in salzsaurem Medium am schwächsten adsorbiert und erscheinen daher zuerst im Eluat. Mit etwa 1 molarer Salzsäure eluieren nacheinander Rubidium und Cäsium, mit 3 molarer Salzsäure Strontium und mit 5 molarer Salzsäure Barium. Die Elution mit 3 molarer Salzsäure wurde jedoch eingespart um Strontium und Barium in der gleichen Eluatfraktion zu erhalten.

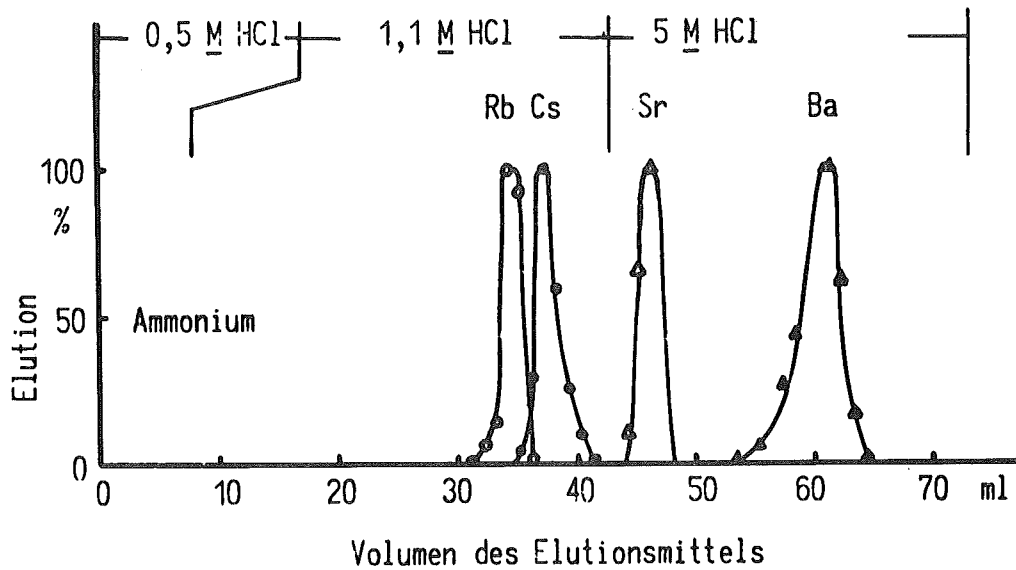


Abb. 4: Elution der Alkali- und Erdalkalielemente von der Kationenaustauschersäule.

Für die MIVA stehen auf diese Weise zwei Fraktionen zur Verfügung, die jeweils die Spaltalkalielemente, bzw. die Spalterdalkalielemente enthalten:

Fraktion 31: mit 0,5 M HCl: Ammonium; diese Fraktion wird verworfen,

Fraktion 32: mit 1,1 M HCl: Rubidium und Cäsium,

Fraktion 33: mit 5 M HCl: Strontium und Barium.

Noch vorhandene Spuren Seltene Erden, Silber, Ruthen und Selen desorbieren bei Salzsäurekonzentrationen größer als 5 molar, zusammen mit den Erdalkalien, stören aber nicht bei ihrer Bestimmung.

Aceton als Komponente einer Mischung mit Salzsäure verlangsamt die Elution gegenüber Salzsäure allein. Der gleiche Effekt ist zu beobachten, wenn das Harz nicht mit dem Säure-Lauge-Zyklus vorbehandelt wird. Die Verwendung von Salpetersäure als zweites Elutionsmittel hat gegenüber Salzsäure gleicher Konzentration keine Vorteile.

Ein Nachteil dieser Ionenaustauschertrennung ist die verhältnismäßig lange Trenndauer. Bei einem Eluatfluß von etwa 2 ml/h benötigt man 30 - 35 Stunden für den Trennvorgang.

5.5 Die Trennung der Seltenen Erden und Aktiniden(III) über Kationenaustauscher

Die Trennung der Seltenen Erden und der Aktiniden(III) über Kationenaustauscher wird auf der Grundlage der chromatografischen Trennung mit α -Hydroxiisobuttersäure (α -HIBS) /21, 31, 32/ als Elutionsmittel durchgeführt. Zur Verbesserung der Trennfaktoren ist das Verfahren, das speziell zur Abtrennung von Neodym verwendet wird /21/, insoweit verändert worden, daß auch die dem Neodym folgenden Elemente bis zum Gadolinium, einzeln oder in Gruppen bis zu maximal 3 Elementen, abgetrennt werden können (Abb. 5).

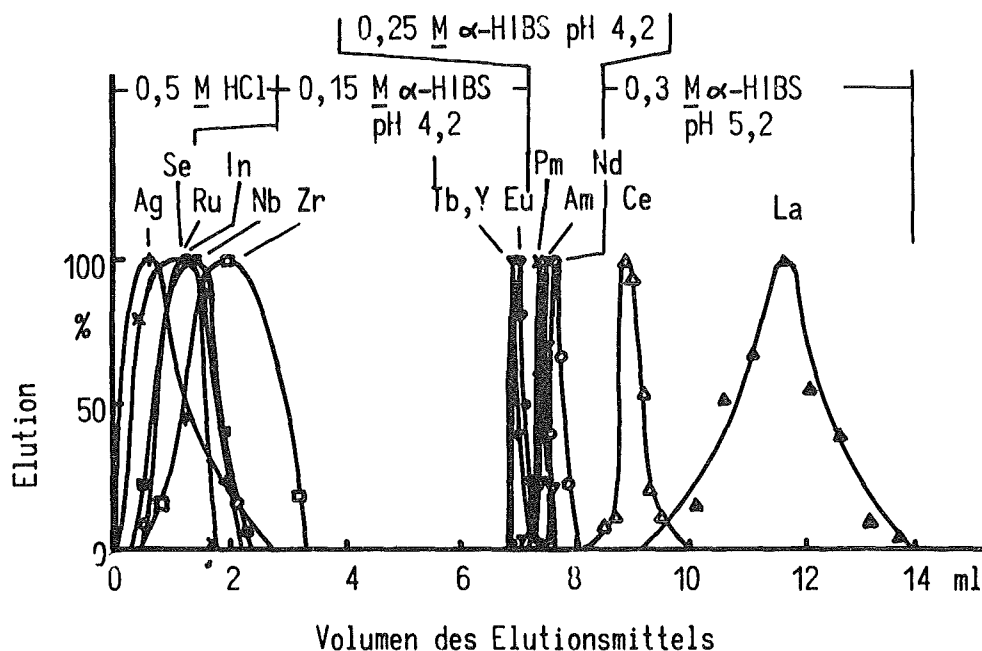


Abb. 5: Elution von Spurenelementen, Americium und Seltenen Erden von der Kationenaustauschersäule.

Die Seltenen Erden und die Aktiniden(III) werden aus der schwach salzsauren Probenlösung als Chlorokomplexe in einer schmalen Zone auf dem oberen Rand des Kationenaustauschers adsorbiert. Nachwaschen mit dem gleichen Medium eluiert vollständig das Fällungsmittel (Prüfung auf Anwesenheit der Hg(III)-Ionen als HgNH_2Cl -Niederschlag bzw. Trübung durch Alkalisieren mit Ammoniumlösung), sowie Spuren von Indium, Zirkon, Niob, Ruthen, Selen und Silber. Anschließend erfolgt die chromatografische Trennung der Seltenen Erden und der Aktiniden(III) mit α -HIBS.

In konzentrierter Salzsäure (10 molar) eluieren die Seltenen Erden ebenfalls in derselben Reihenfolge (vom schwersten zum leichtesten Element) aber sie folgen so dicht aufeinander, daß der Trenneffekt zu gering ist. 0,3 molare α -HIBS mit pH 4,6 zeigt demgegenüber ein wesentlich besseres Trennergebnis für die leichteren Seltenen Erden Neodym, Cer und Lanthan. Samarium, Prometium und Neodym sind damit allerdings nicht vollständig trennbar. Es bieten sich hier drei Verbesserungsmöglichkeiten an:

- a) Verwendung eines stärker vernetzten Harzes, wie z.B. Dowex 50x8 /35/.
Dadurch wird die Elution verlangsamt und der Trenneffekt ist größer. Schwerere Seltene Erden wie Prometium, Samarium, Europium und Gadolinium bedürfen einer pH-Verminderung der 0,3 molaren α -HIBS, von pH 4,6 auf pH 4,2, um eine weitere Verbesserung der Trennung zu erreichen. Die selbst mit pH 4,6 schon sehr verzögerte Elution von Cer und Lanthan wird dagegen durch Erhöhen des pH-Wertes auf pH 5,2, ohne Beeinträchtigung der eigentlichen Cer-Lanthan-Trennung, beschleunigt.
- b) Verwendung von α -HIBS mit ansteigender Konzentration /32, 34/.
Dies entspricht einer sogenannten Gradientenelution. Eine geringere Konzentration der α -HIBS (0,15 molar und pH 4,2) bewirkt eine langsamere Desorption der Seltenen Erden, verbunden mit einer effektiveren Auftrennung (besonderer Wert wird dabei auf die schwereren Spalt-Seltenen Erden gelegt). Nach der Elution des Europiums (γ -spektrometrische Kontrolle) wird die Konzentration des Elutionsmittels bei gleichbleibendem pH-Wert, auf 0,25 molar erhöht um die Desorption der nun genügend getrennten Elemente Samarium, Prometium, Neodym und Praseodym zu beschleunigen. Nach der α -spektrometrischen Überwachung der Americium-Elution können Neodym und Prometium vom Hauptanteil des Samariums abgetrennt werden. Bei Elutionsbeginn des Cers (α -spektrometrische Kontrolle) werden sowohl das pH (siehe Absatz a)) als auch die Konzentration der α -HIBS nochmals, auf 0,3 molar, erhöht, damit Cer und Lanthan beschleunigt desorbieren.
- c) Verwendung einer längeren Harzsäule.
Diese Möglichkeit wurde von vornherein ausgeschlossen, da eine Vergrößerung der Säulenlänge mit einer Flußverminderung und daher mit einer längeren Trenndauer verbunden ist (vgl. Trennung der Alkalien und Erdalkalien). Letztere beträgt für die Versuche nach Absatz a) und b) 6 - 7 Stunden.

Die Auftrennung der Seltenen Erden gemäß der Möglichkeiten a) und b) ergibt folgende Eluatfraktionen:

- Fraktion 41: mit 0,5 M HCl: Quecksilber (Fällungshilfe), Reste und Spuren von In, Ru, Se, Ag, Zr und Nb; Eluat wird verworfen,
- Fraktion 42: mit 0,15 M α -HIBS pH 4,2: Spuren von Ru, Zr und Nb, Eluat wird verworfen,
- Fraktion 43: mit 0,15 M α -HIBS pH 4,2: Curium, Yttrium, Terbium, Gadolinium und Europium,
- Fraktion 44: mit 0,25 M α -HIBS pH 4,2 : Americium, Samarium und Prometium,
- Fraktion 45: mit 0,25 M α -HIBS pH 4,2: Neodym (eventuell auch Reste von Prometium und Praseodym),
- Fraktion 46: mit 0,3 M α -HIBS pH 5,2: Cer und Lanthan (teilweise Praseodym).

Die Vorbehandlung des Harzes ist, hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Eluatvolumina bis zum Erreichen der Elutionsmaxima der einzelnen Seltenen-Erd-Elemente, von Bedeutung. Nach Anwendung des Säure-Lauge-Zyklus und der Benetzung mit 0,5 molarer Salzsäure sind etwas größere Volumina nötig bis die Elutionsmaxima erreicht werden. So erscheint z.B. das Elutionsmaxima für Europium erst nach 6 ml α -HIBS. Die Elutionskurven sind für die getrennten Elemente Americium, Yttrium, Terbium, Europium und Prometium (geprüft mit entsprechenden radioaktiven Isotopen) sehr schmal (vgl. Abb. 5) und entsprechen 0,05 bis 0,15 ml Halbwertsbreite.

Solange die Trennung der Seltenen Erden über Ionenaustauscher noch nicht reproduzierbar durchführbar ist, ist eine Überwachung der Radioaktivität des Eluates erforderlich, um gut getrennte Fraktionen zu erhalten. Die Positionen der Elutionsmaxima sind in etwa direkt proportional den Halbwertsbreiten der Elutionskurven und lassen sich ziemlich gut bestimmen, wenn einmal die vollständige Elutionskurve für alle Seltenen Erden, unter den gleichen Trennbedingungen, bestimmt worden ist. Zur Überwachung und Identifizierung der Radioaktivität dient z.B. die in Abb. 6 dargestellte Anordnung.

Die 5 cm starke Bleiabschirmung ist erforderlich, um den eigentlichen Meßplatz, ein Kapillarvolumen am Säulenausgang, von der störenden γ -Strahlung der Umgebung abzuschirmen. Die Zugabe von radioaktiven Tracern in Mengen, die massenspektrometrisch nicht mehr nachgewiesen werden können, ist für eine solch überwachte, vollständige Trennung aller Spalt-Seltenen Erden zu empfehlen. Dafür kommen Isotopen infrage, die eine so kleine Halbwertszeit haben, daß ihre Anwesenheit nach gegebener Lagerung der bestrahlten Probe ausgeschlossen, bzw. vernachlässigt werden kann oder die nicht durch Spaltung oder durch merkliche Neutroneneinfangs-Reaktionen entstehen können. So sind z.B. Tb-160, Gd-151, Sm-145, Pm-148, Nd-147, Pr-143 und La-140 dafür geeignete Nuklide. γ -strahlende Cer-, Europium- und eventuell auch Prometium-Isotope (letzteres ist allerdings wegen der sehr schwachen γ -Strahlung des Pm-147 selten meßbar) sind in den Bestrahlungsproben auch nach längeren Kühlzeiten (1 Jahr) immer vorhanden.

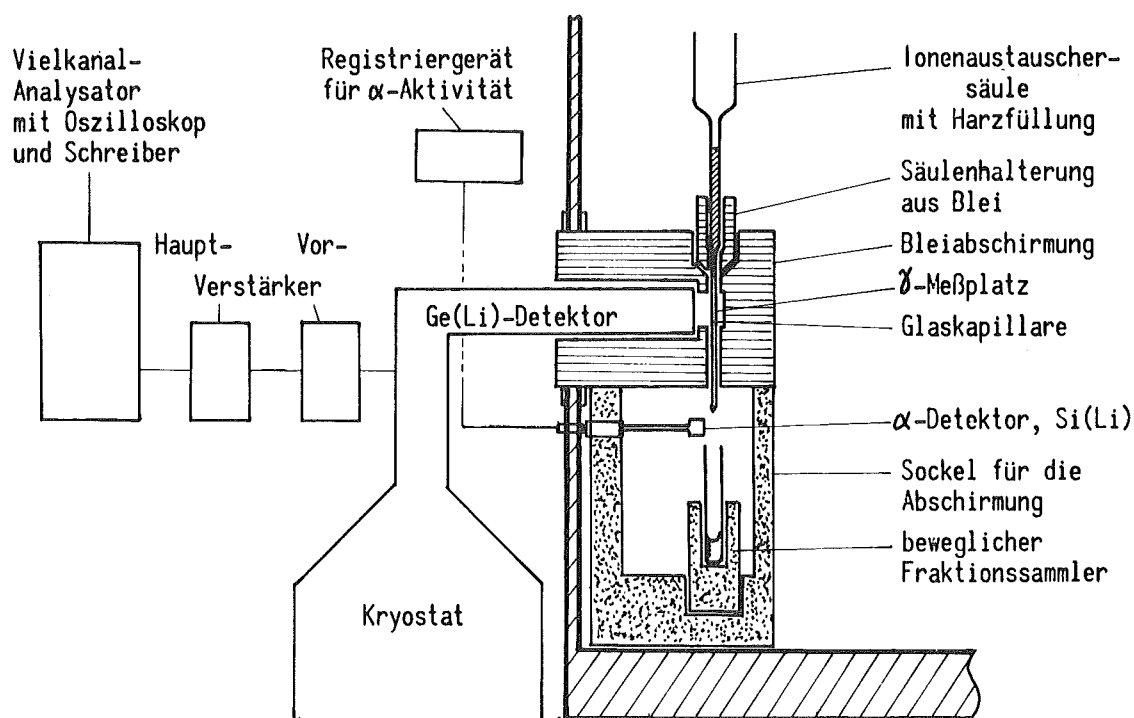


Abb. 6: Anordnung zur Überwachung und Identifizierung der Radioaktivität des Eluates während der Trennung der Seltenen Erden und Americium.

6. Eingrenzung der mittels der MIVA bestimmbaren Spaltproduktelemente

Massenspektrometrische Untersuchungen zur Bestimmung der optimalen Meßbedingungen der verschiedenen Spaltproduktelemente mit dem vorhandenen Gerät (Fabrikat Varian MAT, Typ CH5) haben ergeben, daß sich mehr als 4 Elemente nicht mehr massen lassen, da während der Aufnahme der Massenspektren meistens der Ionenstrom eines davon bereits zu stark abgefallen ist. Spaltproduktelemente, die in Mengen oberhalb 3 - 5 μg /Probe massenspektrometrisch meßbar sind, wie Se, Ru, Pd, Cd und Sn, konnten im Konzentrationsbereich unterhalb 1 μg /Probe, aufgrund ihrer relativ kleinen Ionisierungsausbeuten und den hohen benötigten Ionisierungsenergien, nicht mehr erfaßt werden; ihre Meßsignale sind für eine Auswertung nicht mehr groß genug. Dasselbe gilt speziell für Spaltproduktelemente mit geringen Spaltausbeuten wie As, Ag, In, Gd und Tb, deren Ionisierungsausbeuten zwar wesentlich höher, ihre Konzentrationen in den zu untersuchenden Proben aber im unteren Nanogramm-Bereich liegen. Für Zirkon und Molybdän entsprechen die kleinsten noch auswertbaren Signale Mengen von etwa 100 ng Element/Meßprobe. Die Elemente Cd und Se waren nur mit Hilfe der Elektronenstoßmethode, die prinzipiell größere Probenmengen als die Thermionisation erfordert, meßbar, Ge, Te und Sb dagegen überhaupt nicht.

Tabelle 1: Auftrennung der Spaltproduktelemente und ihre Zuordnung zu den Eluatfraktionen

Auftrennung in Säule	Eluatfraktion Nr.	getrennte Elemente bzw. Elementgruppen	massenspektrometrisch, im Rahmen der MIVA meßbare Elemente	
			gemäß des be- schriebenen Trennverfahrens	nach Vereinfachung des Trennverfahrens
I	12	Th, U, Np, Pu	Th, U, Pu	Th, U, Pu
	13	Pd	-	Elution wird nicht fortgesetzt
	14	Ag	-	-
II	22	Zr, Nb	Zr	Trennung ist optativ
	23	Mo, Te	Mo	-
	24	Cd, Ru, Se, Sn, Sb	-	-
III	32	Rb, Cs	Rb, Cs	Rb, Cs, Sr, Ba
	33	Sr, Ba	Sr, Ba	Trennung entfällt -
IV	42	Spuren von Zr, Nb, Ru	Fraktion wird verworfen	Zr, Mo
	43	Y, Tb, Gd, Eu, Cm	Eu, Cm	Eu, Cm
	44	Sm, Am	Sm, Am	Sm, Am
	45	Pm, Nd, Pr	Nd	Nd
	46	Pr, Ce, La	Ce	Ce

Wie bekannt ist /36/, haben Yttrium und die Seltenen Erden hohe Ionisierungsausbeuten und sind auch im unteren Nanogramm-Bereich nachweisbar. Die Meßbarkeit der monoisotopen, für die MIVA nicht zugänglichen Spaltproduktelemente wurde nicht nachgeprüft.

Die Elemente Rubidium, Cäsium, Strontium und Barium können zusammen in derselben Meßprobe bestimmt werden. Die Meßbedingungen für die ersten beiden Elemente sind von denen für Strontium und Barium so unterschiedlich, daß sie auf diese Weise zufriedenstellend getrennt werden können. Spuren von Rubidium und Cäsium können in geringen Mengen bei der Messung der Strontium- und Barium-Signale anwesend sein, das umgekehrte ist nicht der Fall; die Auswertung von Strontium und Barium bedarf daher rechnerischer Korrekturen.

Von den Spaltprodukten mit zwei stabilen, bzw. langlebigen Isotopen ist nur Rubidium bestimmbar, da sich Brom und Jod überwiegend während der Auflösung bestrahlter Proben verflüchtigen und nicht aufgefangen wurden. Aufgrund der in diesem Abschnitt dargelegten Gegebenheiten sind in den Eluatfraktionen entsprechend weniger Elemente meßbar, was in den Spalten 3 und 4 der Tabelle 1 verdeutlicht wird.

7. Vereinfachung des Trennverfahren

Die Untersuchung der bestrahlten Aktinidproben erfolgt im Hinblick auf zwei Zielsetzungen:

- a) Bestimmung des Abbrands, wofür außer der Konzentration der schweren Kerne auch noch die des Neodyms benötigt wird /21/,
- b) Bestimmung der Konzentration möglichst vieler Spaltproduktelemente zwecks Berechnung der Spaltausbeuten der entsprechenden Nuklide.

Die massenspektrometrische und α -spektrometrische Bestimmung des Neodyms und der Aktiniden ist am Europäischen Institut für Transurane ein ausgereiftes Routineverfahren zur Abbrandbestimmung und erfordert daher einen geringeren Zeitaufwand als die erst wenig erprobte massenspektrometrische Bestimmung anderer Spaltproduktelemente. Neodym- und Aktiniden-Fractionen (bei letzterer handelt es sich im wesentlichen um Uran und Plutonium) werden für die massenspektrometrische Analyse etwa zur gleichen Zeit benötigt um eine Abbrandbestimmung zügig durchzuführen. Aus diesem Grunde ist es wünschenswert die Abtrennung des Neodyms zeitlich vorzuziehen.

Die Anzahl der zu bestimmenden Spaltproduktelemente ist durch die massenspektrometrischen Meßmöglichkeiten begrenzt. Die Verbindung dieser Erkenntnis mit den vorhergenannten Fakten führen zu einer Änderung und zugleich zu einer Vereinfachung des dargelegten Trennverfahrens.

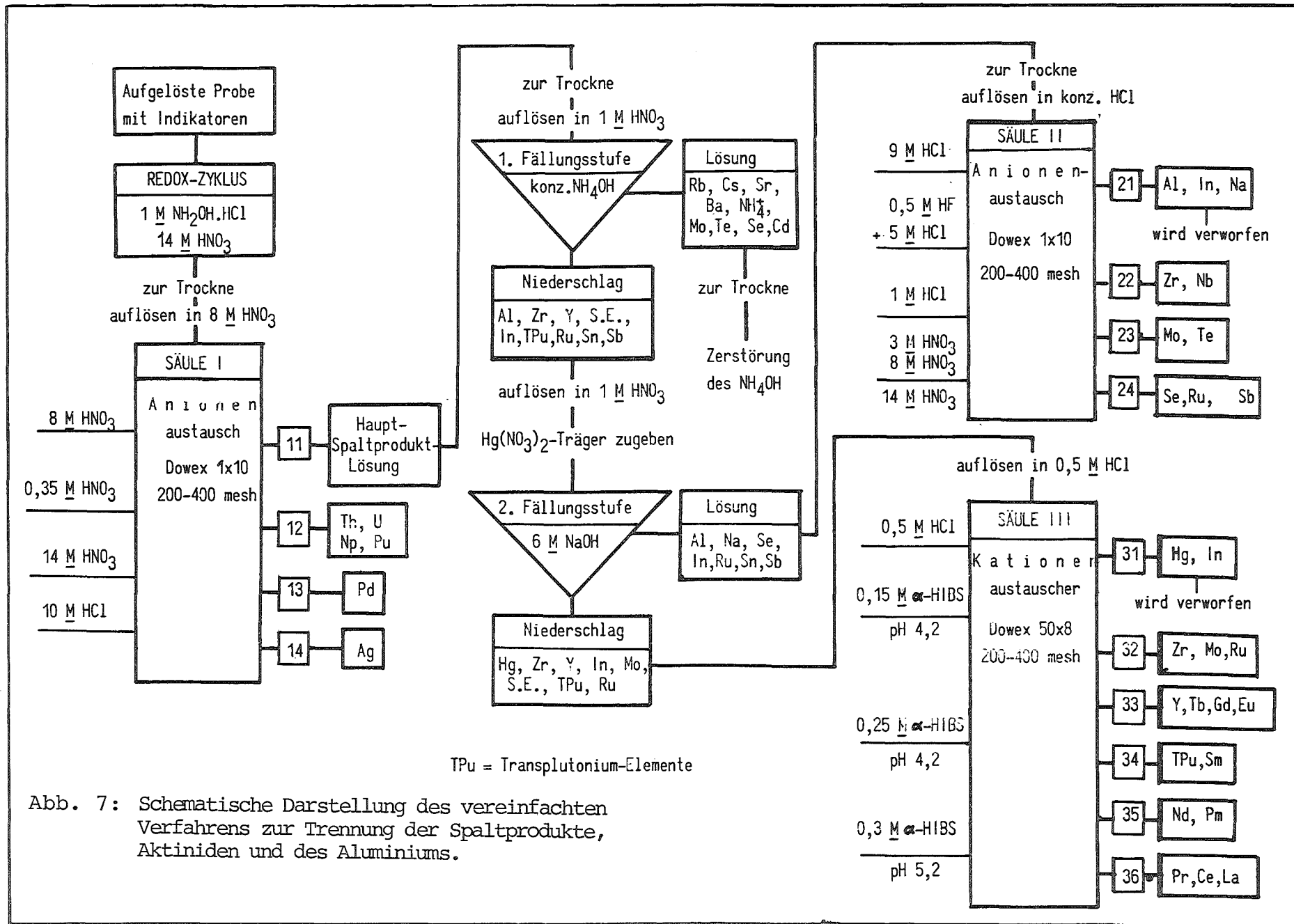


Abb. 7: Schematische Darstellung des vereinfachten Verfahrens zur Trennung der Spaltprodukte, Aktiniden und des Aluminiums.

Die Mehrzahl der in der zweiten Anionenaustauschersäule getrennten Elemente oder Elementgruppen ist im vorliegenden Konzentrationsbereich massenspektrometrisch nicht bestimmbar. Auf ihre Trennung wurde deshalb verzichtet, wodurch die Hauptlösung der Spaltproduktelemente und des Aluminiums nach der ersten Anionenaustauschersäule anschließend gleich der Fällung zugeführt werden konnte, um die Spaltalkali-, Spalterdalkalielemente und das Aluminium abzutrennen.

In der ammoniakalischen Lösung verbleiben, neben den Alkalien und den Erdalkalien, die Elemente Cadmium und Ruthen, sowie Anteile von Molybdän, Tellur, Technetium und Antimon. In der ammoniakalischen Fraktion konnte das Molybdän nur selten nachgewiesen werden und auswertbare Meßsignale wurden nie erhalten. Da Rubidium, Cäsium, Strontium und Barium massenspektrometrisch in der gleichen Meßprobe bestimmt werden können, wird ihre zeitraubende Trennung eingespart.

In der natriumalkalischen Lösung verbleiben, neben Aluminium und Natrium, die Elemente Zinn, Tellur, Technetium, Antimon, Selen und Ruthen. Falls erforderlich, können diese Elemente von Aluminium und Natrium auf der zweiten Anionenaustauschersäule abgetrennt werden.

Zirkon, Molybdän und Zinn(IV), die in alkalischem Medium normalerweise unlösliche Hydroxide bilden, werden mit den Seltenen Erden gefällt. Sie eluieren in den ersten Millilitern 0,5 molarer Salzsäure und α -HIBS vom Kationenaustauscher (Fraktionen 41 und 42). Für diese Elemente sowie für Spuren von Indium, Niob, Silber, Ruthen, Zinn und Antimon erfolgte der Nachweis γ -spektrometrisch, für Molybdän massenspektrometrisch. Das Verhalten des Molybdäns in alkalischem Medium wird auch durch Literaturangaben /37/ bestätigt, wonach der Molybdän-Anteil als Hydroxid unter den angegebenen Bedingungen größer ist als sein Anteil als Molybdat, jedoch ist die Bildung anderer schwerlöslicher Molybdate nicht ausgeschlossen.

Dieses vereinfachte Trennverfahren wurde später für die MIVA der bestrahlten Probenlösungen benutzt (siehe letzte Spalte der Tab. 1). Die Abb. 7 zeigt die schematische Darstellung des vereinfachten Trennverfahrens.

8. Experimentelle Schwierigkeiten und Verbesserungsmöglichkeiten

8.1 Trennung der Seltenen Erden

Die Auftrennung der Seltenen Erden ist, ohne der Überwachung der Radioaktivität der eluierenden Elemente, mit Schwierigkeiten verbunden. Das Verfahren zur Abtrennung des Neodyms /21/ beruht auf der Registrierung der α -Aktivität des unmittelbar vor dem Neodym eluierenden Americiums. In diesem Fall ist frühestens hier ein kontrollierbarer Fraktionswechsel innerhalb der Elution mit α -HIBS

möglich. Die Trennung des Neodyms von Samarium ist damit aber nicht immer zufriedenstellend, sie kann aber unter gewissen Bedingungen während der massenspektrometrischen Messung erfolgen (siehe Anhang II-1-8). Die Fraktion vor dem Neodym enthält, neben Americium, Europium und Samarium eventuell schon geringe Anteile Neodym, deren Isotope gegenseitig interferieren. Die massenspektrometrischen Meßbedingungen sind für die Seltenen Erden zu ähnlich; eine vollständige Trennung wird auf diese Weise nicht erreicht, da für die meisten dieser Elemente sowohl Metall- als auch Metalloxid-Ionen meßbar sind.

8.2 Trennung von Zinn und Antimon

Im Rahmen des beschriebenen Trennverfahrens verhalten sich Zinn und Antimon chemisch ähnlich und sind deshalb in der gleichen Eluatfraktion anzutreffen, wobei ihre Isotopen bei einer MIVA teilweise interferieren. Nach der Elution von Aluminium und Natrium (vereinfachter Trennungsgang) aus der zweiten Anionenaustauschersäule wird die Salzsäurekonzentration auf 3 molar vermindert, das Tellur(IV) mit 0,1 molarer Oxalsäure, das Antimon(V) mit 0,1 molarer Ammoniumoxalat-Lösung (pH 4,8) und das Zinn mit 1 molarer Schwefelsäure eluiert /38/.

8.3 Abtrennung von Ruthen

Eine vollständige Desorption der in saurem Medium vorliegenden Ru(III)- und Ru(IV)-Ionen ist vom Anionenaustauscher Dowex 1x8 durch Elution mit konzentrierter Salzsäure in kleinem Volumina nicht möglich, da die Adsorption des $(\text{RuCl}_6)^-$ -Komplexes am Harz sehr stark ist. Ein Teil des Ruthens wird noch während dem Einfüttern der Probenlösung (in 9 molarer Salzsäure gelöster Rückstand der Fraktion 11) eluiert. Über das Elutionsverhalten der Ruthen-Ionen gibt es spärliche und widersprüchliche Literaturangaben. In einer neueren Arbeit von Kim und Denbysky /39/ wird eine nahezu quantitative Abtrennung des Ruthens aus einer salzsauren Probenlösung auf Dowex 1x8 von Alkalien, Erdalkalien, Seltenen Erden und Zirkon beschrieben. Die nahezu vollständige Ruthen-Adsorption erfolgt aus einem Gemisch von 90 % Eisessig und 10 % 4 molarer Salzsäure, während die anderen genannten Elemente (Zirkon, nur teilweise) mit 10 ml des gleichen Gemisches eluieren. Das Ruthen wird daraufhin fast quantitativ mit 6 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen Pyridin und 24 %iger Hydrazinhydroxid-Lösung desorbiert. Die von den Autoren aufgeführten Untersuchungen weisen auf das noch nicht genügend bekannte Verhalten der Ruthen-Komplexe auf Ionenaustauscherharzen hin.

Literatur

- /1/ M.W. Geerlings, L. Koch, EUR-3949e, (1968)
- /2/ L.A. Weinrich et al., in: R.C. Shank: IN-1063, S. 16 (1967)
- /3/ H.R. Beard, W.J. Maeck, in: R.C. Shank: IN-1203, S. 91ff (1968)
- /4/ O. Samuelson, Ion exchange separations in analytical chemistry, Ed. Almqvist & Wiksell, Stockholm, 1963
- /5/ B. Trémillon, Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Monographies de Chimie Minérale, Ed. Gauthier-Villars, Paris 1965
- /6/ K.E. Seyb, Dissertation, Mainz 1961
- /7/ W.G. Mathers, C.W. Hoelcke, Anal. Chem., 35, 2064 (1963)
- /8/ H. Natsume et al., J. radioanal. Chem., 7, 189 (1971)
- /9/ J.E. Hudgens Jr., Symp. on ion exchange and chromatography in analytical chemistry, ASTM Spec. Techn. Publ. No. 195, 11 (1956)
- /10/ F.W.E. Strelow et al., Anal. Chem., 43, 870 (1971)
- /11/ K.A. Kraus, F. Nelson, 1st US Int. Conf. on peaceful uses of atomic energy, 7, 113 (1955)
- /12/ K.A. Kraus, F. Nelson, Symp. on ion exchange and chromatography in analytical chemistry, ASTM Spec. Techn. Publ. Nr. 195, S. 27 (1958)
- /13/ K.A. Kraus, F. Nelson, Annual Rev. of Nucl. Sci., 7, 31 (1967)
- /14/ J.P. Faris, Anal. Chem., 32, 520 (1960)
- /15/ B.K. Preobrazhenskii, Yu. P. Saikow, Radiochimiya (Israel), 2, 68 (1960)
- /16/ dito, Radiochimiya (Israel), 2, 73 (1960)
- /17/ J.P. Faris, R.F. Buchanan, TID-7606, 185 (1961)
- /18/ J.S. Fritz et al., Anal. Chem., 33, 883 (1961)
- /19/ P.S. Tjioe et al., J. of radioanal. Chem., 16, 153 (1973)
- /20/ L. Koch, R. De Meester, Radiochim. Acta, 15, 133 (1971)
- /21/ L. Koch et al., Radiochim. Acta, 10, 122 (1968)
- /22/ L. Koch, Radiochim. Acta, 12, 160, (1969)
- /23/ J. Fries, Spurenanalyse, Verl. bei E. Merck, Darmstadt, 1971
- /24/ C.J. Hardy, Progress in nuclear chemistry, Series III: Process Chemistry, Vol. II, 357 (1958), Pergamon Press

- /25/ S.S. Berman, W.A.E. McBryde, *Can. J. Chem.*, 36, 835 (1958)
- /26/ E.H. Huffmann et al., *Inorg. nucl. Chem.*, 3, 49 (1956)
- /27/ Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome III, 634 (1957), Ed. P. Pascal, Editions Masson & Cie., Paris, 1957
- /28/ L.T. Aldrich et al., *Am. J. of Science*, 251, 377 (1953)
- /29/ E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta*, 39, 531 (1956)
- /30/ N. Norman et al., *J. of Laboratory and Clinical Medicine*, 50, 308, (1957)
- /31/ L. Koch, in: *Analytical Chemistry of nuclear fuels*, 111, IAEA Vienna (1972)
- /32/ N.V. Skovorodkin et al., *Soviet Radiochemistry*, 12, 453 (1970)
- /33/ K. Wolfsberg, *Anal. Chem.*, 34, 519 (1962)
- /34/ P.C. Stevenson, W.E. Nervik, *The radiochemistry of the rare earths, scandium, yttrium and actinium*, S. 139ff, National Academy of Sciences, Nuclear Science Series, NAS-NS-3020, (1961)
- /35/ G.R. Choppin, R.J. Silva, *J. inorg. nucl. Chem.*, 3, 153 (1956)
- /36/ H. Birkenfeld et al., *Massenspektrometrische Isotopenanalyse*, in der Reihe: *Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden*, Bd. 5, Ed. E. Krell, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1962)
- /37/ siehe /27/, Tome XIV, 671ff, (1959)
- /38/ G.W. Smith, S.A. Reynolds, *Anal. Chim. Acta*, 12, 151 (1955)
- /39/ J.I. Kim, G. Denbsky, *Radiochim. Acta*, 18, 42 (1972)

Anhang I: Radionuklide als Tracer in den Versuchen zur Trennung von Spaltproduktelementen, Aluminium und Aktiniden.

Element	Radionuklid als Tracer	Halbwertszeit	Haupt-Gamma-Linie (keV)																							
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17						
As	As-74	17,7 d	511	+	+	+											+	+	+	+						
Se	Se-75	120 d	265	+	+					+				+	+	+	+	+	+	+						
Rb	Rb-86	18,7 d	1077	+	+	+			+									+		+						
Sr	Sr-85	65 d	511					+		+	+			+	+	+										
Y	Y-88	108 d	898	+	+	+			+	+										+						
Zr	Zr-95	65,5 d	724	+	+	+	(+)	(+)	+				(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+						
Nb	Nb-95	35 d	765	+	+	+	(+)	(+)	+				(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+						
Mo	Mo-99	2,78 d	740	+		+				+								+	+	+						
Tc	Tc-99m	6,0 h	141															+	+	+						
Ru	Ru-103	39,5 d	498	+		+				+								+	+	+						
	Ru-106	1 a	512	+	+	+	(+)	(+)	+				(+)	(+)	(+)	(+)	(+)									
Pd	Natur	-	-						+	+	+															
Ag	Ag-110m	253 d	656	+		+			+	+				+	+	+	+	+	+	+						
Cd	Cd-109	453 d	87						+	+				+	+	+	+	+	+	+						
In	In-114m	50 d	191	+	+	+			+	+																
Sn	Sn/In-113	115 d	391	+	+			+	+					+	+	+	+	+	+	+						
Sb	Sb-125	2,7 a	427		+		(+)	(+)	+				(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+						
Te	Te-129m	34,1 d	696																+	+						
	Te-132	3,25 d	228	+	+	+				+																
Cs	Cs-134	2,05 a	792				(+)	(+)					(+)	(+)	(+)	(+)	(+)									
	Cs-137	30 a	661		+		(+)	(+)		+			(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	+	+						
Ba	Ba-133	10,7 a	360	+	+	+		+	+					+												
	Ba-140	12,8 d	162						+	+									+	+						
La	La-140	1,67 d	1596						+	+				+				+	+	+						
Ce	Ce-144	284 d	133	+	+		(+)	(+)	+	+	+		(+)	(+)	(+)	(+)	(+)		+	+						
Pr	Ce/Pr-144	(17,3 m)	696	+	+		(+)	(+)	+	+	+		(+)	(+)	(+)	(+)	(+)		+	+						
Nd	Nd-147	11,1 d	531															+	+	+						
Pm	Pm-147	2,62 a	121					+			+															
Eu	Eu-155	4,96 a	105	+	+	+	(+)	(+)		+	+		(+)	(+)	(+)	(+)	(+)		+	+						
Tb	Tb-160	72,1 d	966						+	+	+			+	+	+	+		+	+						
Aktiniden		(Jahre)	Haupt-Alpha-Linie																							
Th	Th-230	$7,5 \cdot 10^4$	4680																							
Pu	Pu-239	$2,44 \cdot 10^4$	5160				(+)	(+)	+				(+)	(+)	(+)	(+)	(+)									
U	U-233	$1,62 \cdot 10^5$	4820																							
	U-235	$4,1 \cdot 10^8$	4390				(+)	(+)					(+)	(+)	(+)	(+)	(+)									
Am	Am-241	$4,53 \cdot 10^2$	5490				(+)	(+)	+																	
	Am-243	$7,95 \cdot 10^3$	5280																							
Cm	Cm-244	$1,811 \cdot 10^1$	5810																							

Anmerkung: (+) Nuklid ist in der Brennstofflösung vorhanden und wurde nicht als Tracer zugegeben.

Anhang II

Anleitung zur Trennung der Spaltproduktelemente, Aluminium und Aktiniden über Ionenaustauscher für die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MIVA).

1. Bemerkungen zur Arbeitsmethodik

1.1 Vermeidung von Kontamination durch natürliche Elemente

Alle verwendeten Glas- und Kunststoffgeräte und -behälter, die mit der Probenlösung oder mit verwendeten Reagenzien in Berührung kommen, müssen vor Gebrauch in halbkonzentrierter Salzsäure, dann in halbkonzentrierter Salpetersäure gewaschen und zuletzt mit bidestilliertem Wasser gespült werden. Zur Trennung finden möglichst nur Reagenzien der "Suprapur"-Qualität Verwendung um eine Kontamination mit natürlichen Elementen weitgehend zu verhindern.

Massenspektrometrische Analysen verdünnter Salzsäure und Salpetersäure mit "Suprapur"-Qualität ließen erkennen, daß diese jedoch Barium und in wesentlich geringerem Maße, Strontium, Cer und Neodym als natürliche Verunreinigung enthalten. Selbst in mehreren Stunden lang ausgeheizten Rhenium-Bändchen (Probenträger für die massenspektrometrische Analyse) sind noch Spuren von Zirkon und Molybdän nachweisbar. Die Mengen dieser natürlichen Verunreinigungen lassen sich bei der Berechnung der Nuklidkonzentration in den bestrahlten Proben für die genannten Elemente, mit Ausnahme von Barium, herauskorrigieren. Die Verunreinigung durch natürliches Barium ist mit den in den Aliquoten erwarteten Spalt-Barium-Mengen in etwa vergleichbar und führt zu fehlerhaften Konzentrationswerten.

1.2 Auflösung der Brennstoffkapseln

Die Auflösung der Brennstoffkapseln erfolgt in 6 - 8 M Salpetersäure mit einem geringen Zusatz von Quecksilber (0,85 mg) als 0,01 molare Quecksilber(II)nitrat-Lösung, zur Beschleunigung der Auflösung des Aluminiums. Statt Quecksilber kann die Auflösung des Aluminiums auch durch Zugabe von etwa 5 - 10 ml 10 %iger Salzsäure beschleunigt werden. Voraussetzung hierfür ist, daß in der Auflösapparatur keine Teile eingebaut sind, die bei Kontakt mit der Lösung oder deren Dämpfen von der Salzsäure korrodiert werden (wie z.B. Edelstahl). Salzsäure löst Aluminium nachweislich besser als Salpetersäure, stört auch nicht beim nachfolgenden Redox-Zyklus und wird nach dem Eindampfen im Überschuß von Salpetersäure weitgehend ausgetrieben.

1.3 Aliquotierung

Die entstandene Probenlösung wird in zwei Hälften aufgeteilt; die zweite Hälfte dient als Reserve. Dem Spaltproduktgehalt entsprechend können für jede Hälfte bis zu etwa 10 Aliquote gebildet werden. Für einen Trennvorgang

(maximal 4 Säulen) ist je ein Aliquot vorgesehen.

1.4 Zugabe von Indikatornukliden

Mit geeichten Indikatornuklid-Lösungen (Rb-85, Sr-86, Zr-91, Mo-94, Ba-134, Cs-138, Nd-150, Sm-149, Eu-151, Gd-154, U-233, Pu-242 und eventuell auch Th-230) wird eine Indikatormischung hergestellt. Ihre Zusammensetzung soll der erwarteten, vorausberechneten Spaltproduktmischung angepaßt sein. Für Proben mit wesentlich höheren Konzentrationen (im Vergleich zu den in Abschnitt 3 angegebenen Richtwerten) kann die Indikatormischung mit folgenden Nukliden ergänzt werden: Se-76, Ru-96, Cd-109, Ag-107, In-113, Sn-112, Pd-102 und Te-122, deren Herstellung aber von der Möglichkeit der massenspektrometrischen Messung der entsprechenden Elemente abhängig ist.

Die Aliquotierung und Herstellung der Indikatormischung erfolgt durch Auswiegen.

Die Indikatormischung wird mit 8 molarer Salpetersäure verdünnt um eine entsprechend den Richtwerten, berechnete Indikatorkonzentration zu erhalten. Diese Indikatorlösung wird in gläsernen Ampullen aufbewahrt. Vor Beginn jeglicher chemischer Behandlung werden den für die MIVA bestimmten Aliquoten jeweils etwa 1 - 3 g Indikatorlösung zugegeben.

1.5 Redox-Zyklus

Die Brennstoffproben werden vor der Trennung einem Redox-Zyklus unterworfen. Damit wird sichergestellt, daß das Plutonium nur im Oxidationszustand IV vorliegt. Die Reduktion mit Hydrazinhydrochlorid (oder mit Hydrazinhydroxid, wenn Quecksilber bei der Auflösung verwendet wurde), führt das Plutonium in den Oxidationszustand III über; die Oxidation erfolgt durch Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure.

1.6 Aufbereitung der erhaltenen Eluatfraktionen

Beim Einengen von Eluatfraktionen werden Verluste des Probengutes und eine Kontamination des Arbeitsplatzes dadurch vermieden, daß die belüfteten und auf etwa 80 - 100°C erhitzten Reagenzgläser nur zur Hälfte gefüllt werden. Die Eluatfraktionen können mit einer oder zwei weiteren Fraktionen vereint werden, um die Anzahl der Fraktionen, die am Massenspektrometer gemessen werden sollen, zu reduzieren. Bei der Auswahl der zu vereinigenden Fraktionen sind mögliche Interferenzen verschiedener Elemente bei der massenspektrometrischen Messung zu berücksichtigen. Die Fraktionen werden vor der Messung, entsprechend der erwartenden Konzentration, in 50 - 200 µl 1 molarer Salpetersäure aufgenommen und auf ein Verdampferband aufgetragen.

1.7 Aktivitätsüberwachung der Elution der Seltenen Erden

Die Aktivitätsüberwachung der Elution der Seltenen Erden vom Kationenaustauscher dient zur besseren Trennung der 4 Elementgruppen. Die entsprechende Apparatur ist im Abschnitt 5.5 beschrieben worden. Aufgrund der bestehenden Anordnung der Säule und des Detektors in der Bleiabschirmung existiert zwischen der Aktivitätsmessung und dem Erscheinen des entsprechenden Eluatvolumens an der Spitze der Kapillare eine zeitliche Differenz, die von der Durchflußgeschwindigkeit des Eluats abhängig ist. Diese und das Volumen der Kapillare müssen bekannt sein, damit der Fraktionswechsel exakt vorgenommen werden kann.

1.8 Massenspektrometrische Messung einiger Seltener Erden

Mit dem vorhandenen Massenspektrometer (Varian MAT CH5) wird Samarium besser als Metall-, Neodym aber besser als Oxid-Ionen gemessen. Die Verunreinigungen an Nd-Metall gegenüber Sm-Metall und ebenso die an Sm-Oxid gegenüber Nd-Oxid sind gering, aber eventuell nicht zu vernachlässigen. Spalt-Neodym interferiert nicht mit Spalt-Samarium, aber die natürlichen Verunreinigungen von beiden Elementen stören ihre Spaltnuklide. Daher ist für den Fraktionswechsel die Überwachung der α -Aktivität des vor dem Neodym eluierenden Americiums erforderlich. Erst nach völliger Elution des Americiums kann damit gerechnet werden, daß in der Neodym-Fraktion kein Samarium mehr vorliegt.

Bei Europium und Samarium ist eine analoge Trennung am Massenspektrometer möglich, da Europium nur als Metall-Ionen und Samarium auch als Oxid-Ionen meßbar sind, allerdings muß der Neodym-Anteil kleiner als 1 % sein. Korrekturen zur Berichtigung der Europium-Isotopenkonzentration sind erforderlich.

2.- Arbeitsmethodik zur Trennung der schweren Kerne und der Spaltprodukte.

2.1.- Der Redox-Zyklus.

Reagenzien	Verhalten, bzw. Zustand der Probe	Bemerkungen
	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Aliquot der Probenlösung. 6-8 M HNO₃, 0,85 mg Hg oder 10% HCl-konzentriert </div>	Aliquot der Probenlösung auf der Analysenwaage in tariertem Reagensglas bis auf 0,1 mg genau einwiegen.
	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> 20-40 mg Al, 0,05-0,4 mg schwere Kerne, 0,002-2,5 ug eines Spaltprodukt-elementes </div>	
Indikatormischung als Nitratlösung		Indikatormischung in analoger Weise einwiegen
0,5 ml 1 M NH ₂ OH.HCl (bzw. 0,5 M (NH ₂ OH) ₂ .H ₂ SO ₄ bei Verwendung von Hg zur Auflösung der Kapsel.	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Pu(III), Pu(IV), U(VI) </div>	Reduktion bei 80°C während 15 Minuten, dann abkühlen lassen, Volumen einengen auf < 1 ml.
1 ml 14 M HNO ₃	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Pu(IV), U(VI) in ca. 8 M HNO₃, weißlicher Niederschlag ist Al(NO₃)₃.x H₂O </div>	Oxidation bei 100-120°C, Lösung einengen bis zur Trockne
1 ml 8 M HNO ₃	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> S Ä U L E I </div>	Eingedampfter Rückstand löst sich vollkommen auf.

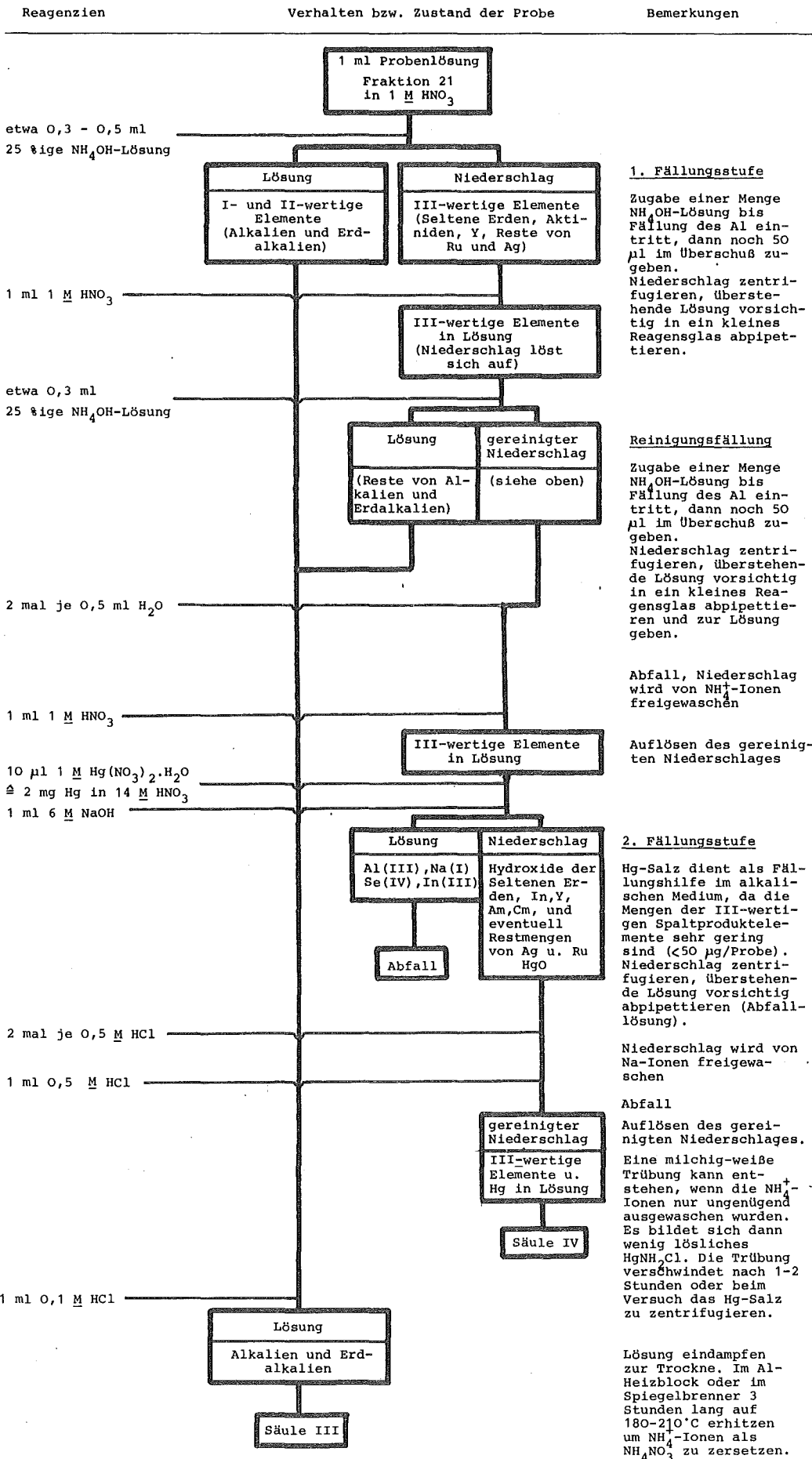
2.2.- Trennung von schweren Kernen und Spaltprodukten auf Säule I.

Elutionsmittel	Ionenaustausch	Bemerkungen
	<p>1 ml Probenlösung in 8 M HNO₃</p> <p>SÄULE I Anionenaustausch</p> <p>Dowex 1x10, 200-400 mesh</p> <p>Vorbereitung der Säule:</p> <p>a) Glassäule, i.D. 4,2 mm, Länge ca. 100 mm</p> <p>b) Dowex 1x10, 50 mm hoch einfüllen</p> <p>c) mit 3 ml 8 M HNO₃ waschen</p> <p>d) mit bidest. H₂O waschen bis pH 5-6</p> <p>e) mit 3 ml konz. NH₄OH waschen</p> <p>d) mit bidest. H₂O waschen bis pH 5-6</p> <p>e) mit 3 ml konz. NH₄OH waschen</p> <p>f) mit bidest. H₂O waschen bis pH ca. 7</p> <p>g) mit 3 ml 8 M HNO₃ waschen (Harz in NO₃⁻ Form)</p>	
4 ml 8 M HNO ₃ (5 ml, wenn kein Uran vorhanden)		<p>Fraktion 11</p> <p>Alle Elemente außer denen in Fraktionen 12-14</p> <p>Eindampfen zur Trockne bei ca 80°C, vertreiben der NO₃⁻ Ionen:</p> <p>a) lösen in 1 ml 9 M HCl, Al fällt größtenteils als AlCl₃.6 H₂O aus; gelbliche Färbung deutet auf restliche NO₃⁻ Ionen</p> <p>b) eindampfen zur Trockne bei 80°C</p> <p>c) lösen in 1 ml 9 M HCl, Rückstand AlCl₃.6 H₂O, Lösung ist wasserklar</p>
5 ml 0,35 M HNO ₃		<p>SÄULE II</p> <p>Fraktion 12</p> <p>U(VI), Np(V), Th(IV), Pu(IV)</p> <p>Eindampfen zur Trockne, aufnehmen in 100 µl 1 M HNO₃ zur MS-Messung</p>
3 ml 14 M HNO ₃ 1 ml H ₂ O		<p>Fraktion 13</p> <p>Pd(II)</p> <p>Eindampfen zur Trockne, aufnehmen in 100 µl 1 M HNO₃ zur MS-Messung</p>
4 ml 10 M HCl		<p>Fraktion 14</p> <p>Ag(I)</p> <p>Eindampfen zur Trockne, aufnehmen in 14 M HNO₃, eindampfen zur Trockne, aufnehmen in 100 µl 1 M HNO₃ zur MS-Messung</p>

2.3. - Trennung der I-III-wertigen von den IV-VII-wertigen Elementen auf Säule II.

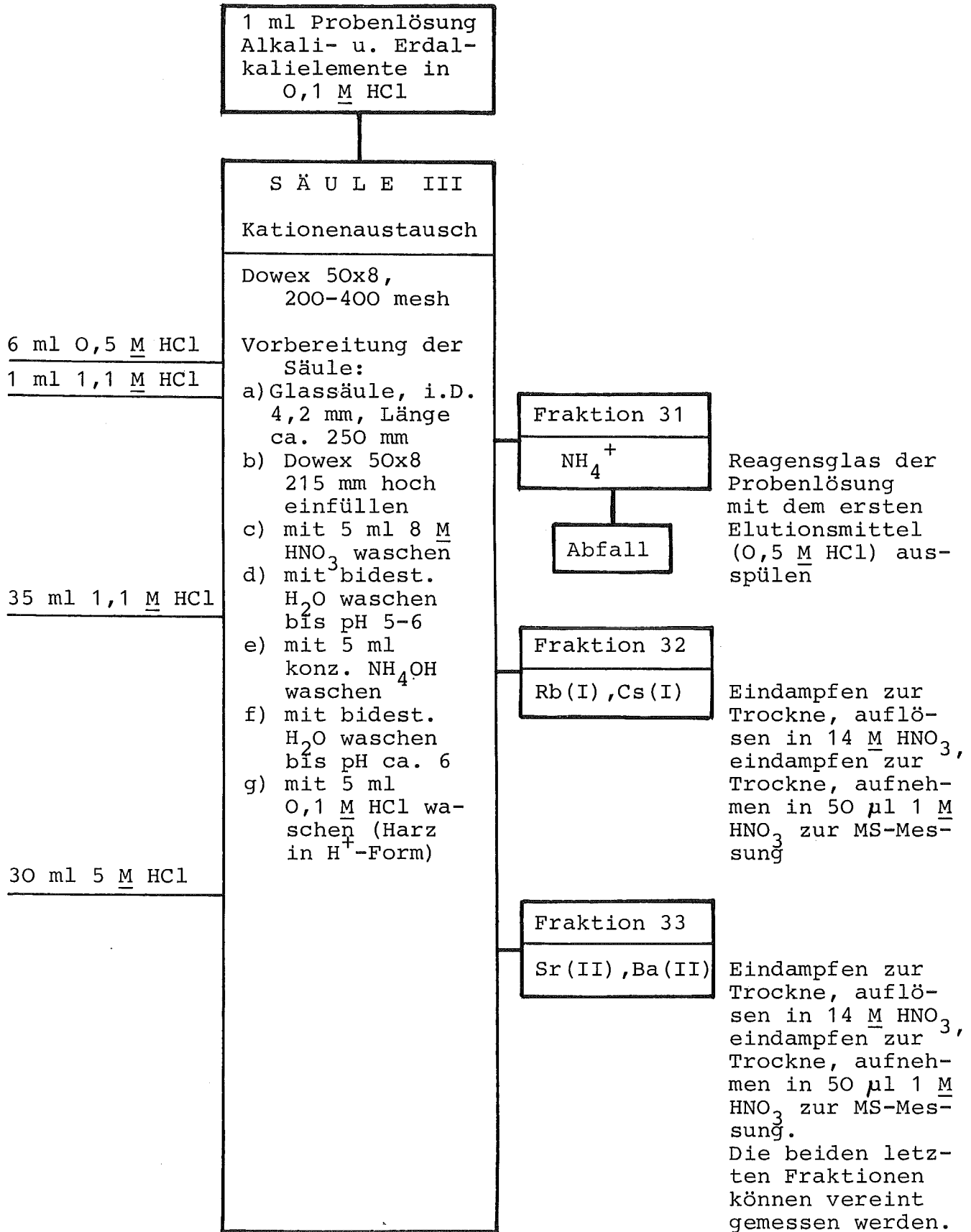
Elutionsmittel	Ionenaustausch	Bemerkungen
	<p>1 ml Probenlösung Fraktion 11 in 9 M HCl</p>	<p>$AlCl_3 \cdot 6H_2O$-Nieder- schlag muß mit je 1 ml 9 M HCl nach und nach gelöst werden und diese 1 ml-Fraktionen als Elutionslösung auf die Säule ge- geben werden</p>
	<p>S Ä U L E II Anionenaustausch</p>	
	<p>Dowex 1x10, 200-400 mesh</p>	
8 ml 9 M HCl	<p>Vorbereitung der Säule: a) Kunststoff- säule, i.D. 4,2 mm, Länge ca. 100 mm b) Dowex 1x10, 70 mm hoch einfüllen c) mit 3 ml 9 M HCl wa- schen (Harz in Cl^--Form)</p>	
	<p>Fraktion 21 I-III-werti- ge Elemente (außer Cd(II))</p>	<p>Eindampfen zur Trockne, auflö- sen in 1 ml 1 M HNO_3, eindamp- fen zur Trockne, auflösen in 1 ml 1 M HNO_3, Al- Salz löst sich vollständig</p>
10 ml 0,5 M HF + 5 M HCl		<p>↓ 1. Fällungsstufe</p>
	<p>Fraktion 22 Zr(IV), Nb(V)</p>	<p>Eindampfen zur Trockne, aufneh- men in 50 µl 1 M HNO_3 zur MS-Messung</p>
16 ml 1 M HCl		
	<p>Fraktion 23 Mo(VI), Te(IV) Tc(VII)</p>	<p>Eindampfen zur Trockne, aufneh- men in 50 µl 1 M HNO_3 zur MS-Messung</p>
3 ml 3 M HNO_3 3 ml 8 M HNO_3 5 ml 14 M HNO_3		
	<p>Fraktion 24 Cd(II), Ru(VI) Se(IV), Sn(IV) Sb(III), Sb(V)</p>	<p>Eventuell wei- tere Auftrennung, sonst eindampfen zur Trockne, auf- nehmen in 1 M HNO_3 zur MS-Mes- sung</p>

2.4.- Trennung der III-wertigen von den I- und II-wertigen Elementen mittels Fällungsreaktionen.



2.5.- Trennung der Alkali- und Erdalkalielemente.

Elutionsmittel	Ionenaustausch	Bemerkungen
----------------	----------------	-------------



2.6.- Trennung der Seltenen Erden, Yttrium und Aktiniden.

Elutionsmittel	Ionenaustausch	Bemerkungen
	<p>O,5 ml Probenlösung Seltene Erden, TPu in 0,5 M HCl</p>	
	<p>SÄULE IV Kationenaustausch Dowex 50x8, 200-400 mesh</p>	
0,5 ml 0,5 M HCl 0,1 ml H ₂ O	<p>Vorbereitung der Säule: a) Glassäule, i.D. 3 mm, Länge ca. 100 mm, mit 140 mm langem Kapillarenlauf in Bleiabschirmung montieren b) Dowex 50x8, 50 mm hoch einfüllen c) mit 3 ml 12 M HCl waschen d) mit bidest. H₂O waschen bis pH 5-6 e) mit 3 ml konz. NH₄OH waschen f) mit bidest. H₂O waschen bis pH ca. 6 g) mit 3 ml 0,5 M HCl waschen (Harz in H⁺-Form)</p>	<p>Reagensglas der Probenlösung mit dem ersten Elutionsmittel ausspülen.</p>
4 ml 0,15 M α-HIBS pH 4,2		
1,5 - 2,5 ml * 0,15 M α-HIBS, pH 4,2		
1,0 - 1,2 ml ** 0,25 M α-HIBS, pH 4,2		
5,5 ml 0,3 M α-HIBS, pH 5,2		
	<p>Fraktion 41 NH₄⁺ Abfall</p>	
	<p>Fraktion 42 In, Reste von Ag(I), Ru(III)</p>	<p>Eindampfen zur Trockne, Rückstand auf 400°C erhitzen, aufnehmen in 50 µl 1 M HNO₃ zur MS-Messung.</p> <p>Beginn der Aktivitätsüberwachung mit Halbleiterdetektor, Meßzeit auf 1 Min. einstellen und auch Peakhöhe ausdrucken lassen.</p>
	<p>Fraktion 43 Y(III), Tb(III), Gd(III), Eu(III), Cm(III)</p>	<p>* Elutionsmittel zufügen bis die Eu-155-Aktivität auf etwa 5 % ihres Maximalwertes gefallen ist. Auffangglas wechseln, Aktivität weiter registrieren. Fraktion eindampfen zur Trockne, Rückstand auf 400°C erhitzen, aufnehmen in 50 µl 1 M HNO₃ zur MS-Messung.</p>
	<p>Fraktion 44 Sm(III), Am(III)</p> <p>Abschnitte 1.7 und 1.8 des Anhangs I beachten</p>	<p>** Elutionsmittel in Fraktionen zu je 100 µl solange zugeben, bis die Aktivität wieder ansteigt. Die ersten 100 µl enthalten fast reines Sm. Fraktion zur Trockne eindampfen, Rückstand auf 400°C erhitzen, aufnehmen in 50 µl 1 M HNO₃ zur MS-Messung. Beginn der Alpha-Aktivitätsüberwachung; wenn Am-241 eluiert ist dann Auffangglas wechseln, Alpha-Aktivitätsüberwachung beendet.</p>
	<p>Fraktion 55 Nd(III), Pm(III), auch Pr(III)</p>	<p>Gamma-Aktivitätsüberwachung fortsetzen bis Ce-144-Aktivität etwa doppelte Nullrate, dann Auffangglas wechseln. Fraktion eindampfen zur Trockne, Rückstand auf 400°C erhitzen, aufnehmen in 50 µl 1 M HNO₃ zur MS-Messung.</p>
	<p>Fraktion 56 Pr(III), Ce(III), La(III)</p>	<p>Aktivität steigt zu Beginn der Elution stark an (Ce/Pr-144). Nach Abklingen der Aktivität ist ihre Überwachung zu beenden. Fraktion eindampfen zur Trockne, Rückstand auf 400°C erhitzen, aufnehmen in 50 µl 1 M HNO₃ zur MS-Messung.</p>

Besonderen Dank gebührt Herrn B. Brandalise (Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe) für die Diskussionen zur Vorbereitung des Trennverfahrens, Herrn R. Hauck (Institut für Radiochemie der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe) für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Trennungen, sowie Herrn D. Steinert (Institut für Radiochemie) für seinen Einsatz bei der Realisierung der massenspektrometrischen Messungen),