

KfK 2725
Februar 1979

Gammastrahlenspektrometrische Bestimmung von Neptunium-237 in PUREX- Prozeßlösungen

D. Ertel, P. Dressler
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2725

PWA 36/77

Gammaspektrometrische Bestimmung von
Neptunium-237 in PUREX-Prozeßlösungen

D. Ertel und P. Dressler

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Durch Halbleiter-Gammaspektrometrie läßt sich ^{237}Np aufgrund seiner niederenergetischen Eigenstrahlung bestimmen, nachdem es zuvor durch TTA-Extraktion aus den Prozeßlösungen quantitativ abgetrennt worden ist. Die Bestimmungsgrenze liegt unter realistischen Meßbedingungen bei $0,1 \mu\text{g } ^{237}\text{Np/ml}$.

Diese für prozeßanalytische Zwecke entwickelte Methode ist weniger störanfällig als die gebräuchliche α -Spektrometrie und schneller als die Aktivierungsanalyse.

Abstract

Gamma Spectrometric Determination of Neptunium-237 in PUREX Process Solutions

After a quantitative separation from PUREX process solutions by TTA extraction, neptunium-237 is determined by Ge(Li)-gamma spectrometry using the low energy peaks at 29 and/or 86 keV. The detection limit is about $0,1 \mu\text{g/ml}$, assuming realistic conditions with respect to plant operation and process analytical requirements. This method proves to be less troublesome than alpha counting procedures and is much faster than activation analysis.

Inhaltsangabe

1. Problemstellung
2. Grundlagen
3. Experimentelle Angaben
4. Ergebnisse
 - 4.1 Ermittlung der Bestimmungsgrenze
 - 4.2 Meßgenauigkeit
 - 4.3 Einfluß von Plutonium und Uran
 - 4.4 Neptuniumbestimmung in Prozeßlösungen
5. Diskussion
 - 5.1 Fehlerquellen
 - 5.2 Vergleich mit anderen Np-Analysenmethoden
6. Literaturangaben



1. Problemstellung

Unter Reaktorbedingungen entsteht Neptunium-237 auf verschiedenen Wegen:

- a) Aus ^{238}U durch n, 2n-Reaktion zu ^{237}U und anschließendem β^- -Zerfall zu ^{237}Np .
- b) Aus ^{241}Pu , das unter β^- -Emission zunächst in ^{241}Am übergeht und aus dem durch α -Zerfall ^{237}Np entsteht.
- c) Aus ^{235}U durch multiplen Neutroneneinfang unter Bildung von ^{237}U nebst anschließendem β^- -Zerfall zu ^{237}Np .

Neptunium-237 zerfällt unter α -Emission zu ^{233}Pa , welches infolge seiner relativ kurzen Halbwertszeit von 27 d innerhalb weniger Monate das radiologische Gleichgewicht mit seinem Mutternuklid erreicht und seinerseits durch β^- -Zerfall in ^{233}U übergeht.

Bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen liegt Neptunium praktisch ausschließlich in Form von ^{237}Np vor (nur bei hochabgebrannten Brennstoffen mit ^{243}Am -Gehalt entstehen geringe Gleichgewichtsmengen ^{239}Np).

Der Neptuniumgehalt bestrahlter LWR-Brennstoffe ist abhängig von Reaktortyp (Neutronenspektrum) und Abbrand, liegt aber stets deutlich unter dem korrespondierenden Plutoniumgehalt; es gelten etwa folgende Mengenverhältnisse:

$$\text{U} : \text{Pu} : \text{Np} \approx 100 : 1 : 0,01$$

Wegen seiner relativ leicht veränderlichen Oxidationszustände findet sich Neptunium je nach Prozeßbedingungen in verschiedenen Produkten des PUREX-Verfahrens. Das frühere Interesse an der Gewinnung von ^{237}Np (als Ausgangsmaterial zur Herstellung von ^{238}Pu für Nuklidbatterien) ist heute nahezu erloschen. Man ist bestrebt, Neptunium möglichst früh-

zeitig und vollständig in die Wasteströme zu führen, um die Produktspezifikationen für Uran und Plutonium (maximal 1 ppm Np in U bzw. 1000 ppm Np in Pu) nicht zu gefährden [1].

Das analytische Problem heißt also: Bestimmung kleiner Np-Konzentrationen in Gegenwart großer Mengen U, Pu und Spaltprodukte, und zwar sowohl in wäßrigen als auch in organischen PUREX-Prozeßlösungen. Darüber hinaus ist prozeßanalytischen Notwendigkeiten Rechnung zu tragen, d.h. die Bestimmung soll bei hinreichender Genauigkeit vor allem schnell sein, damit auch während einer laufenden Wiederaufarbeitungskampagne aktuelle Aussagen über das Np-Verhalten gemacht und gegebenenfalls rechtzeitig Änderungen der Prozeßbedingungen bewirkt werden können.

Np-Bestimmungen werden hauptsächlich α -spektrometrisch und aktivierungsanalytisch ausgeführt, wobei fast ausnahmslos wirksame Trennmethoden vorgeschaltet sind; daneben sind gravimetrische, spektrophotometrische, elektrometrische, titrimetrische, röntgenometrische, emissionsspektroskopische und massenspektrometrische Analysemethoden bekannt [2].

Die Forderung nach Schnelligkeit sowie hoher analytischer Empfindlichkeit und Spezifität läßt sich am ehesten durch Messung nuklearer Eigenschaften realisieren. Die hier zunächst in Frage kommende α -Zählung bzw. α -Spektrometrie bedarf bekanntlich dünnschichtiger fester Meßpräparate und ist deshalb - abgesehen von präparativen Schwierigkeiten - im Hinblick auf die praktisch einsetzbaren Substanzmengen stark eingengt. Sie erfordert außerdem i.a. eine effektive Abtrennung anderer α -Strahler, wobei angesichts der relativ geringen spezifischen Aktivität von 1565 dpm/ μg ^{237}Np und der zumeist ebenfalls geringen Np-Konzentrationen von PUREX-Prozeßlösungen hohe Trennfaktoren erzielt werden müssen. Andererseits ist die außerordentlich empfindliche Aktivierungsanalyse oder die massenspektrometrische Np-Bestimmung sehr zeitraubend.

Wir haben deshalb geprüft, ob die Messung der Gammastrahlung von ^{237}Np mittels moderner Halbleiterdetektoren analytisch genutzt werden kann.

2. Grundlagen

Gammaskpektrometrische Messungen im Niederenergiebereich (ca. 30 - 150 keV) eröffnen seit der Verfügbarkeit entsprechender Halbleiterdetektoren interessante analytische Möglichkeiten; beispielsweise kann die Isotopenzusammensetzung von Plutonium auf diese Weise ermittelt werden [3]. Im vorliegenden Fall liegen insofern günstige Ausgangsbedingungen vor, als Neptunium allein durch ^{237}Np repräsentiert wird, das seinerseits mehrere prominente γ -Quanten emittiert (Tab. 1).

Bereits 1963 wurden von Cofield et al. [4] γ -spektrometrische Untersuchungen zur in vivo-Bestimmung von $^{237}\text{Np}/^{233}\text{Pa}$ unter Verwendung großvolumiger NaJ(Tl)-Szintillationszähler beschrieben. Infolge der mäßigen Energieauflösung konnten sie aber nur Gleichgewichtsaktivitäten ohne störende Fremdkomponenten analysieren.

Abbildung 1 zeigt das γ -Spektrum von ^{237}Np im Niederenergiebereich. Die intensivsten Peaks liegen bei 29 und 86 keV; bemerkenswert ist das Fehlen der Linie bei 57 keV [5]. Die Koinzidenz einer schwachen ^{233}Pa -Linie mit dem 86 keV-Peak muß nur dann berücksichtigt werden, wenn keine Np-Abtrennung vorangegangen ist. Zur analytischen Auswertung eignen sich also die Linien bei 29 und 86 keV, wobei der letzteren sowohl aus Intensitätsgründen als auch wegen der geringeren Absorptionseffekte eine gewisse Präferenz zukommt.

3. Experimentelle Angaben

Abbildung 2 ist eine Prinzipskizze des Meßplatzes. Die Meßanordnung selbst besteht aus einem speziell für den Niederenergiebereich geeigneten Ge(Li)-Detektor in Verbindung mit dem Vielkanal-Analysatorsystem MAC-4000 von WENZEL-ELEKTRONIK, München (Tab. 2).

Gemessen wird stets 1 ml Lösung in Glasflaschen, die zum Kontaminationschutz in PVC-Folie eingeschweißt und mittels eines Adapters direkt auf den Detektor gestellt werden (Standard-Meßbedingungen).

Zur Abschätzung des zu erwartenden Strahlungsverlustes infolge γ -Absorption haben wir die zu durchdringenden Materialien (Glas, PVC-Folie, Polyäthylen, Aluminium) als etwa äquivalent einer Wasserschicht von 10 mm Dicke betrachtet. Das Ergebnis entsprechender Berechnungen ist in Abb. 3 wiedergegeben und zeigt, daß bei 86,5 keV eine unkritische γ -Absorption von ca. 15 % vorliegt, welche die Empfindlichkeit der Np-Messung kaum beeinträchtigen dürfte.

Die Auswertung der Meßdaten erfolgt durch Impuls-Integration, lineare Untergrundsubtraktion und Zeitbezug. Die so erhaltene Meßaktivität (cpm) steht in Relation zur gesuchten Zerfallsaktivität (dpm):

$$\eta \equiv \frac{\text{cpm}}{\text{dpm}} = f_{\epsilon} \cdot f_{\text{Geom.}} \cdot f_{\text{Absorption}} \cdot f \dots$$

Die Emissionswahrscheinlichkeit pro Zerfall (ϵ) ist Literaturwerten [5] zu entnehmen, während das Produkt der weiteren Faktoren jeweils experimentell bestimmt werden muß. Wir verwendeten dazu eine ^{237}Np -Eichlösung (AMERSHAM, 1973; 1,37 $\mu\text{Ci/ml}$ = 1943 $\mu\text{g } ^{237}\text{Np/ml}$; $\pm 1,4$ %) und erhielten für die 86,5 keV-Linie

$$\eta = 0,801_g \% \text{ (ohne } ^{233}\text{Pa-Abtrennung) bzw.}$$

$$\eta = 0,718_4 \% \text{ (nach } ^{233}\text{Pa-Abtrennung).}$$

Dieser letzte Wert fügt sich gut ein in die graphische Darstellung der Energieabhängigkeit des Detektorwirkungsgrades (Abb. 4), die aufgrund von Messungen mit verschiedenen Eichnukliden erhalten wurde (in diesem Fall wurden die jeweiligen Emissionswahrscheinlichkeiten bereits berücksichtigt) und die in unserem Labor routinemäßig überprüft wird.

Die in den meisten Fällen erforderliche Neptunium-Abtrennung führten wir nach dem bewährten TTA-Extraktionsverfahren aus [6,7]. Dabei werden die meisten Spaltprodukte (Tab. 3) sowie auch U, Pu, Am, Cm und auch Pa mit hoher Effektivität abgetrennt (Tab. 4); in extremen Sonderfällen muß die TTA-Extraktion mehrfach wiederholt werden.

Nach Einstellen der Oxidationsstufen Np(IV), Pu(III) und U(VI) mittels Fe(II)-sulfamat/Hydroxylammoniumchlorid wird Np(IV) aus ca. 1 M HNO₃ mit 0,5 M TTA-Lösung in Xylol extrahiert, gewaschen und in 8 M HNO₃ zurückgestrippt; diese Lösung wird direkt gemessen.

Aus organischen Prozeßlösungen muß Np zunächst in HNO₃ gestrippt werden (wobei die meisten Spaltprodukte mitgehen), ehe es der TTA-Extraktion unterworfen werden kann. Quantitative Ausbeuten erzielt man bei diesem Stripvorgang aber nur nach Zusatz von i-Octanol zur TBP-Phase; die in diesem Fall entstehenden Molekülkomplexe verdrängen Np aus seiner Bindung an TBP.

Die für systematische Untersuchungen benötigten Mischlösungen mit Uran und Plutonium wurden aus Stammlösungen bekannter Konzentration hergestellt; die Pu-Isotopenzusammensetzung lag bei 92 % ²³⁹Pu und 8 % ²⁴⁰Pu.

4. Ergebnisse

4.1 Ermittlung der Bestimmungsgrenze

Unter Standard-Meßbedingungen wurden Konzentrationsbestimmungen an Verdünnungen der ^{237}Np -Stammlösung ausgeführt und die Ergebnisse berechneten Werten gegenübergestellt (Tab. 5). Wir verzichteten in diesem Zusammenhang auf eine vorgeschaltete ^{233}Pa -Abtrennung; die Auswertung der Meßdaten bei 86,5 keV erfolgte dementsprechend als Summenpeak mit $\epsilon (\text{Np} + \text{Pa}) = 17,86 \%$. Zum Vergleich sind auch die Meßergebnisse der durch ^{233}Pa ungestörten 29,4 keV-Linie aufgeführt.

Wie man sieht, eignen sich grundsätzlich beide Np-Peaks zur Analyse. Die in der letzten Spalte aufgeführten Meßzeiten lassen erkennen, daß die Zeit für eine Analyse einschließlich Meßprobenvorbehandlung i.a. 1 - 2 Stunden kaum übersteigen dürfte. Die Tabelle zeigt ferner, daß die Bestimmungsgrenze unter realistischen Bedingungen in der Größenordnung $0,1 \mu\text{g/ml}$ ($4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) liegt.

In Ausnahmefällen lassen sich entweder durch Einsatz größerer Substanzmengen oder beträchtlicher Meßzeitverlängerung noch kleinere Bestimmungsgrenzen erreichen, jedoch muß dabei mit erheblichen Schwierigkeiten gerechnet werden (Untergrundprobleme, Zählstatistik, Kontaminationsprobleme, Einfluß von Fremdaktivitäten usw.).

4.2 Meßgenauigkeit

In Tab. 6 sind Versuchsergebnisse zur Bestimmung der Meßgenauigkeit zusammengestellt. Danach ist - konzentrationsabhängig - mit relativen Standardabweichungen bis zu 10 % zu rechnen. Die Bestimmungsgrenze von $0,1 \mu\text{g Np/ml}$ ist auch aus dieser Sicht gerechtfertigt.

Zur Abschätzung der aus zählstatistischen Effekten herrührenden Meßfehler haben wir in Abb. 5 die (theoretische) Standardabweichung als Funktion des Netto-Meßeffekts graphisch dargestellt, wobei als Parameter verschiedene Größenordnungen des Untergrundes berücksichtigt wurden.

Man erkennt, daß mindestens 10^3 Nettocounts erforderlich sind, wenn die relative Standardabweichung kleiner als 10 % bleiben soll. Praktische Messungen bestätigen diese theoretische Voraussage. Wie die in Tabelle 6 aufgeführten Meßergebnisse zeigen, sind die experimentell bestimmten Standardabweichungen erwartungsgemäß durchweg etwas größer als die Theorie-Werte, weil sie durch experimentell bedingte Fehlerquellen überlagert werden.

4.3 Einfluß von Plutonium und Uran

Ein Vorteil der γ -spektrometrischen Np-Bestimmung gegenüber der α -Spektrometrie bzw. α -Zählung liegt in der Tatsache, daß die Analyse durch Gegenwart anderer α -Strahler, beispielsweise Plutonium kaum gestört wird. Unsere experimentellen Untersuchungen haben ergeben, daß Np in Gegenwart eines 10^3 -fachen Überschusses von Pu γ -spektrometrisch noch einwandfrei analysiert werden kann. Erst bei Pu-Konzentrationen >1 mg/ml in der Meßlösung wird der Detektor so stark belastet, daß die Totzeitschwelle von 10 % überschritten und das Auflösungsvermögen entscheidend verringert wird.

Plutoniumlösungen enthalten ferner häufig Americium, dessen intensive 60 keV-Gammalinie die Np-Bestimmung beeinflussen kann. Wir empfehlen daher, der γ -spektrometrischen Np-Analyse generell eine Abtrennung möglicherweise störender Nuklide durch TTA-Extraktion vorzuschalten.

Um die Np-Analyse unter zunächst simulierten Prozeßbedingungen zu prüfen, haben wir verschiedene Verdünnungen der ^{237}Np -Stammlösung mit Lösungen von

- a) 0,9866 mg Pu/ml
30,0 mg U/ml und
- b) 5,514 mg Pu/ml

hergestellt, jeweils eine TTA-Trennung ausgeführt und anschließend unter Standard-Meßbedingungen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt und zeigen, daß selbst bei extremen Konzentrationsverhältnissen korrekte Np-Werte gefunden werden.

4.4 Neptuniumbestimmung in Prozeßlösungen

Je nach Verfahrensweise finden sich größere Neptuniummengen nur im Feed sowie in den Wasteströmen und/oder im Plutoniumprodukt. Das Uranprodukt enthält dagegen im allgemeinen nur Neptuniumspuren.

Beispielsweise darf eine Uranprodukt-Lösung mit 100 mg U/ml spezifikationsgemäß nur 0,1 µg Np/ml enthalten [1]. Die gammaspektrometrische Bestimmung derart geringer Neptuniumkonzentrationen tangiert das Leistungsvermögen der hier beschriebenen gammaspektrometrischen Analyse-methode; vertretbare Analyseergebnisse sind nur bei Einsatz größerer Substanzmengen und nur im Falle effektiver Uranabtrennung zu erzielen.

Tabelle 8 ist eine Zusammenstellung experimenteller Np-Daten aus verschiedenen MILLI-Kampagnen. Der Np-Gehalt identischer Prozeßproben wurde einerseits γ -spektrometrisch nach der hier beschriebenen Methode, zum anderen durch Aktivierungsanalyse [8,9] bestimmt. Die befriedigende Übereinstimmung dieser Analysendaten zeigt, daß die γ -spektrometrische Bestimmung auch unter realen Meßbedingungen richtige Ergebnisse bringt und daß sie den prozeßanalytischen Erfordernissen vollauf genügt.

5. Diskussion

5.1 Fehlerquellen

Neben den zählstatistischen Fehlern, die hier wegen der häufig niedrigen Neptuniumkonzentrationen besonderes Gewicht haben, sind bei der γ -spektrometrischen ^{237}Np -Analyse noch einige weitere potentielle Fehlerquellen zu erwähnen:

- a) Bei der Herstellung der Meßproben (Einpacken in PVC-Folie) muß die Gleichmäßigkeit der Meßgeometrie sorgfältig beachtet werden.
- b) Unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen ist die Np-Ausbeute bei einmaliger TTA-Extraktion quantitativ. Bei Abweichungen können Np-Verluste auftreten.
- c) Bei hohen Abbränden entsteht aus ^{243}Am durch α -Zerfall ^{239}Np , das infolge seiner hohen spezifischen Aktivität die ^{237}Np -Messung stören kann. Hier muß man entweder einige Halbwertszeiten (2,3 d) warten oder Np anderweitig bestimmen.

5.2 Vergleich mit anderen Np-Analysenmethoden

Gemessen an der Bestimmungsgrenze erreicht die γ -spektrometrische Np-Analyse etwa die Empfindlichkeit α -spektrometrischer oder spektralphotometrischer Methoden. Bezüglich Spezifität bzw. Störanfälligkeit ist sie der α -Spektrometrie etwas, der Spektralphotometrie deutlich überlegen. Der besondere Vorteil der γ -spektrometrischen Np-Analyse gegenüber der α -Spektrometrie liegt in der Möglichkeit, erheblich größere Substanzmengen einsetzen zu können und damit entweder kürzere Meßzeiten bzw. bessere Genauigkeiten zu erzielen oder erheblich geringere Np-Originalkonzentrationen bestimmen zu können; hinzu kommt die experimentell einfachere Meßprobenherstellung.

6. Literaturangaben

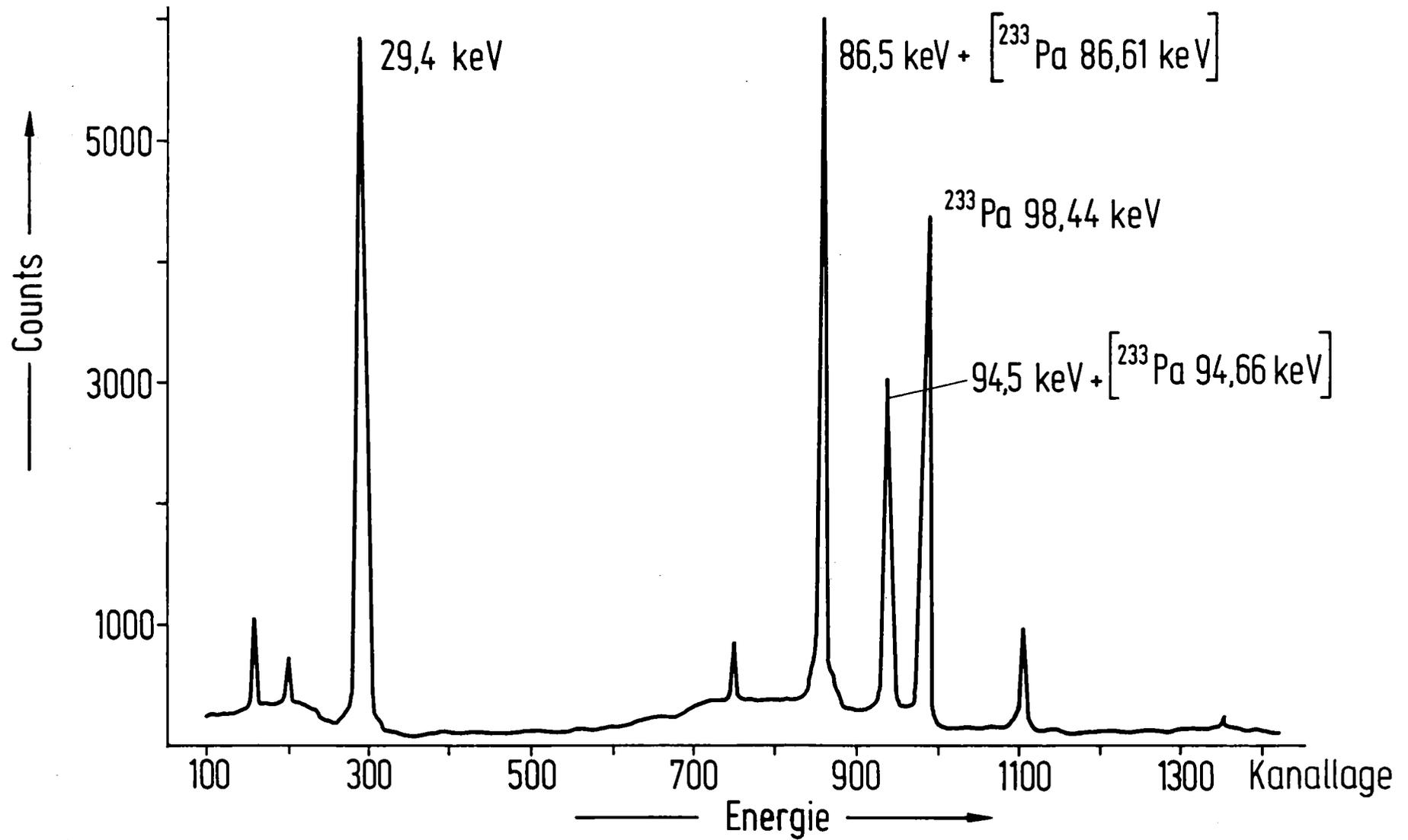
- [1] W. Ochsenfeld, H.J. Bleyl, "Das Verhalten von Neptunium im PUREX-Prozeß", Reaktortagung Mannheim 1977
- [2] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 8: Transurane, Teil A2, Verlag Chemie, Weinheim (1973)
- [3] R. Gurmink, J.B. Niday, P.D. Siemens, UCRL-51577, Pt. I (1974)
- [4] R.E. Cofield, Health Physics 9 (1963) 283
- [5] G. Erdtmann, W. Soyka, Jül-1003-Ac (1973)
- [6] F.L. Moore, Analyt. Chem. 29 (1957) 941
- [7] R.A. Schneider, HW-53368 (1958)
- [8] H. Ruf, M. Friedrich, KFK 2308 (1976)
- [9] H. Ruf, M. Friedrich, Nucl. Technol. 37 (1978) 79

Tabellen

- 1) Nukleare Eigenschaften von ^{237}Np
- 2) Meßbedingungen
- 3) Spaltproduktdekontamination durch TTA-Extraktion
- 4) Verteilungskoeffizienten im System 0,5 M TTA/Xylol- HNO_3
- 5) ^{237}Np -Verdünnungsreihe
- 6) Experimentell bestimmte Standardabweichung
- 7) Pu, U-Einfluß auf die ^{237}Np -Bestimmung
- 8) Neptuniumgehalt von Prozeßlösungen

Abbildungen

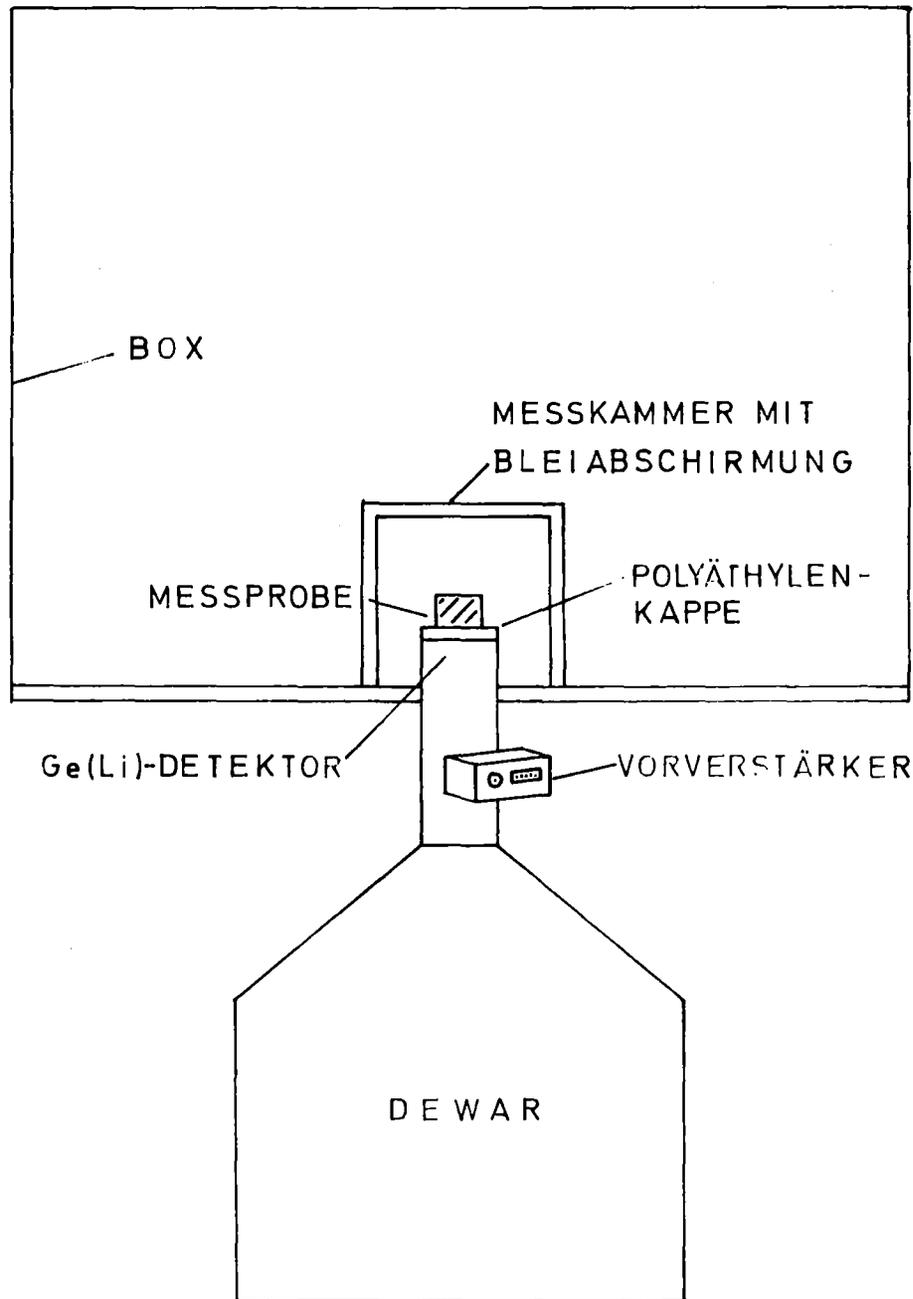
- 1) γ -Spektrum von ^{237}Np
- 2) Meßanordnung mit Ge(Li)-Detektor
- 3) γ -Absorption im Bereich 20 - 100 keV
- 4) Detektor-Ansprechwahrscheinlichkeit als Energiefunktion
- 5) Statistischer Fehler bei einfachen Strahlungsmessungen



KfK

IHCH

Abb. 1 γ -Spektrum von ^{237}Np



KJK

IHCH

Meßanordnung mit Ge(Li)-Detektor

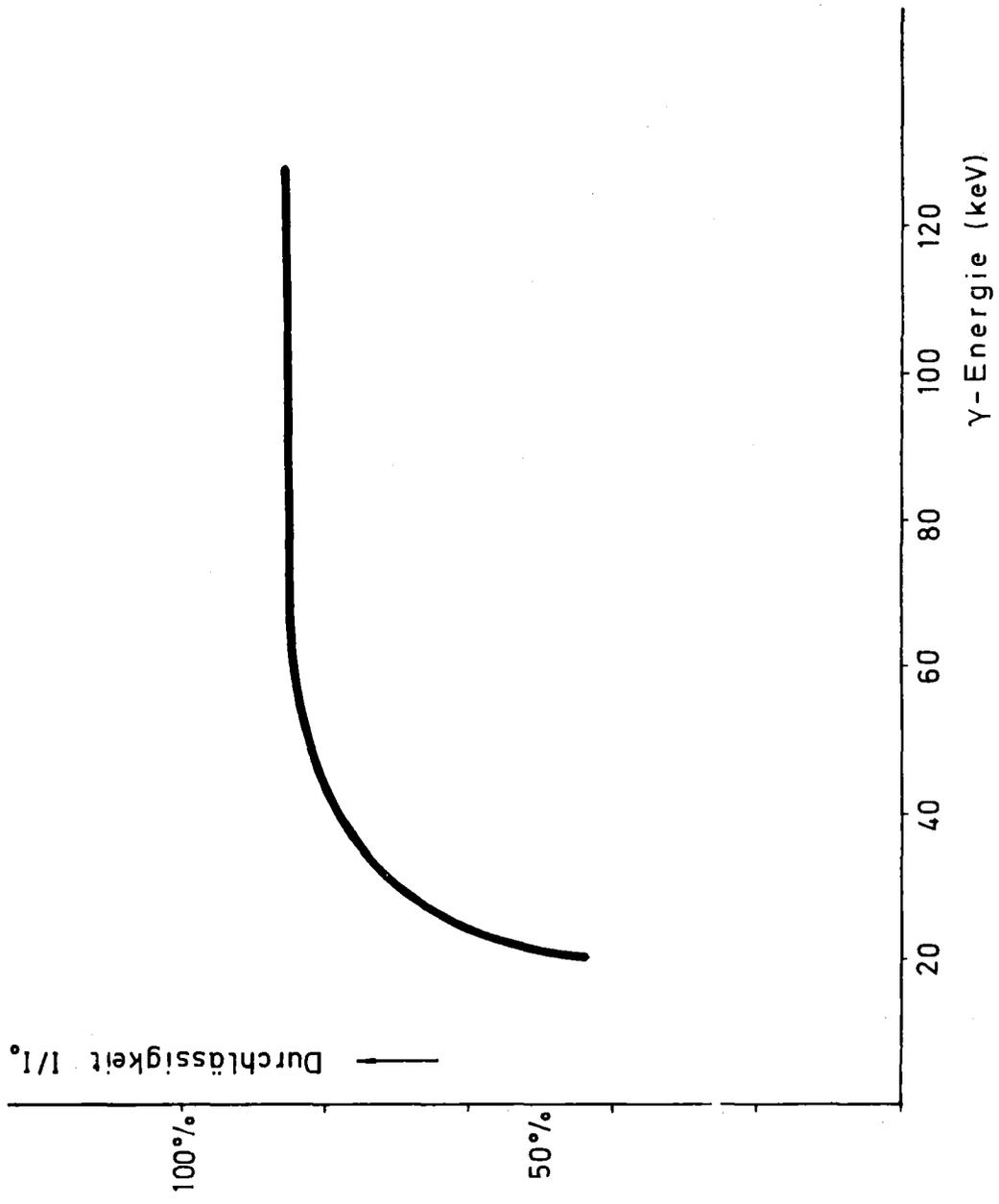
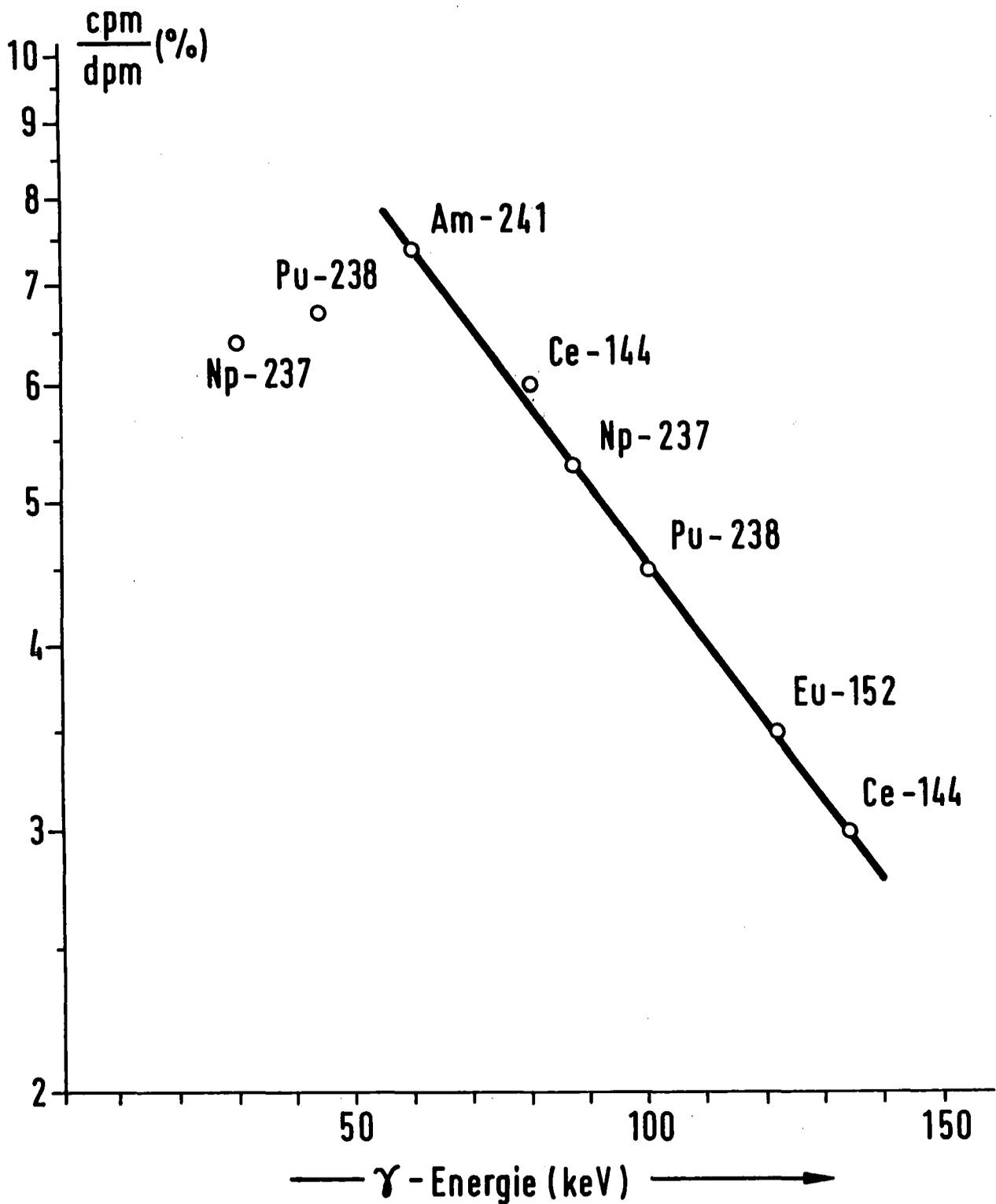


Abb. 3 γ -Absorption durch 1 cm Wasserdicke

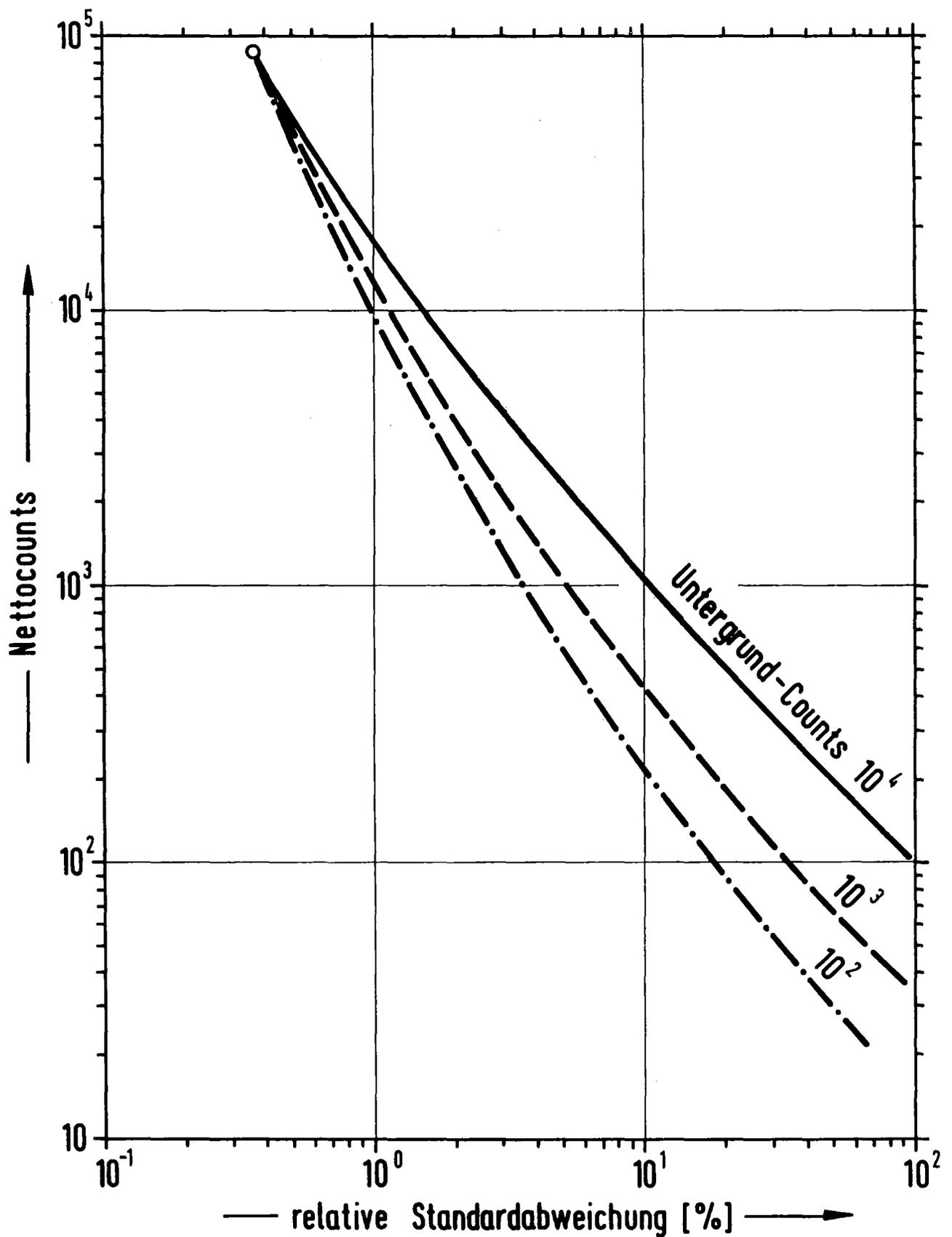
KJK

IHCH



KFK
INCH

Detektor-Ansprechwahrscheinlichkeit als Energiefunktion



KfK ICH

Statistischer Fehler bei einfachen Strahlungsmessungen

Abb. 5

Halbwertszeit	$2,14 \cdot 10^6$ a	
Spezifische Aktivität	$1,565 \cdot 10^3$ dpm/ μ g	
	$7,114 \cdot 10^{-10}$ Ci/ μ g	
γ -Energien	29,38 keV ($\epsilon = 12,0$ %)	
	57,11 (10,0 %)	
	86,49 (16,0 %)	
	86,61 (1,86 %)	[^{233}Pa]
	94,50 (4,0 %)	
	94,66 (8,43 %)	[^{233}Pa]
	98,44 (13,5 %)	[^{233}Pa]

(ϵ = Emissionswahrscheinlichkeit pro Zerfall)



INCH

Tab.1 Nukleare Eigenschaften von ^{237}No

Detektor-KenngrößenMeßelektronik

Fabrikat	ELSCINT	WENZEL-Elektronik	MAC - 4000
	GP 500-10A	Detektor-HV	- 1000 V
Driftung	planar	E-Spreizung	0,1 keV/Kanal
Fläche	500 mm ²	Meßbereich	0 - 200 keV
Dicke	10 mm	Totzeit (ADC)	<10 %
Be-Fenster	0,25 mm		
Peak-Compton	16	Vorverstärker	Modell 970
Energieauflösung			
	bei 122 keV:	635 eV (Werksangabe)	
	bei 86,5 keV:	715 eV (gemessen)	
	bei 29,4 keV:	647 eV (gemessen)	



IHCH

Tab.2

Meßbedingungen

Nuklid	Akt. vor TTA	Akt. nach TTA	DF
Ce-144	324 $\mu\text{Ci/ml}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{Ci/ml}$	$>3 \cdot 10^5$
Cs-134	127	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^4$
Cs-137	192	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^4$
Zr-95	2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^2$ -
Nb-95	8	$97 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^1$
Ru-106	308	$77 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^3$
Sb-125	3	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$>3 \cdot 10^3$
Eu-154	10	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$>1 \cdot 10^4$
Pa-133	<u>C,160</u>	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^1$
	974		



IHCH

Tab.3 Spaltproduktdekontamination durch TTA-Extraktion

Species	$E_a^0, 1M HNO_3$	$E_a^0, 8M HNO_3$
Np (IV)	$1 \cdot 10^4$	$< 10^{-2}$
Np (V)	$< 5 \cdot 10^{-4}$	
Np (VI)	$< 1 \cdot 10^{-3}$	
Pu (III)	$3 \cdot 10^{-6}$	
Pu (IV)	$2 \cdot 10^4$	$< 10^{-2}$
Pu (VI)	$4 \cdot 10^{-3}$	
U (IV)	$9 \cdot 10^2$	
U (VI)	$3 \cdot 10^{-5}$	
Am(III)	$6 \cdot 10^{-9}$	
Fe (II)	$< 1 \cdot 10^{-3}$	
Fe (III)	$\sim 4 \cdot 10^2$	~ 2
Ce (III)	$1 \cdot 10^{-5}$	
Ce (IV)	$1 \cdot 10^3$	
Zr (IV)	$1 \cdot 10^7$	250
Nb (V)	$\sim 0,4$	$< 10^{-4}$



INCH

 Verteilungskoeffizienten im System 0.5 M TTA/Xylol-HNO₃

Np-Konzentration ($\mu\text{g/ml}$)			Meßzeit (min)
vorgelegt	gefunden		
	29,4 keV	86,5 keV	
38,86	39,3	38,1	10
19,43	19,5	20,2	30
1,943	1,83	2,00	40
0,389	0,375	0,363	150
0,194	0,210	0,177	128
0,039	0,041	0,030	512

Tab. 5

²³⁷Np - Verdünnungsreihe

KfK

INCH

Np-Konz. ($\mu\text{g/ml}$)	Nettocounts	Untergr. Counts	Anz. d. Messg.	Standard- abweichg.
194,3	37252	11955	12	1,3 %
19,43	2370	790	12	3,3
1,943	232	100	11	7,0
1,943	1376	775	12	4,6
0,3886	615	1011	13	9,7
0,1943	918	2680	8	11,1
0,0389	169	2579	9	29



IHCH

Tab.6 Experimentell bestimmte Standardabweichung

Neptunium-Konz. ($\mu\text{g/ml}$)			Meßzeit (min)	Konz.-Verhältnis	
vorgelegt	29,4 keV	86,5 keV		Pu/Np	U/Np
129,53	128	126	10	7,6	230
64,77	64,4	62,6	10	15,2	460
12,95	12,3	12,5	20	76	2300
12,95	12,7	12,0	20	424	-
1,295	1,28	1,35	40	760	23000
1,295	1,21	1,35	90	4240	-
0,647	0,76	0,70	90	8480	-
0,130	0,12	0,11	120	7600	230000
0,065	0,07	0,07	512	84800	-



IKK

Tab.7

Pu,U-Einfluß auf die ^{237}Np -Bestimmung

Lösungstyp	Neptuniumkonzentration ($\mu\text{g/ml}$)	
	Aktivierungsanalyse	γ -Spektrometrie 29,4 / 86,5 keV
Feed	20,1	15,1 / 16,5
	31,0	30,5 / 32,2
	33,6	23,0 / 24,6
	0,15	0,12 / 0,12
U-Zwischenprodukt	1,21	1,02 / 1,02
	0,89	1,00 / 0,93
Pu-Zwischenprodukt	6,70	5,00 / 5,64
	7,30	7,15 / 8,18
	10,9	13,2 / 13,1
	16,2	15,5 / 13,5
	24,5	18,6 / 19,5
HAW	4,92	6,5 / 9,0
	5,0	3,9 / 4,7



IHCH

Neptuniumgehalt von Prozeßlösungen