



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5650

# **Langzeitsicherheit nuklearer Endlager**

**Radiochemische Analytik von  
Proben aus Brennstoffaus-  
laugungsexperimenten**

**H. Geckeis, D. Degering, A. Goertzen,  
F. W. Geyer, P. Dressler**

**Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Institut für Technische Chemie**

**September 1995**

---



**Forschungszentrum Karlsruhe  
Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 5650**

**Langzeitsicherheit nuklearer Endlager:**

**Radiochemische Analytik von Proben aus  
Brennstoffauslaugungsexperimenten**

***H.Geckeis, D.Degering, A.Goertzen, F.W.Geyer, P.Dressler***

**Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Institut für Technische Chemie**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

**1995**

Diese Arbeiten wurden zum Teil im Rahmen eines Projekts  
mit der Kommission der Europäischen Union (Brüssel) durchgeführt

(Contract No. F12W - 0055).

**Long-term safety of radioactive waste disposal:  
Radiochemical analysis of samples from spent fuel leaching experiments**

**ABSTRACT**

In order to assess the long-term performance of spent fuel during direct disposal, high burnup fuel (50 MWd/kg U) has been exposed to non-buffered brine solutions and to deionized water under static anaerobic conditions at 25°C. The leaching behaviour of several radionuclides has been observed over periods of approximately 500 d. Currently used radiometric methods ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -spectrometry) were applied to the analysis of sample solutions. Due to its low specific activity, uranium was determined using ICP-mass-spectrometry (ICP-MS) or laser induced fluorescence spectrometry (LFS). In order to determine radionuclide concentrations without interferences a preceding radiochemical separation by ion-exchange, solvent-extraction or extraction chromatography was necessary in most cases. The Cs-isotopes 134/137, which are present in a high excess over other  $\gamma$ -emitting nuclides, were separated using the inorganic ion exchanger ammonium molybdate phosphate (AMP). This step allowed the subsequent  $\gamma$ -spectrometric determination of Am-241, Ag-110m, Ru-106, Sb-125 and Eu-154/155. Activity concentrations of pure  $\beta$ -emitters like Sr-90, Tc-99, I-129 and Pu-241 were determined by liquid scintillation counting (LSC) after selective separation using extraction chromatography or solvent extraction. The actinides Am-241, Cm-242/244, Pu-238/239/240 and Np-237 were analysed by  $\alpha$ -spectrometry again after selective separation. The direct analysis of uranium by LFS or ICP-MS was hampered by high salt concentrations. Therefore a separation by extraction chromatography turned out to be necessary, too. The analytical procedures used throughout this work are described in detail.

**KURZFASSUNG**

Zur Bewertung der Langzeitstabilität abgebrannter Kernbrennstäbe im Hinblick auf die direkte Endlagerung wurde hochabgebrannter Kernbrennstoff (50 MWd/kg U) unter statischen anaeroben Bedingungen bei 25°C mit ungepufferten Salzlösungen und mit reinem Wasser in Kontakt gebracht. Über Zeiträume bis zu 500 Tagen wurde das Auslaugverhalten einzelner Radionuklide beobachtet. Die Bestimmung der Radionuklidkonzentrationen in den Auslauglösungen erfolgte mit den gängigen radiometrischen Analysemethoden ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Spektrometrie). Uran wurde mittels ICP-MS und Laserfluoreszenzspektrometrie (LFS) analysiert. Für fast alle Nuklide war zur störungsfreien Bestimmung die Anwendung eines radiochemischen Trennschemas erforderlich. Zur Bestimmung der  $\gamma$ -emittierenden Nuklide Am-241, Ag-110m, Ru-106, Sb-125 und Eu-154/155 mußten zunächst die in großem Aktivitätsüberschuß vorliegenden Cs-isotope durch Ionenaustausch mit Ammoniummolybdatophosphat (AMP) abgetrennt werden. Danach erfolgte die Messung der reinen  $\beta$ -Strahler Sr-90, Tc-99 und Pu-241 mittels Flüssigszintillationsmessung (LSC) nach selektiver Abtrennung durch Extraktionschromatographie bzw. Flüssig-flüssig-Extraktion. I-129 ließ sich durch Extraktion als elementares Iod abtrennen und ebenfalls mittels LSC quantifizieren. Die Aktinidenisotope wurden nach selektiver Abtrennung  $\alpha$ -spektrometrisch gemessen. Die direkte Uranbestimmung mittels ICP-MS oder LFS ist wegen der hohen Salzkonzentrationen nicht möglich, so daß auch hier eine vorherige Abtrennung der Matrix erforderlich ist. Darüberhinaus werden Plausibilitätstests sowie analytische Qualitätskontrollmaßnahmen beschrieben. Alle analytischen Methoden sind in Form von Analysenvorschriften detailliert dokumentiert.

## Inhaltsverzeichnis

Seite

|  |    |
|--|----|
| 1. Einleitung  | 1  |
| 2. Instrumentelle Methoden zur Analyse von Radionukliden im INE  | 2  |
| 2.1 Gammaskpektrometrie  | 2  |
| 2.2 Alphaspektrometrie   | 5  |
| 2.3 Flüssigszintillation   | 7  |
| 2.3 ICP-Massenspektrometrie  | 11 |
| 2.4 Laserfluoreszenzspektrometrie  | 12 |
| 2.5 Automatisierte radiochemische Trennung   | 14 |
| 3. Beschreibung des Analysengangs  | 16 |
| 3.1 Optimierung der $\gamma$ -spektrometrischen Analyse  | 17 |
| 3.2 Abtrennung und Bestimmung von Sr-90  | 20 |
| 3.3 Abtrennung und Bestimmung von Tc-99  | 23 |
| 3.4 Abtrennung und Bestimmung von I-129  | 26 |
| 3.5 Abtrennung und Bestimmung der Aktinoiden Np, Pu, Am, Cm und U  | 27 |
| 3.6 Analytische Qualitätskontrolle   | 33 |
| 4. Vorschriften zur radiochemischen Analyse von Lösungen aus Brennstoffkorrosions-<br>experimenten mit bestrahltem Kernbrennstoff        | 37 |
| 4.1 $\gamma$ -spektrometrische Bestimmung von Cs-134/137   | 37 |
| 4.2 Cs-134/137 Abtrennung durch Ionenaustausch mit Ammoniummolybdat-<br>phosphat (AMP)   | 38 |
| 4.3 Sr-90 Abtrennung durch Extraktionschromatographie mit<br>Dicyclohexyl-18-Krone-6   | 39 |
| 4.4 Tc-99 Abtrennung durch Solventextraktion mit Tetraphenylarsonium-<br>chlorid (TPA)   | 42 |
| 4.5 I-129 Abtrennung durch Solventextraktion mit Toluol  | 44 |
| 4.6 Np-237/239 Abtrennung durch Solventextraktion mit Thenoyl-<br>trifluoraceton (TTA)   | 45 |
| 4.7 Pu-238/239/240/241 Abtrennung durch Solventextraktion mit Thenoyl-<br>trifluoraceton (TTA)   | 47 |
| 4.8 Am-241, Cm-242/244 Abtrennung durch Extraktionschromatographie mit<br>Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphinoxid (CMPO) | 49 |
| 4.9 Uran-Abtrennung durch Extraktionschromatographie mit Diamyl amyl-<br>phosphonat  | 51 |
| 5. Literatur   | 53 |

## 1. Einleitung

Bestrahlte Brennelemente beinhalten nach ihrer Entnahme aus einem Kernspaltungsreaktor einen hohen Anteil an z. T. sehr langlebigen Spalt- und Aktivierungsprodukten<sup>1, 2</sup>. Ein Endlager zur Aufnahme dieses hochradioaktiven Abfalls muß derart konzipiert sein, daß die langfristige Fernhaltung dieser Radionuklide von der Biosphäre mit hoher Wahrscheinlichkeit gewährleistet ist. Eine erste wichtige Barriere gegen die Freisetzung von Radionukliden aus dem Endlager stellt die Abfallform selbst dar. Nach Abtrennung der spaltbaren Nuklide Uran und Plutonium wird der dabei anfallende hochradioaktive Abfall in eine Borosilikatmatrix eingeschmolzen. Die Glasmatrix stellt eine stabile Abfallform dar, welche auch in Kontakt mit wässrigen Lösungen Radionuklide nur langsam freisetzt<sup>3</sup>. Eine Alternative zur Wiederaufarbeitung stellt die direkte Endlagerung dar, wobei die abgebrannten Kernbrennelemente in einem geeigneten Behälter direkt im Endlager deponiert werden.

Um die chemische Beständigkeit von hochabgebranntem  $\text{UO}_2$ -Kernbrennstoff im Kontakt mit Grundwässern zu untersuchen, wurden im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) in mehreren Versuchsreihen die Auslaugung von Radionukliden in destilliertem Wasser sowie in 5 molaler NaCl-Lösung untersucht. Die Experimente wurden in gasdichten Autoklaven bei Raumtemperatur unter anaeroben Bedingungen in Argonatmosphäre durchgeführt. Die experimentell ermittelten Freisetzungsraten einzelner Radionuklide sollen als Datenbasis für die thermodynamische Modellierung der Korrosion von Kernbrennstoff dienen, welche zur Abschätzung der Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers benötigt wird<sup>4</sup>. Die Nuklidzusammensetzung der eingesetzten Brennstoffpellets wurde mit dem Computercode KORRIGEN berechnet und durch radiochemische Analyse weitgehend bestätigt. Um ein möglichst umfassendes Verständnis vom Verhalten des bestrahlten Brennstoffs zu erhalten, sollte in den Auslauglösungen ein möglichst breites Spektrum an Radionukliden betrachtet werden, so daß ein aufwendiges radiochemisches Analysenschema erstellt werden mußte. Tab 1. zeigt die interessierenden Radionuklide und deren dominierende Zerfallsart.

| Nuklid         | Kernstrahlungsart  |
|----------------|--------------------|
| Cs-134/137     | $\beta, \gamma$    |
| Eu-154/155     | $\beta, \gamma$    |
| Ce-144         | $\beta, \gamma$    |
| Co-60          | $\beta, \gamma$    |
| Sb-125         | $\beta, \gamma$    |
| Ag-110m        | $\beta, \gamma$    |
| Ru/Rh-106      | $\beta, \gamma$    |
| Am-241         | $\beta, \gamma$    |
| I-129          | $\beta, (\gamma)$  |
| Sr-90/Y-90     | $\beta$            |
| Tc-99          | $\beta$            |
| Pu-241         | $\beta$            |
| Pu-238/239/240 | $\alpha, (\gamma)$ |
| Cm-242/243/244 | $\alpha$           |
| Np-237         | $\alpha, (\gamma)$ |
| U-235/238      | $\alpha, (\gamma)$ |

Tab. 1 Nuklide, welche im Rahmen der Auslaugexperimente bestimmt wurden

## 2. Instrumentelle Methoden zur Analyse von Radionukliden im INE

Zur Bestimmung der in den Auslaugexperimenten nachzuweisenden Nuklide kamen die gängigen radiometrischen instrumentellen Methoden zum Einsatz. Darüberhinaus wurden zur Bestimmung des Urans wegen dessen geringer spezifischer Aktivität die ICP-Massenspektrometrie und die Laserfluoreszenzspektroskopie eingesetzt.

### 2.1 Gammaspektrometrie

Bei der Mehrzahl aller Kernzerfälle werden beim Übergang angeregter Kernniveaus in den Grundzustand ein oder mehrere  $\gamma$ -Quanten diskreter Energie emittiert. Diese elektromagnetische Strahlung umfaßt einen Energiebereich von einigen 10 keV bis hin zu einigen MeV. Die Intensität der  $\gamma$ -Strahlung nimmt durch Wechselwirkungsprozesse beim Durchgang durch Materie nach einem Exponentialgesetz ab. Die Absorberdicke, die zur Halbierung der Intensität führt, ist stark von der Ordnungszahl des Absorbers und der Energie der  $\gamma$ -Strahlung abhängig und liegt für 20 keV-Quanten im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  (Pb) bis 1 cm ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und für 1MeV-Quanten zwischen 1 cm (Pb) und 10 cm ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Messungen von  $\gamma$ -Aktivitäten können daher auch in Proben größerer Schichtdicken durchgeführt werden. Dies ist bei der sehr viel weniger durchdringenden  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Strahlung nicht möglich.



Der Nachweis von  $\gamma$ -Strahlung nutzt deren Wechselwirkungsprozesse mit Materie aus<sup>5</sup>, von denen insbesondere der Photoeffekt, die inelastische Streuung an quasifreien Elektronen (Comptoneffekt) und die Paarbildung (oberhalb 1022 keV) Beiträge liefern. Dabei wird entweder die gesamte  $\gamma$ -Energie im Detektor deponiert oder nur ein Teil. Im letzteren Fall können inelastisch gestreute Quanten aus dem Detektor. Infolgedessen enthält ein  $\gamma$ -Spektrum neben dem Vollabsorptionspeak einen kontinuierlichen Untergrund.

In der hochauflösenden  $\gamma$ -Spektrometrie werden gegenwärtig fast ausschließlich Detektoren aus hochreinem Ge (HPGe) eingesetzt. Dieses Material verfügt über einen Bereich sehr geringer Leitfähigkeit, an den eine äußere Spannung von einigen kV angelegt wird. Über die oben angeführten Prozesse erzeugt  $\gamma$ -Strahlung in der empfindlichen Zone Ladungsträger, was zu einem Stromimpuls am Ausgang führt. In der folgenden Auswertelektronik wird das Integral dieses Impulses ermittelt, das ein Maß für die absorbierte Energie ist. Ein Vielkanalanalysator ordnet diese Werte einzelnen Kanälen zu. Das Resultat ist das aus diskreten Punkten zusammengesetzte Intensitätsspektrum. Die Kanäle können nun durch Kalibrierung mit einem Multinuklidstandard  $\gamma$ -Energien zugeordnet werden, so daß eine qualitative Nuklidzuordnung einer unbekannt Probe möglich ist. Abb.1 stellt das Blockschaltbild eines  $\gamma$ -Spektrometers dar.

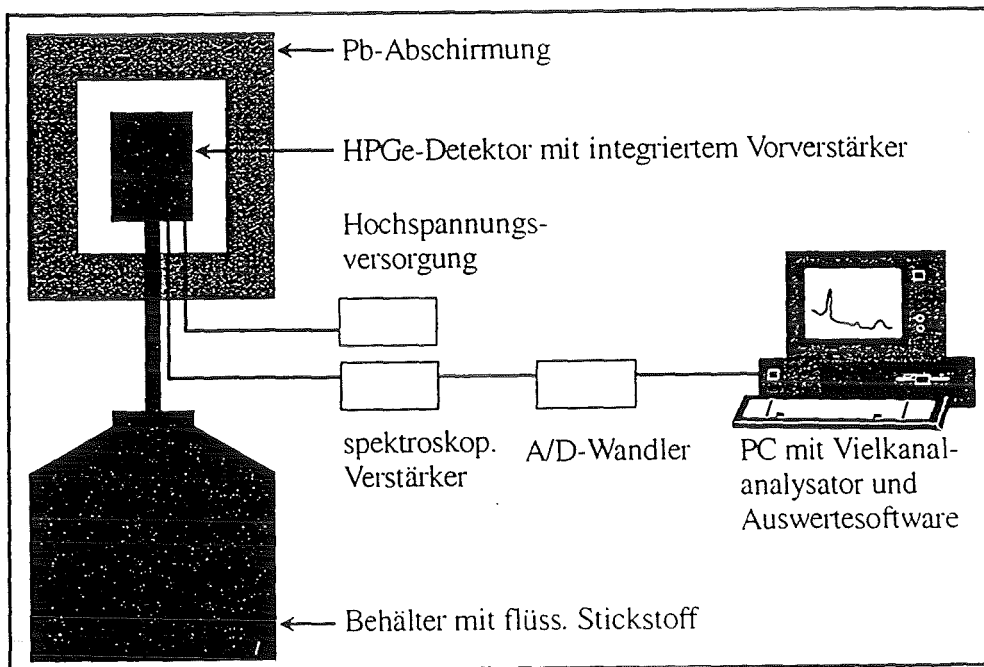


Abb. 1 Blockschaltbild eines Standard- $\gamma$ -Spektrometers

Je nach Ausführung des Detektorkristalls unterscheidet man sog. n-type und p-type-Detektoren. Ihre Unterschiede liegen im erfaßten Energiebereich. p-type-Detektoren weisen unterhalb von  $\approx 50$  keV eine starke Abnahme der Nachweiseffektivität auf, während n-type-Kristalle bis ca. 15 keV einsetzbar sind. Die Nachweiseffektivität erreicht allgemein ein Maximum im Bereich von 70-150 keV und sinkt danach nach einem Potenzgesetz ab. Eine zur Detektorcharakterisierung häufig benutzte Größe ist die relative Effizienz gegenüber einem  $3'' \times 3''$ -NaI(Tl)-Szintillationsdetektor bei 1.3 MeV.

Für den Nachweis einer Vollabsorptionslinie ist eine deutliche Trennung von den statistischen Schwankungen des Untergrundes notwendig. Im allgemeinen gibt man eine Nachweisgrenze mit  $\leq 5\%$  Irrtumswahrscheinlichkeit an. Für eine Linie auf einem sog. "gut bekannten Untergrund" wird die Nachweisgrenze NWG folgendermaßen definiert:

$$NWG \approx 3\sqrt{UG} \text{ (UG - Untergrundhöhe)}^6$$

In der Praxis wird durch Mittelung über den seitlich angrenzenden Untergrund der "gut bekannte" angenähert.

Neben Streuung sind Absorptionsprozesse in Probe und Detektormaterial sowie der endliche Raumwinkel, den ein Detektor einschließt, die Ursache dafür, daß nur ein Teil der emittierten  $\gamma$ -Quanten im Vollabsorptionspeak nachgewiesen wird. Daher ist eine Bestimmung der Nachweiseffektivität in Abhängigkeit von der  $\gamma$ -Energie mit Proben bekannter Aktivität und in der benutzten Meßgeometrie notwendig. Die Matrix sollte dabei mit der der Meßproben vergleichbar sein. Selbstabsorptionseffekte in der Probe können jedoch bis zu einem gewissen Grade rechnerisch berücksichtigt werden<sup>15</sup>. Über die Funktion der Nachweiseffektivität in Abhängigkeit von der Energie der  $\gamma$ -Strahlung ist eine Berechnung der Aktivität von unbekanntem  $\gamma$ -Strahlern möglich.

Einschränkungen treten allerdings dann auf, wenn die Abregung der Kernniveaus nicht direkt in den Grundzustand erfolgt, sondern über Zwischenniveaus von so kurzer Lebensdauer (ps-bis ns - Bereich), daß sie von der Meßelektronik zeitlich nicht mehr getrennt wahrgenommen werden. Für den Detektor ist es dann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich, daß er zwei (oder mehr) Ereignisse aus dieser Kaskadenabregung vollständig absorbiert und damit ein Peak bei der Summe der Energie der beiden Quanten ("Summenpeak") entsteht (Abb.2). Die Summenereignisse fehlen dann in den Einzellinien, so daß die Aktivität zu klein bestimmt wird. Nuklide mit einem derartigen Zerfallsschema sollten demzufolge auch nicht für die quantitative Kalibrierung eingesetzt werden, da diese eine zu hohe Nachweiseffektivität vortäuschen. Dieser Effekt kann über Rechnungen berücksichtigt werden. Günstiger ist es aber, die Kalibrierung mit dem zu messenden Nuklid vorzunehmen (siehe auch Kap.3).

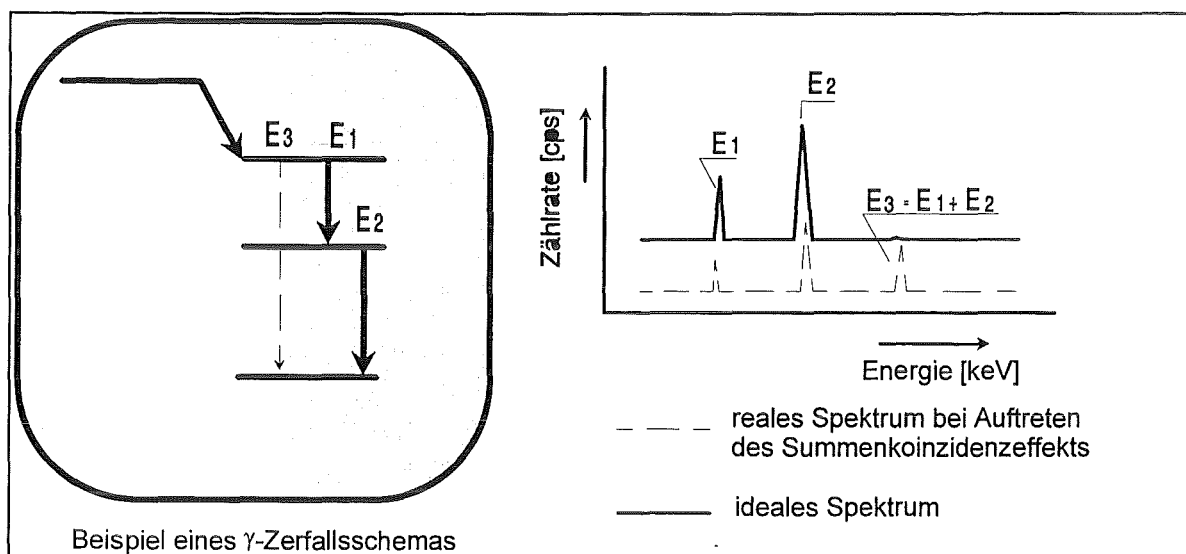


Abb.2 Prinzip des Summenkoinzidenzeffekts

Im INE sind folgende Geräte vorhanden:

- 4 HPGe-Detektoren:

- p-type, 70 % rel. Effizienz (Canberra-Packard, Meriden, USA)
- n-type, 30 % rel. Effizienz (Canberra-Packard, Meriden, USA)
- n-type, 18 % rel. Effizienz (EG & G Ortec, Oak Ridge, USA)
- n-type, 60 % rel. Effizienz (EG & G Ortec, Oak Ridge, USA)
- n-type, Niederenergie-detektor, Peakbreite 320 eV bei 6 keV (EG & G Ortec, Oak Ridge, USA)

- Doppel-Probenwechsler für die n-type-Detektoren mit je 25 Positionen für Flüssigproben in Standardgeometrie (10 ml PE-Fläschchen) (MPA - Canberra-Packard, Meriden, USA)
- je Detektor eine Abschirmung, bestehend aus 50 mm Pb + 1 mm Cd + 1 mm Cu (KfK)
- Elektronik zur Impulsverarbeitung in Standardausführung (Canberra, EG & G Ortec)
- Vielkanalanalysatoren als PC-Einschubkarten, System 100 (Canberra-Packard, Meriden, USA)
- 2 PC zur Spektrenerfassung mit Auswertesoftware (Canberra-Packard, Meriden, USA)

## 2.2 Alphaspektrometrie

Neben der  $\gamma$ -Spektrometrie gehört die  $\alpha$ -Spektrometrie zu den instrumentellen radiometrischen Methoden, mit denen nuklidspezifische Radioanalytik durchgeführt werden kann<sup>5</sup>.  $\alpha$ -Strahlung besitzt jedoch nur eine geringe Reichweite in Materie, so daß die Anwendung der  $\alpha$ -Spektrometrie einige Anforderungen sowohl an die Meßanordnung als auch an die zu messende Probe stellt.

Die Probenvorbereitung zur Bestimmung von Alphastrahlern ist von entscheidender Bedeutung für die Analyse. Die Probe muß in einer äußerst geringen Schichtdicke auf einem Edelstahlplättchen fixiert werden, um Selbstabsorptionseffekte zu verhindern. Dies geschieht i.allg. durch Elektrodeposition auf einem als Kathode geschalteten Edelstahlplättchen oder durch Eindampfen der Probelösung auf einem Edelstahlschälchen. Letztere Methode hat den Vorteil, daß die in der Lösung vorhandenen Nuklide nach Eindampfen und Glühen des Targets quantitativ auf dem Meßpräparat vorliegen, während dies bei der Elektrodeposition nie erreicht wird. Eine quantitative Nuklidbestimmung einer durch Elektrodeposition hergestellten Probe erfolgt daher immer durch Zusatz eines isotonen Tracers, über den Verluste während der Abscheidung berücksichtigt werden können. Voraussetzung für das Eindampfen der Probelösung ist die Abwesenheit nichtflüchtiger Matrixbestandteile (z.B. Salze), da sonst Selbstabsorption der  $\alpha$ -Strahlung in der Probenschicht erfolgt. Die alphaspektrometrische Messung der Proben mit einem ionenimplantierten Halbleiterdetektor erfolgt in einer evakuierten Kammer, um die Absorption von  $\alpha$ -Partikeln in Luft zu verhindern. Abb. 3 zeigt den Aufbau eines solchen ionenimplantierten Halbleiterdetektors. Die in den Detektor eintretenden Alphateilchen erzeugen in einer Isolatorschicht Ladungsträger, welche durch ein am Detektor anliegendes Spannungsfeld abgesaugt werden. Der dabei fließende Strom wird in elektrische Impulse umgewandelt, deren Pulshöhe der Energie der in den Detektor einfallenden Alphateilchen proportional ist. Nach Umformung der analogen in digitale Signale mittels eines Analog-Digital-Konverters (ADC) werden die Impulse gemäß ihrer Höhe in einem Vielkanalanalysator (VKA) sortiert. Das ausgegebene Spektrum zeigt die Anzahl der detektierten Impulse in den einzelnen Kanälen. Zwei Kalibriervorgänge sind erforderlich, um einer-

seits Nuklide zu identifizieren und andererseits Aktivitätskonzentrationen berechnen zu können.

Zur Nuklid-Identifizierung ist eine exakte Energie-Kalibrierung des Meßbereiches erforderlich. Mit drei Standardnukliden, welche auf einem Mischnuklidpräparat enthalten sind, wird üblicherweise eine Dreipunkt-Energiekalibrierung durchgeführt. Bei dieser Kalibrierung werden die bekannten Energiewerte den entsprechenden Kanalnummern des VKA zugeordnet. Die spektrale Auflösung der  $\alpha$ -Spektrometrie ist deutlich schlechter als die der  $\gamma$ -Spektrometrie und hängt stark von der Art der Probenvorbereitung ab. Die i.allg. erreichbare Energieauflösung von 50 keV reicht jedoch nicht aus, um alle interessierenden  $\alpha$ -Nuklide ohne Interferenzen nebeneinander zu bestimmen. Es müssen daher selektive chemische Trennoperationen durchgeführt werden.

Zur Berechnung der Aktivitätskonzentrationen muß der Detektorwirkungsgrad bekannt sein. Dieser wird für jeden Detektor mit einem  $\alpha$ -Präparat bestimmt, dessen Alphaemissionsrate zertifiziert ist. Die geringe Reichweite von  $\alpha$ -Strahlung in Materie führt dazu, daß eine quantitative Absorption aller  $\alpha$ -Teilchen in der ca. 100  $\mu\text{m}$  dicken sensitiven Detektorschicht stattfindet.  $\beta$ -Teilchen und  $\gamma$ -Quanten mit deutlich größeren Reichweiten wechselwirken nahezu nicht mit dem Detektormaterial. Der Untergrund durch andere Strahlenarten bleibt daher extrem niedrig und der Wirkungsgrad des Detektors ist infolge der vollständigen Absorption der  $\alpha$ -Strahlung unabhängig von deren Energie. Es genügt daher - im Unterschied zur  $\gamma$ -Spektrometrie - ein Einzelnuklidstandard zur Wirkungsgradkalibrierung.

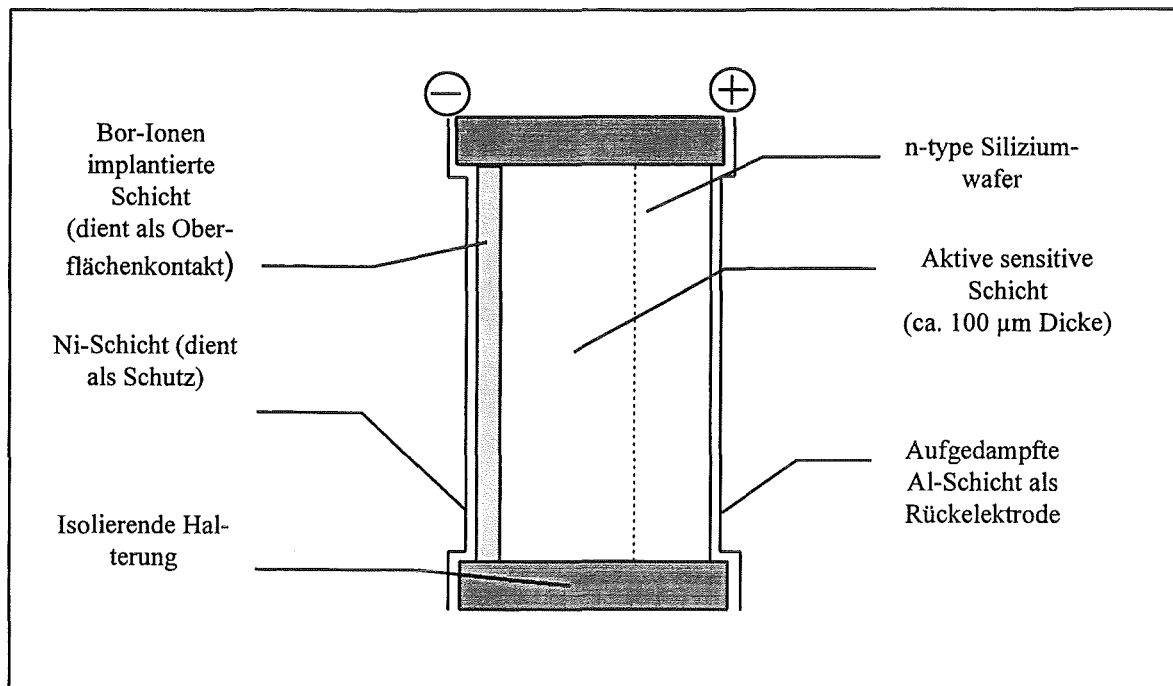


Abb. 3 Aufbau eines ionenimplantierten Teilchendetektors für die  $\alpha$ -Spektrometrie

Im INE sind folgende Geräte vorhanden:

Komplette Meßanordnung (Fa. Canberra-Packard, Meriden, USA):

- 6 Vakuummeßkammern
- 6 ionenimplantierte Silizium-Oberflächensperrschichtdetektoren (Tab.2)
- Mixer/Router mit integriertem Analog-Digitalkonverter (Model 1520)
- Vielkanalanalysator (System 100)
- PC-System mit Datenerfassungs-/Auswerte-Software (ASP-Alphaspektrometrie-Software)

Die Oberflächensperrschichtdetektoren besitzen unterschiedliche Oberflächen und dementsprechend unterschiedliche Detektorwirkungsgrade und Energieauflösungen. Die einzelnen Detektoren werden je nach den zu messenden Aktivitäten gewählt.

| Fläche [mm <sup>2</sup> ] | Auflösung<br>keV | Detektorwirkungsgrad<br>bei 1 cm Probe-Detektor<br>Abstand |
|---------------------------|------------------|--|
| 300                       | 17               | 0,123  |
| 450                       | 18               | 0,175  |
| 450                       | 20               | 0,172  |
| 600                       | 25               | 0,218  |
| 900                       | 25               | 0,274  |
| 1200                      | 25               | 0,288  |

Tab. 2                      Kenndaten der im INE vorhandenen  $\alpha$ -Detektoren

### 2.3 Flüssigszintillation

Zur quantitativen Bestimmung  $\alpha$ - und  $\beta$ -emittierender Nuklide hat sich der Einsatz der Flüssigszintillationsmeßtechnik bewährt<sup>7</sup>.

Hauptmerkmale dieser Methode sind:

- hoher Wirkungsgrad von > 50%, der jedoch abhängig von der Maximalenergie der  $\beta^-$ -Strahlung ist. Für hochenergetische  $\beta^-$ - sowie  $\alpha$ -Strahlung erreicht der Wirkungsgrad Werte > 90% .
- Empfindlichkeit gegenüber Matrixeffekten („Quenching“)
- Die Interpretation der Spektren hinsichtlich einer Nuklididentifizierung wird beeinträchtigt durch die kontinuierliche Energieverteilung der  $\beta$ -Strahlung bzw. durch die beschränkte Energieauflösung bei Aufnahme von  $\alpha$ -Spektren.

Zur Messung wird die Wechselwirkung der vom Analyten emittierten Kernstrahlenteilchen ( $\alpha$ -,  $\beta^-$ -Teilchen) mit organischen Szintillatormolekülen ausgenutzt. Abb. 4 faßt die Energietransfervorgänge, die im Szintillatorcocktail ablaufen, schematisch zusammen. Die Energie der Kernstrahlenteilchen wird auf das im Flüssigszintillatorcocktail vorliegende Lösungsmittel (meist Toluol, Xylol oder Naphtalinderivate) übertragen. Die angeregten Lösungsmittel-

moleküle geben ihrerseits ihre Energie innerhalb von  $10^{-13}$  s strahlungslos ab und gehen in den ersten Singulettzustand ( $S_{1x}$ ) über, der eine mittlere Lebensdauer von ca. 30 ns besitzt. Aus diesem angeregten Zustand gehen die Lösungsmittelmoleküle in den Grundzustand über, indem ein Energietransfer auf die primären Szintillatormoleküle stattfindet. Der primäre Szintillator wird dabei ebenfalls in den ersten angeregten Singulettzustand ( $S_{1y}$ ) überführt, der jedoch energetisch tiefer liegt, als der des Lösungsmittelmoleküls. Der Übergang des angeregten Szintillatormoleküls in den Grundzustand erfolgt durch Lichtemission („Szintillation“), welche mit Photomultipliern detektiert wird, oder aber strahlungslos durch Stoßprozesse. Um den optimalen Empfindlichkeitsbereich der gängigen Photomultiplier auszunutzen, wird ein sekundärer Szintillator verwendet, der die Lichtemission des primären Szintillators in Lichtquanten größerer Wellenlänge umwandelt. Eine Auswahl geeigneter Verbindungen zeigt Tab.3.

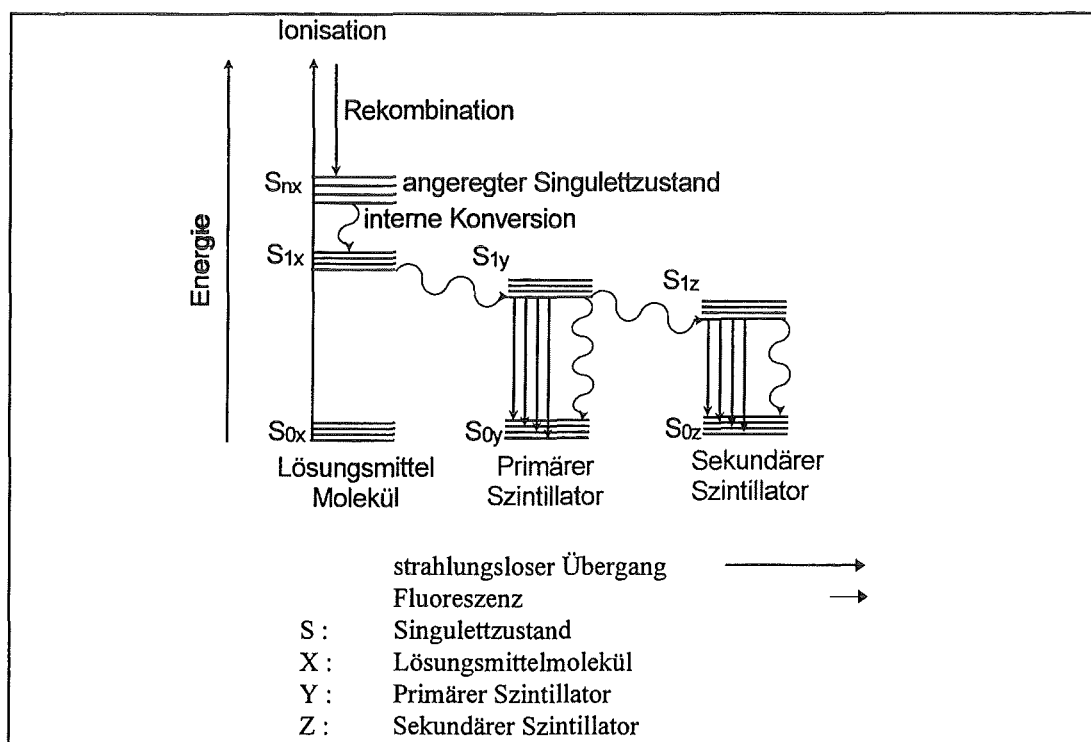


Abb. 4 Schematische Darstellung der Energietransferprozesse in einem Szintillatorcocktail

| Bezeichnung                                 | Molekülstruktur |                             |
|---|-----------------|-----------------------------|
| p-Terphenyl                                 |                 | Primäre<br>Szintillatoren   |
| 2.5-Diphenyl-oxazol                         |                 |                             |
| 2-Phenyl-5-(biphenyl-4'-yl)-1.3.4-oxadiazol |                 |                             |
| 1.4-Di-(5'-phenyl-oxazol-2'yl)-benzol       |                 | Sekundäre<br>Szintillatoren |
| 1.6-Diphenyl-hexa-1.3.5-trien               |                 |                             |
| 2-Naphtyl-5-phenyl-oxazol                   |                 |                             |
| 2.5-Bis-(biphenyl-4'-yl)-oxazol             |                 |                             |
| 2.5-Dinaphtyl-oxazol                        |                 |                             |

Tab. 3 Primäre und sekundäre Szintillatoren

Die vom Szintillatorcocktail emittierte Fluoreszenzlichtintensität ist über weite Bereiche der Aktivitätskonzentration des Analyten proportional. Bei einem  $\beta^-$ -Zerfall entstehen keine monoenergetischen Teilchen, sondern es wird ein Kontinuum bis zu einer definierten Maximalenergie erzeugt. Diese physikalische Tatsache erschwert die quantitative Analyse von Proben, die mehrere  $\beta^-$ -Emitter enthalten. In Fällen, in denen die Maximalenergien der  $\beta^-$ -Teilchen weit genug auseinander liegen, lassen sich die Aktivitätskonzentrationen der einzelnen  $\beta^-$ -Emitter durch Setzen geeigneter Energiefenster oder durch Peakanalyse getrennt bestimmen. Im letzten Fall werden die Spektren der Einzelnuklide gemessen und gespeichert und nach geeigneter Skalierung von den zusammengesetzten Probenspektren subtrahiert.

Einen großen Einfluß übt die chemische Zusammensetzung der Probe auf die Fluoreszenzausbeute aus. Bestimmte Probenbestandteile können einerseits den Energietransfer zwischen Lösungsmittel und Szintillatoren behindern („chemischer Quencheffekt“) oder durch Eigenfärbung die emittierten Fluoreszenzlichtquanten absorbieren („Farbquenche“). Beide Effekte verändern die Spektralform und verringern die Zählausbeute der Probe. Üblicherweise werden diese Effekte mittels einer automatischen Quenchkorrektur berücksichtigt. Durch Bestrahlung mit einem externen  $\gamma$ -Standard werden in der Probe Comptonelektronen erzeugt und über eine Impulshöhenanalyse die Lage der Comptonkante in der Probe mit der einer „ungequenchten“ Probe verglichen. Die Verschiebung der Lage der Comptonkante läßt sich als Maß für den Quenchezustand der Probe verwenden. Mit unterschiedlich stark gequenchten Proben jedoch gleichem bekannten Nuklidgehalt läßt sich nun eine Kalibrierkurve erstellen, mit deren Hilfe eine Quenchkorrektur durchgeführt werden kann.

Bei  $\alpha$ -Teilchen ist die Fluoreszenzausbeute wegen der größeren Energieabgabe pro Wegstrecke geringer. Es werden hauptsächlich Molekülbruchstücke und Radikale erzeugt. Darüberhinaus ist infolge der hohen Energiedichte die Wahrscheinlichkeit für einen Intersystem-crossing Vorgang sehr groß. Angeregte Singulettzustände werden dabei in Triplettzustände umgewandelt, deren Lebensdauer im  $\mu$ s bis ms-Bereich liegt und damit deutlich längerlebig als die der Singulettzustände ist. Das durch  $\alpha$ -Teilchen erzeugte Fluoreszenzlicht klingt daher langsamer ab, als das durch  $\beta^-$ -Teilchen hervorgerufene. Abb. 5a zeigt das dreidimensionale LSC-

Spektrum einer Probe, welche  $\alpha$ - und  $\beta^-$ -Nuklide enthält. Aufgetragen sind Impulshöhe gegen Impulsabklingdauer (Pulse-shape) in der horizontalen Ebene gegen die Impulshäufigkeit auf der vertikalen Achse. Der  $\alpha$ -Peak ist deutlich auf der Pulse-shape Achse zu höheren Werten hin verschoben. Deutlich wird dies auch in der planaren Projektion des Spektrums (Abb.5b). Dieser Effekt läßt sich zur Unterscheidung der  $\alpha$ - von  $\beta^-$ -Teilchen durch eine sogenannte Pulse-shape Analyse heranziehen. Hierbei wird die Abklingdauer der vom Photomultiplier kommenden Impulse analysiert und eine Zeitschwelle gesetzt. Impulse mit kurzer Abklingdauer werden dann  $\beta^-$ -Teilchen zugeordnet, solche mit langer Abklingdauer  $\alpha$ -Teilchen.

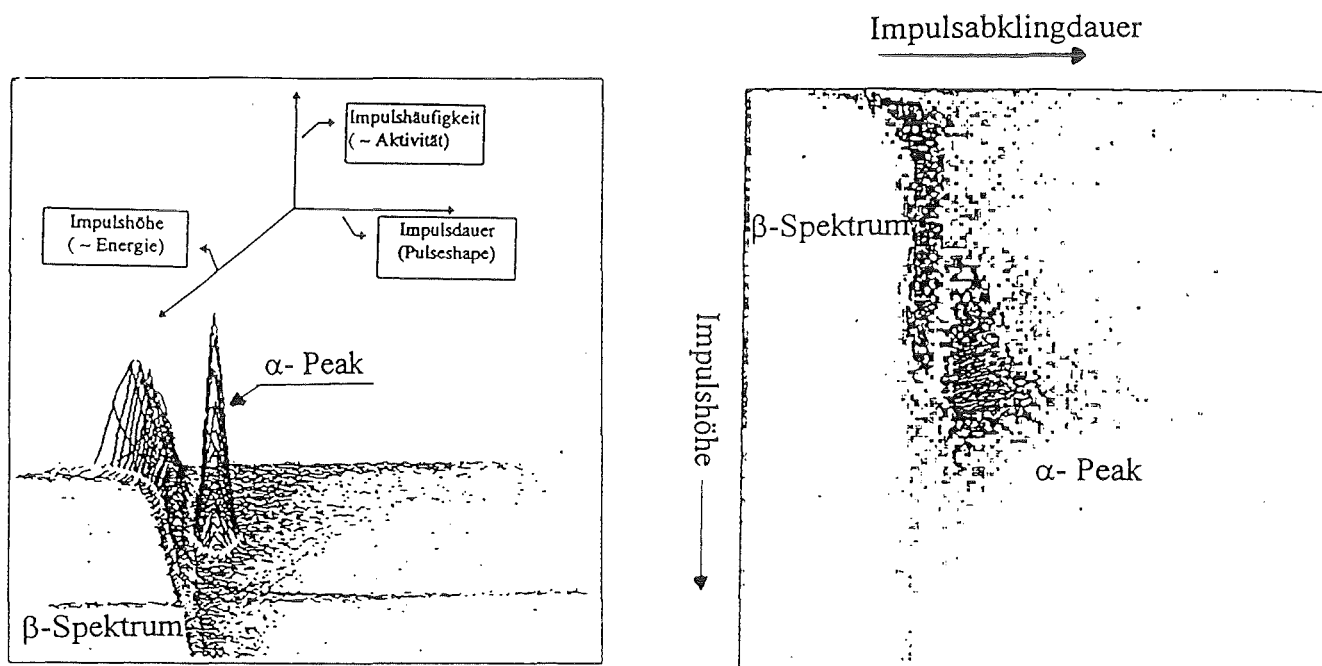


Abb. 5 Dreidimensionale Auftragung eines LSC-Spektrums (a) und die planare Projektion (b) desselben Spektrums. Die gemessene Probe enthält neben einem  $\alpha$ -Emitter noch  $\beta$ -Strahler.

Im INE sind folgende Geräte vorhanden:

- LS 7800 (Fa. Beckman Instr., Fullerton, USA)  
LSC-Automat mit Spektrenanalyse
- 2500 TR A/B (Fa. Packard Instr.Comp., Meriden, USA)  
LSC-Automat mit elektronischer Low-level Option, Alpha-Beta Diskriminator  
Spektrenanalysesoftware SPECTRAGRAPH
- LKB 1220 Quantulus (Fa. LKB-Wallac Oy, Turku, Finland)  
Low-level LSC-Automat mit aktiver Abschirmung zur Ultra Low-level Bestimmung,  
Alpha-Beta Diskriminator, Spektrenanalysesoftware
- PERALS Model 8100 AB (Fa. Ordela Inc., Oak Ridge, USA)  
LSC-Meßgerät, 14" Nim-Bin Einschub, Spezialmeßanordnung zur Alphaspektrometrie  
mittels LSC durch Alpha-Beta Diskriminierung  
Dual-Parameterdatenerfassung und -auswertungssoftware (Fa. Fast, Oberhaching, BRD)



### 2.3 ICP-Massenspektrometrie

Eine relativ neue Spurenelementbestimmungsmethode stellt die ICP-Massenspektrometrie dar, welche bislang hauptsächlich zur Bestimmung stabiler Isotope eingesetzt wurde. Ihre hohe Nachweisempfindlichkeit bis in einen Konzentrationsbereich von wenigen pg/ml macht sie jedoch auch für den Nachweis langlebiger Radionuklide interessant<sup>8,9</sup>. Damit stellt sie für einige Nuklide eine ernstzunehmende Konkurrenzmethode zu den gängigen radiometrischen Verfahren dar. In der Literatur sind die Bestimmung der Aktinoiden Np-237, U-238/235, Pu-239/240<sup>10</sup> sowie der langlebigen Spaltnuklide Tc-99<sup>11</sup> und I-129<sup>12</sup> beschrieben.

Die Probenlösung wird bei dieser Methode in einen Zerstäuber injiziert und liegt dann in Form eines Aerosols vor. Die Flüssigkeitströpfchen gelangen in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma, wo sie bei ca. 6000 °C und Atmosphärendruck verdampfen. Chemische Verbindungen werden dabei aufgespalten und Ionen erzeugt. Durch die Sampler- und Skimmerkonen und einer differentiellen Pumpstufe werden die Teilchen in das Hochvakuum des Massenspektrometerrezipienten überführt. Eine Ionenoptik dient der Ausblendung von Neutralteilchen und Photonen, der Formung des Ionenstrahls und der Festlegung der Ionenenergie für das Quadrupolmassenspektrometer. Im Quadrupolmassenspektrometer selbst werden die unterschiedlichen Ionen in einem hochfrequenten Quadrupolfeld gemäß ihres Verhältnisses von Ladung zu Masse getrennt. Bei einer bestimmten Resonanzfrequenz trifft selektiv nur eine Ionenart auf den Sekundärelektronenvervielfacher und wird dort detektiert. Durch Variation der Magnetfeldfrequenz kann über den interessierenden Massenbereich gescannt werden. Abb. 6 zeigt das Blockschaltbild der im INE vorhandenen ICP-MS Anordnung, welche zur Analyse radionuklidhaltiger Proben an eine alphasichere Handschuhbox adaptiert wurde. Lösungen mit zu hohem Gehalt an gelösten Salzen können zu Problemen bei der Zerstäubung und zu unerwünschten Ablagerungen auf dem Samplerkonus (Verstopfung) führen. Aus diesem Grund ist eine vorherige Abtrennung des Analyten aus der Probenmatrix empfehlenswert.

Die Quantifizierung erfolgt üblicherweise durch externe Kalibrierung mit einer Einzel- bzw. Multielementstandardlösung. Vorteile bezüglich Genauigkeit bietet die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA), die zu den sogenannten absoluten quantitativen Analysenverfahren gehört, welche keiner Kalibrierung bedürfen. Die Quantifizierung geschieht hier durch Bestimmung der Massenverhältnisse zweier Isotope eines Elementes, wobei im idealen Fall eines der Isotope a priori nicht oder nur in geringem Maße in der Probe vorhanden war und vor der Analyse als Spike zugesetzt wurde. Die Konzentration des zu bestimmenden Elements wird über die bekannte Menge des gravimetrisch zugegebenen Spikes bestimmt. Der große Vorteil der MSIVA besteht darin, daß im Falle eventueller Verluste des Analyten bei Probenvorbereitungsschritten, wie sie z.B. bei chemischen Trennverfahren auftreten können, durch den als interner Standard fungierenden Spike berücksichtigt werden. Chemische Trennausbeuten müssen daher für die Auswertung nicht gesondert bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist, daß Spike und Analyt als chemisch identische Spezies in der Probe vorliegen müssen, was z.B. im Falle des Plutoniums meist durch der Trennung vorgeschaltete Redoxschritte erzielt wird.

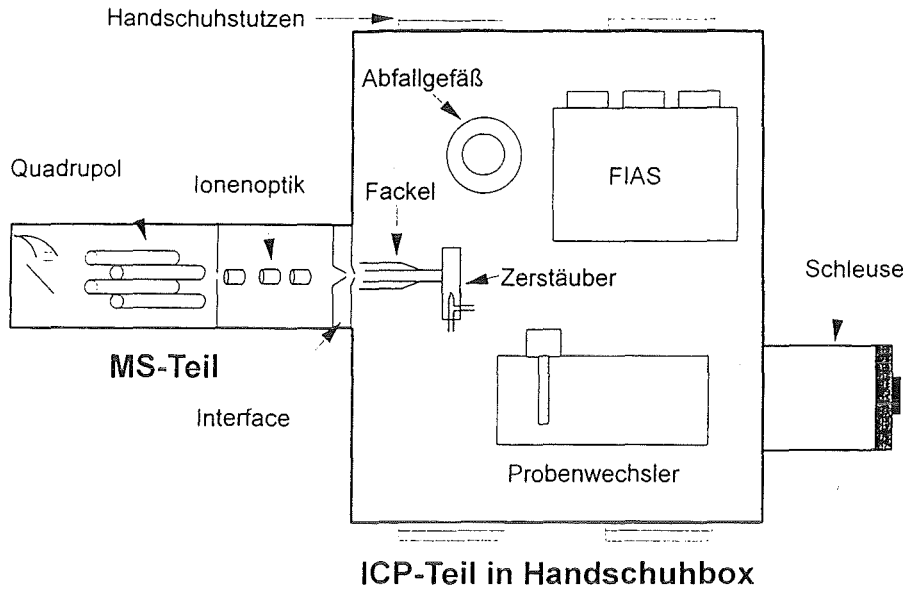


Abb. 6 Blockschaltbild eines ICP-Massenspektrometers zur Analyse radionuklidhaltiger Proben

Im INE ist folgendes Geräte vorhanden:

ICP-Massenspektrometer Elan 5000 (Fa. Perkin&Elmer, Überlingen, BRD), adaptiert an eine Handschuhbox; Probenwechsler;

Die Auswertung der Massenspektren erfolgt mit Hilfe der vom Gerätehersteller mitgelieferten Elan 5000 Auswertesoftware.

## 2.4 Laserfluoreszenzspektrometrie

Als weitere Alternative zu den radiometrischen Methoden zur Bestimmung von Aktinoiden bieten sich laserinduzierte spektrometrische Verfahren an. Insbesondere die Laserfluoreszenzspektroskopie stellt eine äußerst empfindliche Methode zur Bestimmung von Spurenkonzentrationen der Aktinoiden U und Cm dar <sup>13</sup>. Durch Anregung mit monochromatischem Laserlicht hoher Intensität werden Übergänge in der 5f-Schale angeregt. Die absorbierte Energie wird bei U und Cm in Form scharfer Fluoreszenzbanden emittiert. Die besondere Selektivität und Empfindlichkeit dieser Methode ist darauf zurückzuführen, daß drei Kriterien zur Zuordnung herangezogen werden können: das Anregungsspektrum, das Fluoreszenz-(Emissions)spektrum und die Abklingdauer der Fluoreszenzemission. Letzteres Kriterium erlaubt die Unterscheidung der langlebigen Fluoreszenzlebensdauer von einigen  $\mu\text{s}$  der Aktinoidionen  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  in wässrigen Lösungen von der relativ kurzlebigen Fluoreszenz z.B organischer Verbindungen.

Zur Bestimmung von Uran in wässrigen Lösungen werden kompakte Laserfluoreszenzanalytoren kommerziell angeboten, die z.T. auch in der Feldanalytik eingesetzt werden können. Die zu untersuchende Lösung wird dabei mit einem  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Puffer versetzt, der als Fluoreszenzverstärker fungiert. Die Empfindlichkeit des Nachweises kann auf diese Art und

Weise um ein Vielfaches erhöht werden. Die Empfindlichkeitssteigerung wird durch die Bildung von  $U_2O_5^{2+}$ -Komplexen verursacht, welche eine höhere Fluoreszenzintensität emittieren, als das  $UO_2^{2+}$ -Ion<sup>13</sup>. Die Fluoreszenzintensität wird sehr stark von der Probenmatrix beeinflusst. So können hohe Salz- oder Säurekonzentrationen als Quencher wirken und die Signalhöhe deutlich verringern<sup>14</sup>. Abb. 7 zeigt das Prinzipschaltbild der verwendeten Anordnung. Mit einem Ne-Laser (Anregungsenergie von 200  $\mu$ J) bei einer Wellenlänge von 337 nm wird das in der Probenlösung vorhandene Uran zur Fluoreszenz angeregt. Die Emission wird in einer rechtwinklig zum Strahlengang angeordneten Photozelle detektiert. Die Unterscheidung von evtl. vorhandenen anderen fluoreszierenden Substanzen, wird durch Pulsation des Anregungsstrahls erreicht. Die Anregungsdauer des Lasers beträgt 3-4 ns. Die Photozelle detektiert einige  $\mu$ s nach der Anregung. Auf diese Art und Weise werden sowohl die kurzlebige Fluoreszenz organischer Verbindungen als auch Streulicht nicht registriert und nur die langlebige Uranfluoreszenz erfaßt.

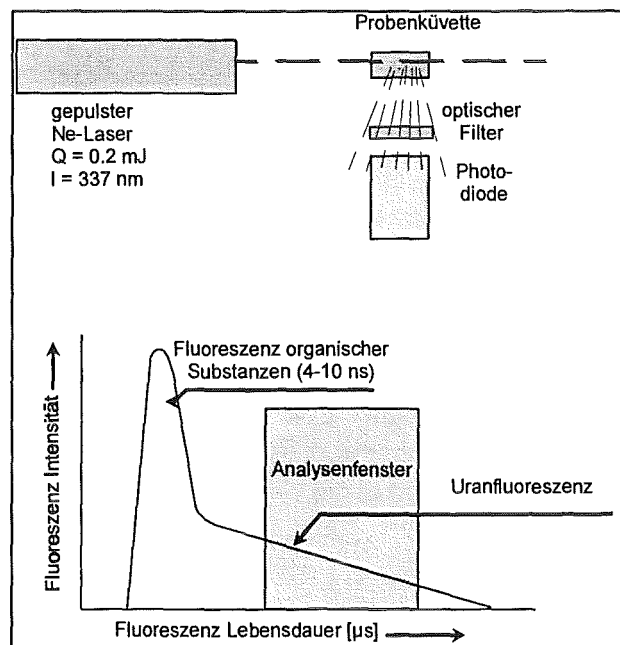


Abb. 7 Prinzipschaltbild der verwendeten Laserfluoreszenzanordnung (SCINTREX UA3) zur Uranbestimmung in wässrigen Lösungen

Im INE ist folgendes Gerät vorhanden:

SCINTREX UA-3 Laserfluoreszenzspektrometer zur Uranbestimmung (Fa. Scintrex, Concord, Canada), Analoganzeige, 2 Meßbereiche (0-2 ppb, 0-20 ppb)

## 2.5 Automatisierte radiochemische Trennung

Wie in Kap.3 im Detail beschrieben, wird als Trennverfahren für Radionuklide neben der Flüssig-flüssig Extraktion die Extraktionschromatographie eingesetzt. Sie beruht auf dem gleichen Prinzip der selektiven Retention, welches auch modernen chromatographischen Verfahren wie z.B. HPLC, HPIC zugrunde liegt. Als Probenvorbereitung wird im Bereich der organischen Spurenanalytik häufig die verwandte Festphasenextraktion angewandt, um selektiv Substanzgruppen von der Probenmatrix abzutrennen und gegebenenfalls anzureichern.

Im Prinzip besteht jede extraktionschromatographische Trennung aus folgenden Schritten:

- Konditionierung der Säule
- Probenaufgabe
- Waschen der Säule mit einer geeigneten Spüllösung
- Elution des oder der Analyten

Gegenüber der traditionellen Flüssig-flüssig-Extraktion bietet die kontinuierliche Trennmethode der Festphasenextraktion Vorteile bezüglich der Trenneffizienz. Der Zeitbedarf einer Trennung mittels Festphasenextraktion liegt jedoch deutlich höher, als bei der Flüssig-flüssig Extraktion. Dieser Nachteil läßt sich jedoch durch eine Automatisierung der einzelnen Schritte ausgleichen. Für die radiochemische Analytik wurde daher ein vollautomatisches System zur Festphasenextraktion mit Einwegesäulen erprobt. Das Gerät (ASPEC, Fa. Gilson) basiert auf einem herkömmlichen Probengebersystem. Über eine Tastatur können vorgegebene Programmabläufe in begrenztem Maße variiert und ablaufende Programme kontrolliert werden. Zusätzlich kann der ASPEC über eine RS-232-C-Schnittstelle an einen PC angeschlossen werden und völlig frei programmiert werden. Abb. 8 zeigt die prinzipiellen Schritte einer Trennung, die mit dem Gerät automatisiert durchgeführt werden können.

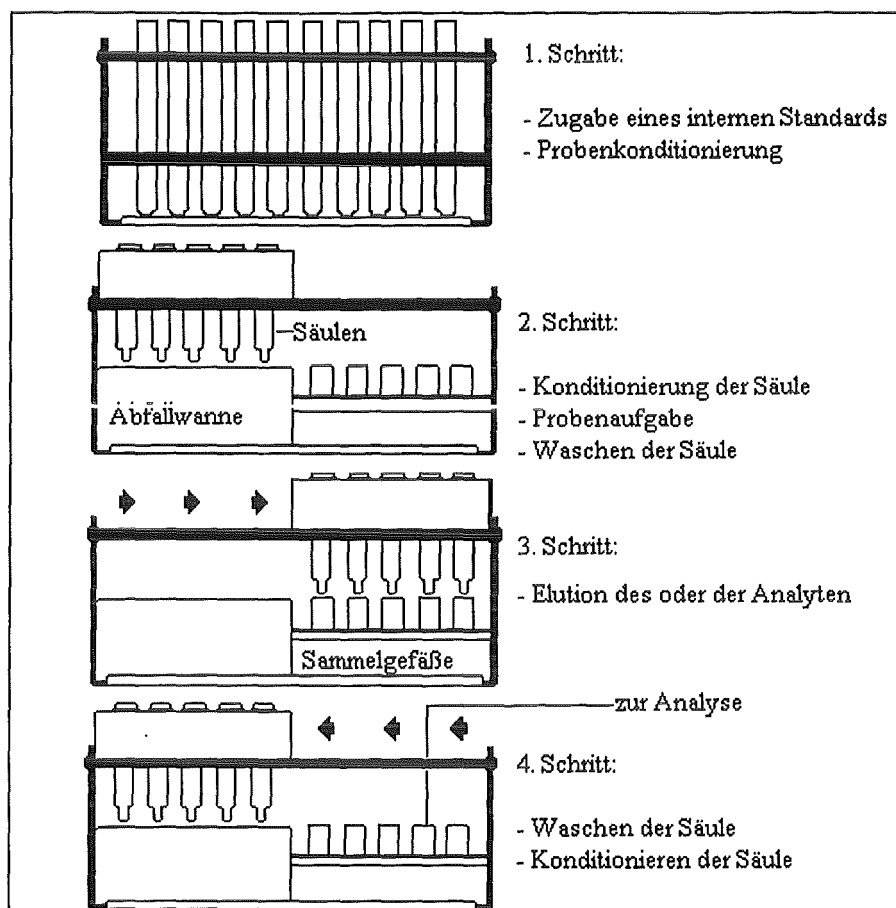


Abb. 8 Prinzip der automatisierten Trennung mittels Festphasenextraktion bzw. Extraktionschromatographie

Bis zu 30 Säulen können je nach Größe der Säulen mit dem Automaten sequentiell bearbeitet werden, wobei die Software über die in Abb.8 gezeigten Trennschritte hinaus auch eine fraktionierte Elution zulässt. Neben der Zeitersparnis durch Verwendung des Automaten lässt sich auch die Reproduzierbarkeit der Trennung verbessern. Von den in Kap. 3 beschriebenen Trennmethode für einzelne Radionuklide wurden bisher die Sr-90 sowie die Uranabtrennung programmiert und erfolgreich auf den Automaten adaptiert.

Im INE vorhandenes Gerät:

ASPEC (Fa.Gilson, Middleton, USA), mikroprozessorgesteuerter, programmierbarer Automat zur Festphasenextraktion

### 3. Beschreibung des Analysengangs

Die Bestimmung der einzelnen Radionuklide erfolgte mit den in Kap.2 und 4 detailliert beschriebenen Meß- und radiochemischen Trennmethode. Auf einen Trennungsgang im klassischen Sinne wurde zugunsten einer Bestimmung der einzelnen Radionuklide aus unterschiedlichen Probenaliquoten verzichtet. Dies bedeutet zwar einen erhöhten Bedarf an Probevolumen, verringert jedoch die Gefahr einer Verschleppung von Fehlern von einem Trennschritt auf den nächsten. Die Analysenschritte sind im folgenden Schema (Abb.10) zusammengefaßt.

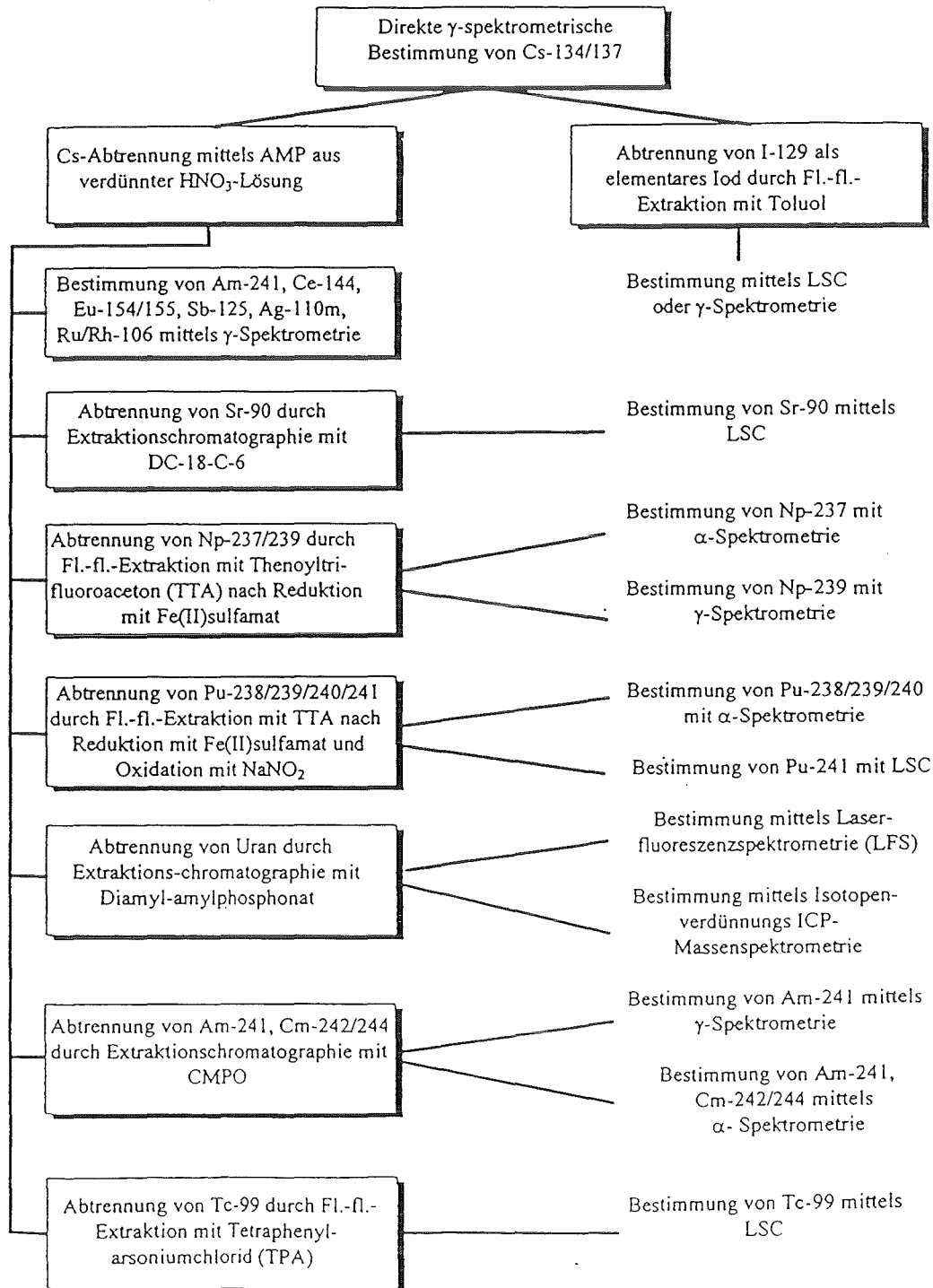


Abb.10

Fließschema der radiochemischen Analytik von Brennstoffauslaugproben

### 3.1 Optimierung der $\gamma$ -spektrometrischen Analyse

Wegen der hohen  $\gamma$ -Dosisleistung der Proben, bedingt durch ihren hohen Cs-134/137-Gehalt, konnten die Proben zunächst nur in einer abgeschirmten Box gehandhabt werden. Zur direkten gammaspektrometrischen Analyse der Proben ist die Verdünnung der Probenlösung auf eine Dosisleistung von ca.  $10 \mu\text{Sv/h}$  erforderlich, um zu große Totzeiten der Detektoren zu vermeiden. Die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Cs-134 wird erschwert durch das Auftreten von Summenkoinzidenzen. Dieser Effekt wird durch  $\gamma$ -Übergänge in Kaskaden hervorgerufen, welche zeitlich vom Detektor nicht mehr aufgelöst werden können (Abb. 11).

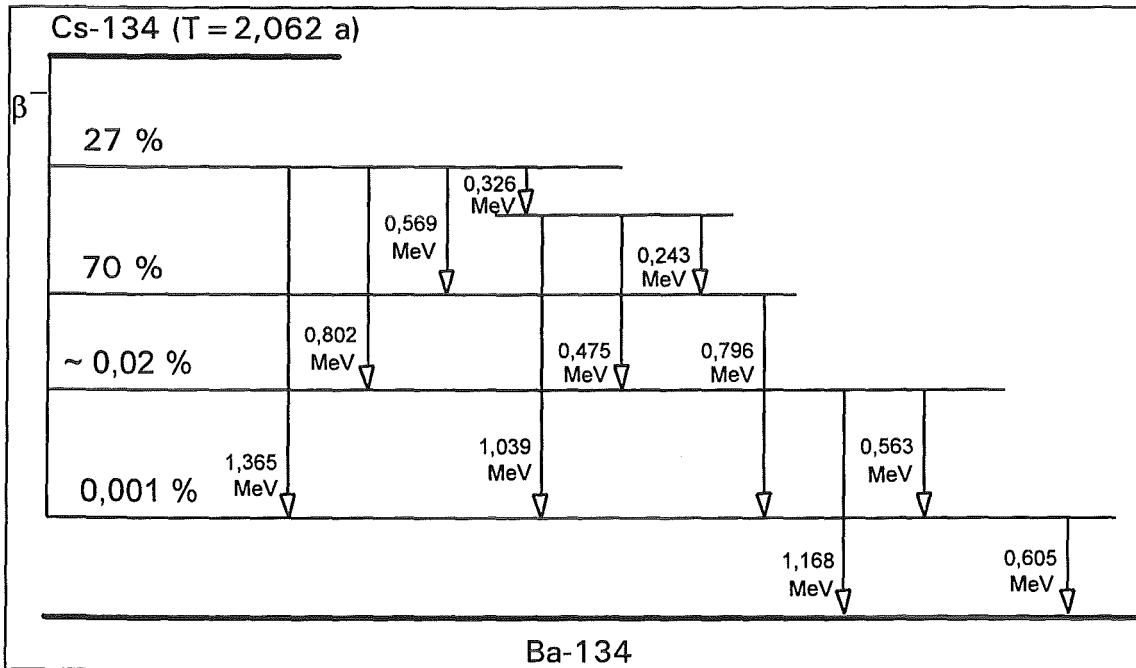


Abb.11  $\gamma$ -Übergänge beim Zerfall von Cs-134

Im  $\gamma$ -Spektrum lassen sich daher Summenpeaks beobachten, deren Energie sich additiv aus den Energien der zeitlich nicht aufgelösten  $\gamma$ -Energien zusammensetzen. Die im Summenpeak erfassten Ereignisse werden unter dem Vollabsorptionspeak nicht registriert, wodurch ein systematischer Unterbefund bei der Aktivitätsberechnung auftritt. Bei Auftragung des Detektorwirkungsgrads gegen die Energie der  $\gamma$ -Linie sind für einige Nuklide Abweichungen von der Idealkurve zu beobachten, die auf das Auftreten solcher Summenkoinzidenzen zurückzuführen sind (Abb.12). Bei der Analyse von Cs-134 traten auf diese Weise systematische Unterbefunde von ca. 10% auf.

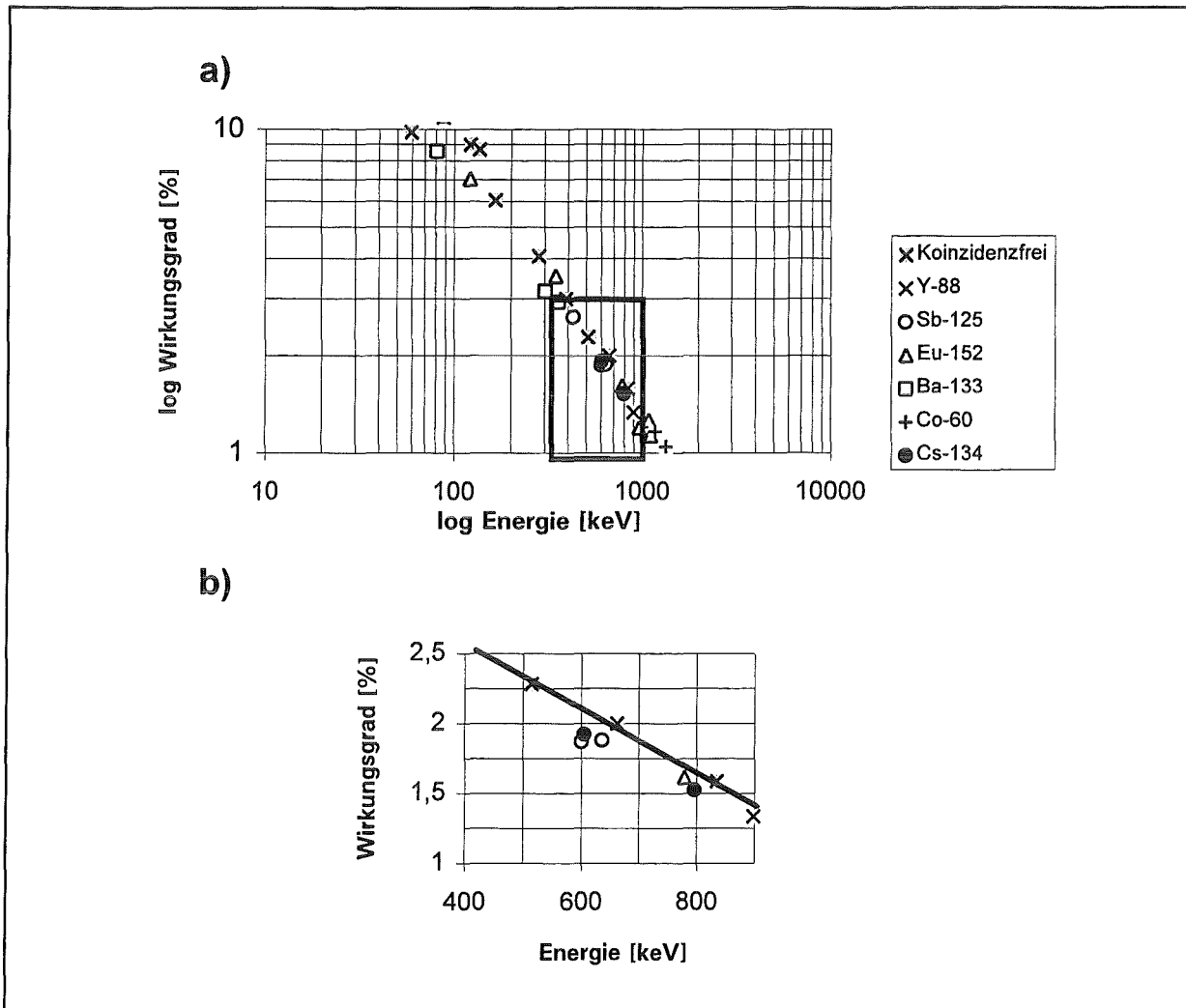


Abb.12 Wirkungsgrade eines HPGe-Detektors (n-type, 17% rel. Efficiency) für verschiedene  $\gamma$ -Energien gemessen mit einem Multinuklidgemisch. Diagramm b) stellt eine Ausschnittsvergrößerung aus Diagramm a) dar (dick umrandeter Teil).

Folgende Methoden erlauben die Korrektur systematischer Fehler bei der  $\gamma$ -spektrometrischen Analyse durch Summenkoinzidenzen<sup>15</sup>:

- die rechnerische Korrektur modelliert die Wechselwirkung der aus einer ausgedehnten Probe emittierten  $\gamma$ -Quanten mit dem Detektorkristall. Die Methode erfordert jedoch die exakte Kenntnis der Geometrie der Detektorkristall-Probenanordnung. Der Abstand zwischen Detektor und Probe muß zudem mindestens 4 cm betragen. Für geänderte Bedingungen wie veränderte Geometrie oder unterschiedliche Detektoren muß die Berechnung neu durchgeführt werden, um Korrekturfaktoren zu bestimmen.
- die halbempirische Korrektur beruht auf der abnehmenden Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Summenkoinzidenzeffekts mit zunehmendem Proben-Detektor Abstand. Abb. 13 zeigt das abnehmende Verhältnis von Summenpeakintensität bei 1401 keV zur Photopeakintensität des Cs-134 bei 796 keV mit zunehmendem Abstand der Probe vom Detektor. Bei einem Abstand von 6 cm beträgt das Verhältnis nur noch ca. 1%, so daß die Impulsverluste auf dem Vollabsorptionspeak vernachlässigt werden können. Für die zu bestimmenden Nuklide können nun Korrekturfaktoren experimentell bestimmt werden, indem die Probe einmal direkt und einmal in einiger Entfernung vom Detektor gemessen



wird. Voraussetzung ist allerdings die Verwendung von Proben mit hoher Aktivitätskonzentration für die Kalibrierung, da die statistische Unsicherheit der Bestimmung bei großer Entfernung zum Detektor den Fehler des berechneten Korrekturfaktors beträchtlich beeinflusst.

- die Bestimmung von Wirkungsgraden für jedes einzelne Nuklid erscheint als der einfachste Weg zur fehlerfreien gammaspektrometrischen Analyse. Voraussetzung ist hier, daß alle zu bestimmenden Nuklide in Form von zertifizierten Standardlösungen vorhanden sein müssen.

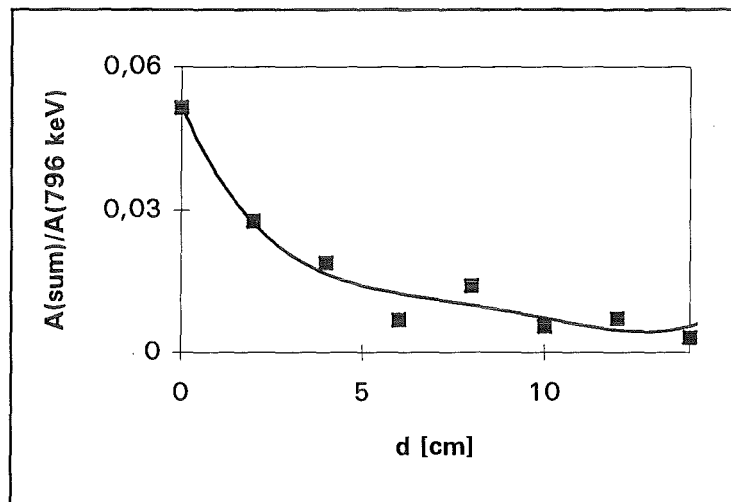


Abb.13 Abnahme des Verhältnisses der Peakfläche des Summenpeaks  $A(\text{sum})$  zur Peakfläche des Photopeaks von Cs-134 bei 796 keV [ $A(796 \text{ keV})$ ] mit zunehmendem Detektor-Probe Abstand ( $d[\text{cm}]$ ); Detektor: 30% rel. Efficiency, n-type HpGe.

In der Praxis wurde so verfahren, daß die Cs-134 Bestimmung, wegen der ausreichend hohen Aktivitätskonzentration in der Probe mit einem Abstandshalter in einer Entfernung von 13,5 cm zum Detektor gemessen wurde. Alternativ wurde mit einer Cs-134/137 Standardlösung direkt kalibriert.

Die Linien anderer  $\gamma$ -Nuklide konnten wegen der zu geringen Konzentration der Nuklide in der Probe und wegen des hohen Comptonuntergrunds, verursacht durch den Überschuß an Cs-134/137, nicht mehr nachgewiesen werden. Aus diesem Grund empfahl es sich, zunächst eine Cs-Abtrennung durchzuführen, und danach andere  $\gamma$ -Emitter nachzuweisen. Abb. 14 zeigt die Spektren einer Probe vor und nach Cs-Abtrennung mit dem selektiven anorganischen Ionenaustauscher Ammonium molybdophosphat (AMP).

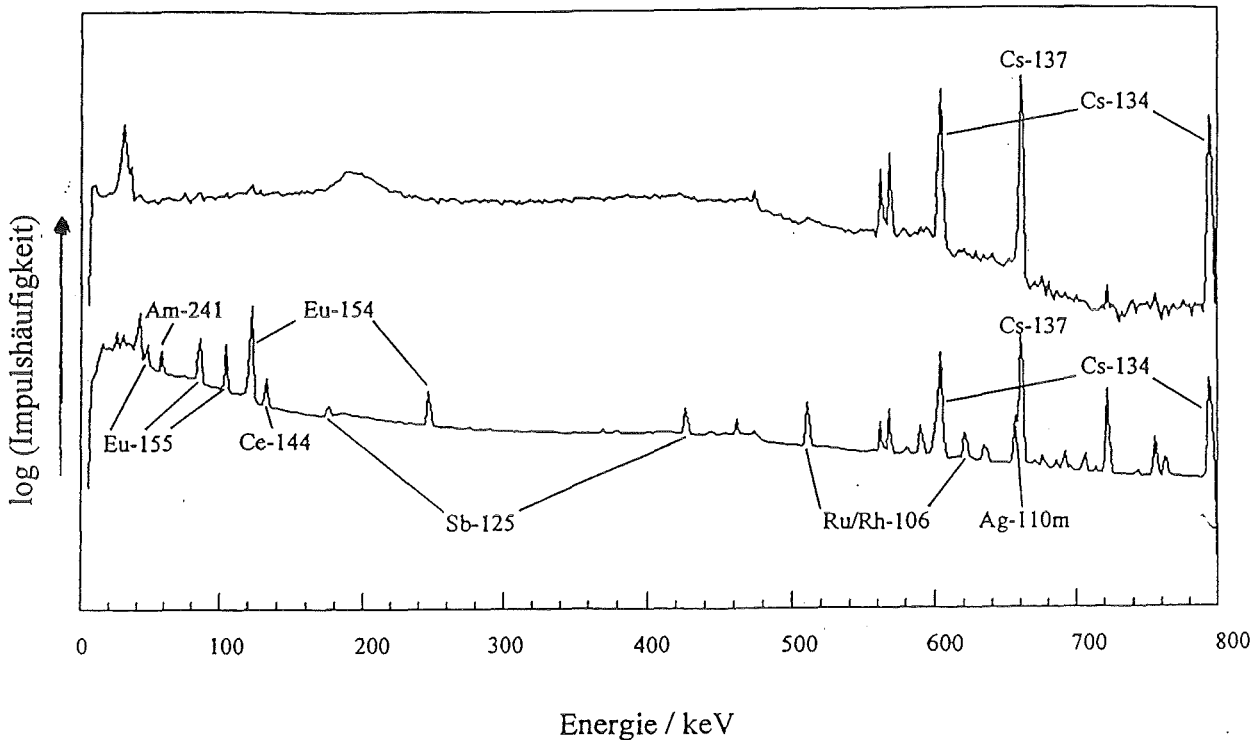


Abb.14 Vergleich der Gammaskpektren in logarithmischer Darstellung einer Auslaugprobe vor (unten) und nach (oben) Abtrennung von Cs-134/137 mittels AMP.

Die Cs-Abtrennung erfolgte wegen der erschwerten Handhabung mit Manipulatoren in der abgeschirmten Alphabox im Batch-Verfahren. Die erreichten Dekontaminationsfaktoren für Cs lagen im Bereich um  $10^3$ - $10^4$ . Im Filtrat wurden zunächst direkt  $\gamma$ -spektrometrisch Am-241, Ce-144, Eu-154/155, Sb-125, Ag-110m und Ru/Rh-106 analysiert und danach einzelne Nuklide bzw. Nuklidgruppen aus Aliquoten abgetrennt. Bei Nukliden wie Eu-154 und Eu-155 blieben die durch Summenkoinzidenzen auftretenden Fehler i.allg. klein gegenüber anderen Fehlern, wie sie durch die Meßstatistik bzw. durch den Cs-Abtrennschritt mittels AMP induziert wurden. Daher wurde hier keine Korrektur durchgeführt.

### 3.2 Abtrennung und Bestimmung von Sr-90

Sr-90 wird bei der Kernspaltung mit hoher Spaltausbeute gebildet und liegt damit auch in den Auslauglösungen in ausreichend hoher Aktivitätskonzentration vor, um zuverlässig nachgewiesen werden zu können. Man nimmt an, daß es im bestrahlten Kernbrennstoff gleichmäßig verteilt vorliegt, so daß sein Auslaugverhalten als Indikator für die Matrixauflösung dienen kann<sup>16</sup>. Im Rahmen der Auslaugexperimente kommt damit der Sr-Analytik ein besonderer Stellenwert zu. Als zuverlässige radiochemische Trennmethode für Sr-90 wurde von mehreren Autoren die Verwendung von Kronenethern vorgeschlagen<sup>17,18</sup>. Die extraktionschromatographische Trennung wurde der einfachen Flüssig-flüssig-Extraktion wegen der besseren Trenneffizienz vorgezogen und erfolgte nach Einstellung der Probelösung auf 8 M HNO<sub>3</sub> und Zusatz einer bekannten Menge an nichtradioaktivem Sr. Das zugesetzte nichtradioaktive Sr

diente als interner Standard, mit dessen Hilfe Verluste, die während des Trennschritts auftreten, korrigiert werden konnten. Das Trennmedium bestand aus einer Säule gefüllt mit bis-t-Butyl-cis-Dicyclohexyl-18-Krone-6, welches auf einem inerten Träger immobilisiert war. Nach Waschen der Säule mit 8 M HNO<sub>3</sub> erfolgte die Elution von Sr-90 mit 0,05 M HNO<sub>3</sub>. Die Bestimmung des Sr-90 erfolgte in einem Aliquot des Eluats mittels Flüssigszintillation. Die Messung wurde nach ca. 3 Wochen wiederholt, wobei zur Kontrolle in einem zweiten Meßfenster die Aktivität des mittlerweile nachgewachsenen Tochternuklids Y-90 gemessen wurde. Abb.15 zeigt das Spektrum des frisch abgetrennten Sr-90 verglichen mit dem Spektrum nach Einstellung des Zerfallsgleichgewichts mit dem Tochternuklids Y-90. In einem zweiten Probenaliquot wurde mittels ICP-AES das als interner Standard zugegebene nicht radioaktive Strontium bestimmt. Aus dem Verhältnis der gemessenen Sr-Intensität nach und vor der Trennung läßt sich die chemische Ausbeute für die Trennung berechnen, welche i. allg. zwischen 73% und 93% lag.

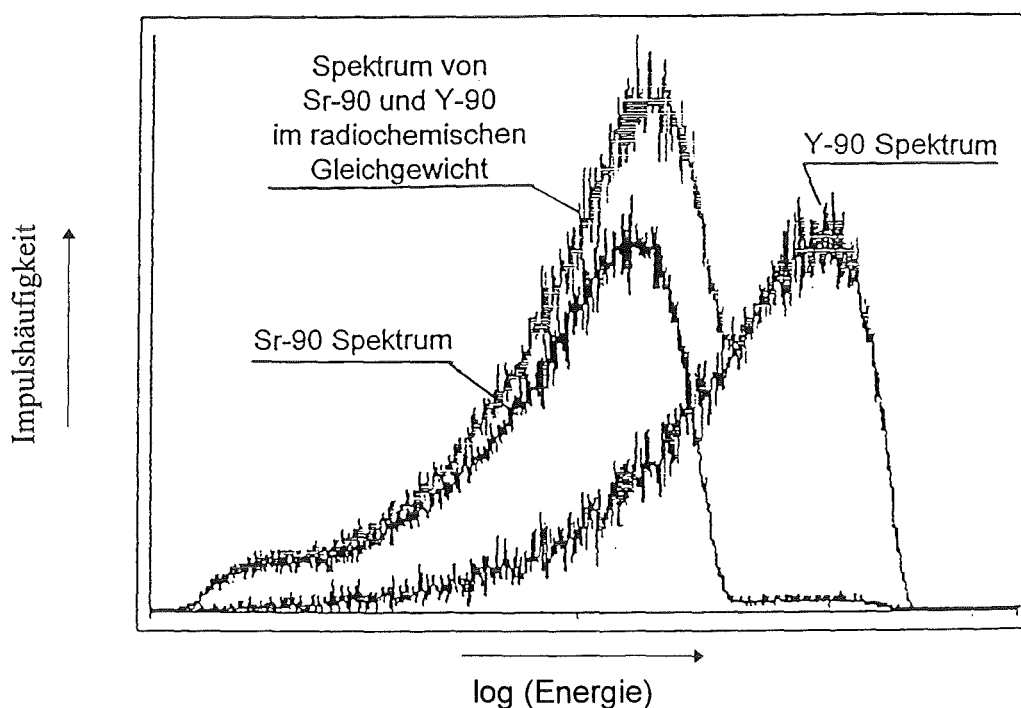


Abb.15 LSC-Spektren einer Sr-90 nach Abtrennung mittels bis -t-Butyl DC-18-C-6 und nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichts mit Y-90

Ein Restanteil von Sr wurde nur sehr langsam von der Säule desorbiert, wodurch die Gefahr der Querkontamination für die nachfolgend analysierte Probe insbesondere bei großen Konzentrationsunterschieden in den Proben gegeben war. Es mußten daher alle Säulen zunächst nach erfolgter Trennung über Nacht unter Eluens aufbewahrt und vor der nächsten Trennung nochmals gründlich gespült werden.

In einigen abgetrennten Sr-Probe konnte auch Pu im LSC-Spektrum nachgewiesen werden (Abb.16), da die Verteilungskoeffizienten für Pu(IV) unter den gewählten Trennbedingungen ähnlich hoch wie für Sr liegen (Abb.17) <sup>19</sup>.

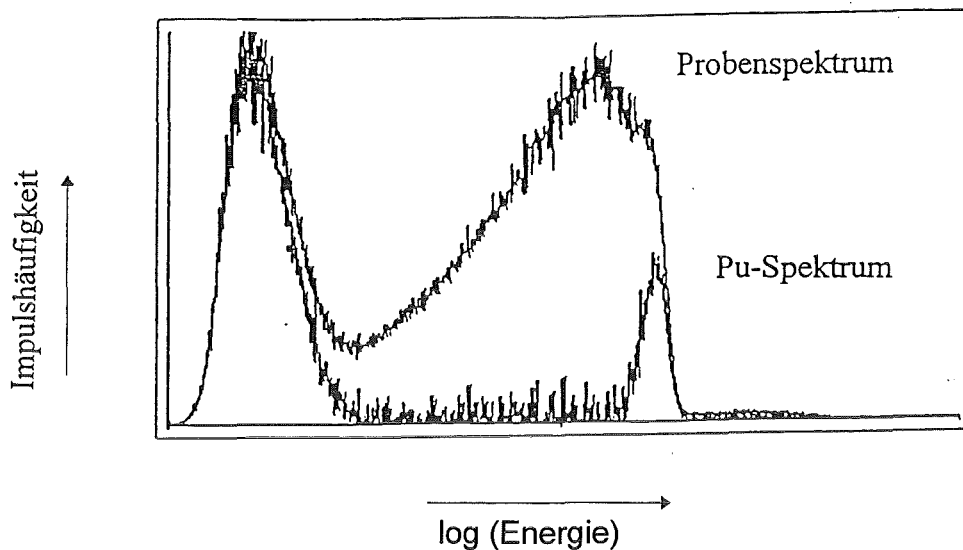


Abb. 16 LSC-Spektrum einer mit Pu-verunreinigten Sr-90 Fraktion nach der Abtrennung mit bis-t-Butyl DC-18-C-6, verglichen mit einem reinen Pu-Spektrum

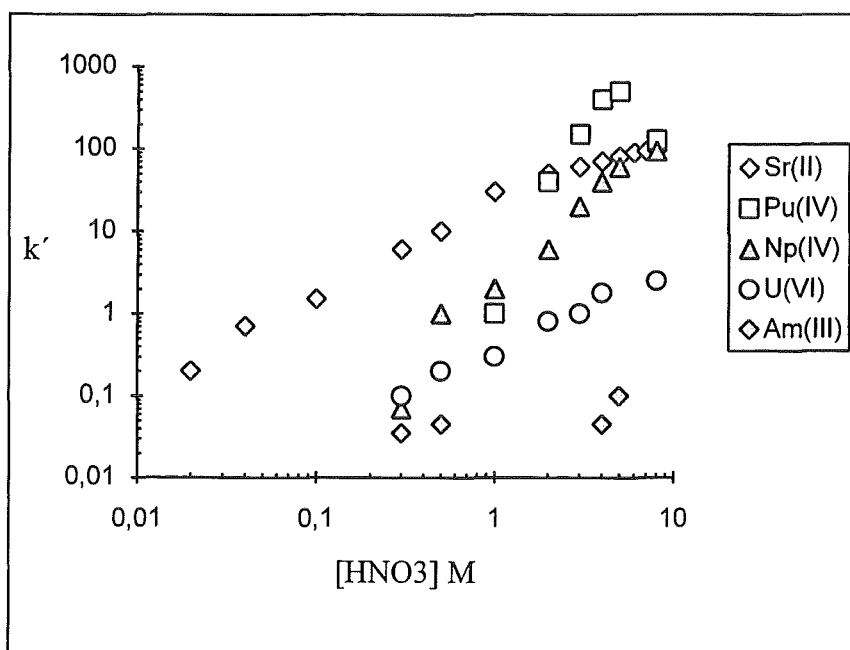


Abb.17  $k'$ -Werte in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration bei 23-25°C<sup>4</sup>.  
 ( $k' = D \cdot V_s / V_m$   $k'$  = Retentionsvolumen  
 $D$  = Verteilungskoeffizient  
 $V_s$  = Volumen der stationären Phase  
 $V_m$  = Volumen der mobilen Phase)

Eine Verhinderung der Pu-Coextraktion gelang durch eine vorherige Reduktion des Pu mittels Fe(II)sulfamat. In den meisten Proben lagen die Aktivitätskonzentrationen für Pu jedoch um den Faktor 1000 niedriger als die des Sr, so daß eine Korrektur für die Sr-Bestimmung selbst bei quantitativer Pu-Mitextraktion nicht erforderlich war. Dennoch wurde in allen Fällen durch die Bestimmung des Tochternuklids Y-90 in einem separaten Meßfenster eine evtl. Mitextraktion anderer Nuklide korrigiert.

### 3.3 Abtrennung und Bestimmung von Tc-99

In der Literatur wurden eine Reihe von Abtrennverfahren für Tc-99 aus wässrigen Proben beschrieben, wobei als Hauptkontaminanten für die radiometrische Bestimmung die Ru-Isotope sowie Ag-110m gelten. Die Abtrennung durch Flüssig-flüssig-Extraktion geschieht meist unter Verwendung von Triisooctylamin (TIOA)<sup>20</sup>, Tri-n-butylphosphat (TBP)<sup>21</sup> und Tetraphenylarsonium-chlorid (TPA)<sup>22,23,24,25</sup>. Neuerdings wird auch die Eignung von Kronenethern zur selektiven Tc-Extraktion beschrieben<sup>26</sup>. Die Detektion des Tc kann direkt über die Messung der  $\beta$ -Strahlung mittels LSC<sup>27</sup> und gasgefüllten Zählrohren<sup>28,29</sup> erfolgen oder nach Neutronenaktivierung<sup>30,31</sup> (Tc-99 (n, $\gamma$ ) Tc-100;  $\beta^-$ ,  $\gamma$ -Strahler oder Tc-99 (n,n')Tc-99m;  $\gamma$ -Strahler). Auch die Bestimmung mittels ICP-MS<sup>11,32</sup> nach Abtrennung von dem störenden Ru-Isotop Ru-99 ist möglich. Wegen der Schnelligkeit und einfachen Durchführbarkeit wurde die Eignung der Flüssig-flüssig-Extraktion mit TPA in CHCl<sub>3</sub> aus verdünnter HNO<sub>3</sub>-Lösung und anschließender Bestimmung mittels LSC getestet. Mögliche Störeffekte für die Extraktion durch den NaCl-Gehalt der Proben und Quereinflüsse für die Messung durch Mitextraktion von Ru-Isotopen wurden im Vorfeld untersucht. Abb. 18 zeigt die Verteilungskoeffizienten für Ru und Tc zwischen einer 0,1 M TPA-Lösung in CHCl<sub>3</sub> und einer 0,5 M HNO<sub>3</sub> Lösung in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration der Probe.

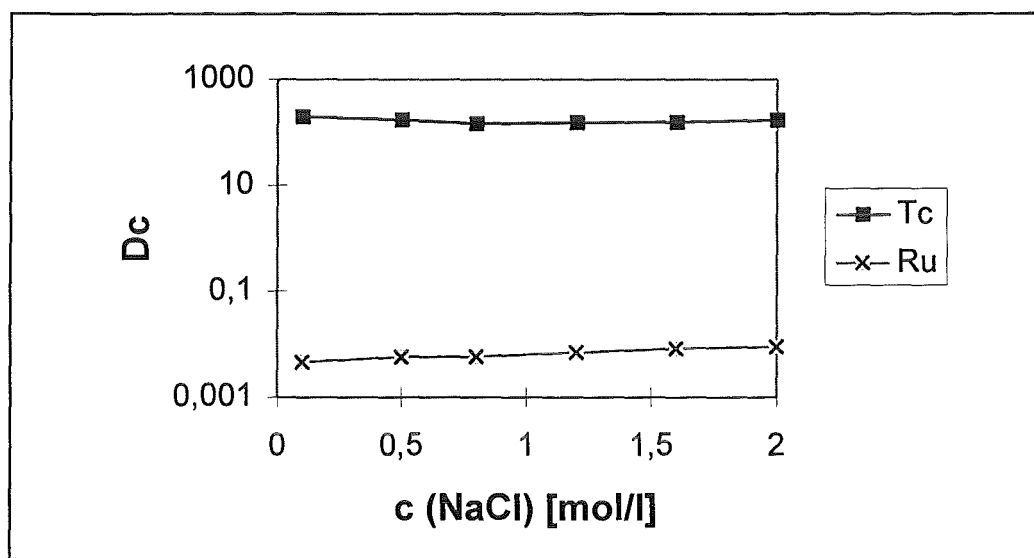


Abb. 18 Verteilungskoeffizienten  $D_c = c_{\text{org}}/c_{\text{wässr}}$  für Ru und  $\text{TcO}_4^-$  aus einer 0,5 M HNO<sub>3</sub>-Lösung in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration

Es zeigt sich, daß die Verteilungskoeffizienten für  $\text{TcO}_4^-$  unabhängig von der NaCl-Konzentration deutlich höher als 100 liegen. Der Verteilungskoeffizient für Ru steigt nur langsam mit der NaCl-Konzentration an, wobei sich vermutlich Chlorokomplexe kationischer Ru-spezies bildet, welche als TPA-Salze extrahierbar sind. Nimmt man gleiches Auslauge-

verhalten für Ru wie für Tc aus dem Brennstoff an, so ist in einer Auslauglösung ein ca. 1800 facher Überschuß an Ru-106/Rh-106 Aktivität gegenüber Tc-99 zu erwarten. Dieses Verhältnis ergibt sich aufgrund der mittels KORRIGEN errechneten Zusammensetzung des verwendeten Kernbrennstoffs. Um daher eine möglichst hohe Dekontamination von Ru zu erreichen, wurde die Tc-Abtrennung auch mittels Extraktionschromatographie getestet.

Dazu wurden unterschiedliche Sorbentien mit TPA alleine bzw. mit 0,1 M TPA in  $\text{CHCl}_3$  gelöst beladen, mit 0,5 M  $\text{HNO}_3$  konditioniert und eine Probe mit Tc-99 als  $\text{TcO}_4^-$  in 0,5 M  $\text{HNO}_3$  bzw. Ru-106 als  $\text{RuCl}_3$  aufgegeben. Im ersten Fall wurde TPA auf einem Umkehrphasenmaterial (RP-18) sorbiert, im zweiten Fall 0,5 ml 0,1 M TPA-Lösung in  $\text{CHCl}_3$  auf Polystyrolkugelchen (Durchmesser  $< 0,2$  mm) gegeben. Die Säulen wurden mit 0,5 M  $\text{HNO}_3$  konditioniert und Proben mit Tc-99 als  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  bzw. mit Ru-106 als  $\text{RuCl}_3$  in 0,5 M  $\text{HNO}_3$  aufgegeben. Die Elutionsdiagramme sind in Abb. 19 gezeigt.

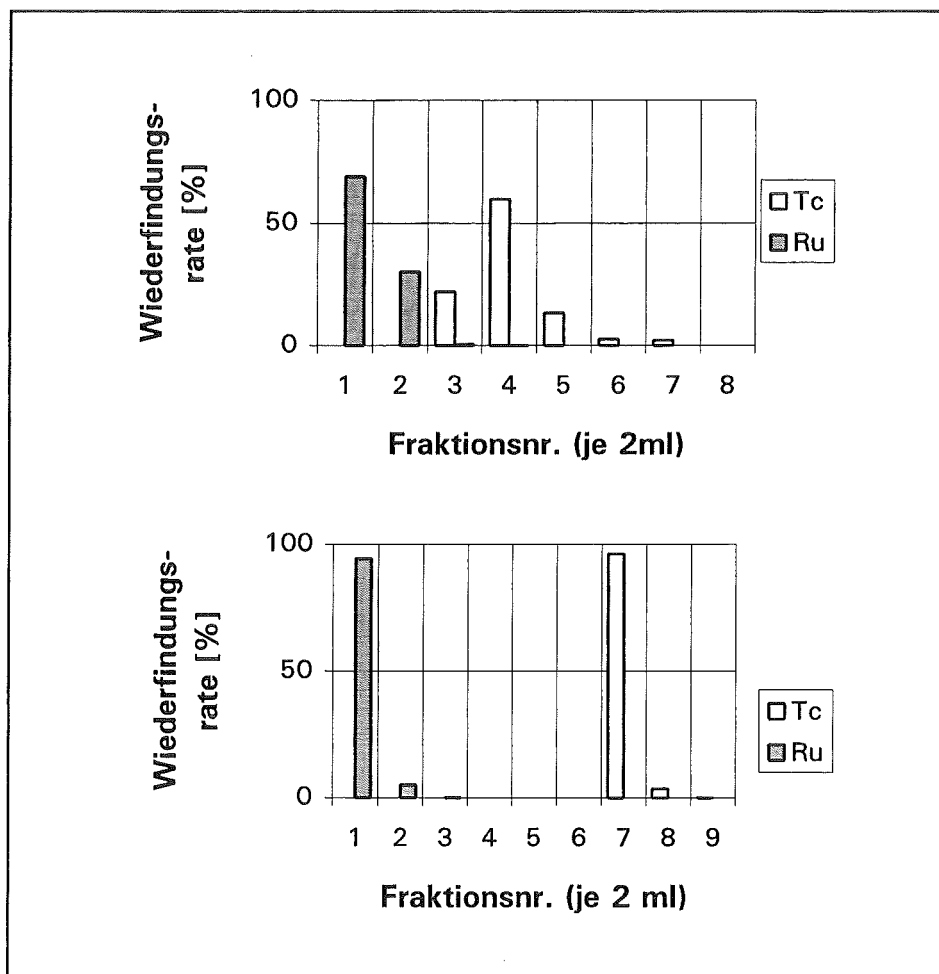


Abb.19

Trennung von Tc-99 und Ru-106 durch Extraktionschromatographie

oben: 0,1 mM TPA sorbiert auf 1 ml Lichroprep RP-18 (25-40  $\mu\text{m}$ )

unten: 0,5 ml 0,1 M TPA in  $\text{CHCl}_3$  auf 1 ml Levextrel

Eluens in Fraktionen 1-6: 0,5 M  $\text{HNO}_3$

Eluens in Fraktion 7-9: Methanol

Wird TPA direkt auf RP-18 sorbiert, besitzt es selbst bzw. das mit  $\text{TcO}_4^-$  gebildete Ionenpaar eine ausreichende Löslichkeit in wässriger Lösung, um mit 0,5 M  $\text{HNO}_3$  von der Säule gespült zu werden. Durch die Fraktionierung des Eluats wird dennoch eine nahezu vollständige Trennung von Ru erreicht. Im Methanoleluat ist jedoch nur noch wenig Tc zu finden. Wird TPA jedoch in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung auf Polystyrolharz fixiert, gelingt eine vollständige Trennung von Ru, wobei 99,99 % des Ru im wässrigen Eluens verbleiben und 99,97 % des Tc-99 im Methanoleluat. Diese Trennkapazität sollte auch bei den in einer Auslaugprobe vorliegenden Konzentrationsverhältnissen ausreichen.

In realen Proben zeigte sich jedoch, daß sowohl Pu als auch Ru in erheblichem Maße mittels TPA mitabgetrennt werden. Ru liegt in nitrathaltigen wässrigen Lösungen in einer Vielzahl von kationischen, neutralen und anionischen Spezies vor. Das Extraktionsverhalten von Ru ist daher völlig verschieden von dem in Vorversuchen beobachteten. Durch zeitaufwendiges Waschen der organischen Phase bzw. Spülen der Säule konnte eine gewisse Reinigung der Tc-99-Fraktion erzielt werden. Im Falle der extraktionschromatographischen Trennung ließen sich die Kontaminanten Ru und Pu jedoch deutlich schlechter entfernen, als aus der organischen Lösung, die bei der Flüssig-flüssig-Extraktion anfällt. Der Grund hierfür liegt vermutlich in einer irreversiblen Sorption eines Teils der Kontaminanten am Trägermaterial. Aus diesem Grund wurde hier die Flüssig-flüssigextraktion der Chromatographie vorgezogen. Aber auch hier blieb es notwendig, verbleibende Ru-106/Rh-106 Verunreinigungen im  $\beta^-$ -Spektrum zu korrigieren. Dazu wurde das  $\beta^-$ -Spektrum einer Ru-106/Rh-106-Standardlösung gemessen und gespeichert. Vom zusammengesetzten Probenspektrum läßt sich das skalierte Ru-Spektrum subtrahieren und damit das reine Tc-99 Spektrum erhalten (Abb. 20). Der Skalierungsfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis der Zählraten beider Spektren in einem Meßfenster, welcher im hochenergetischen Spektrenbereich nur die  $\beta^-$ -Strahlung des Rh-106 erfaßt.

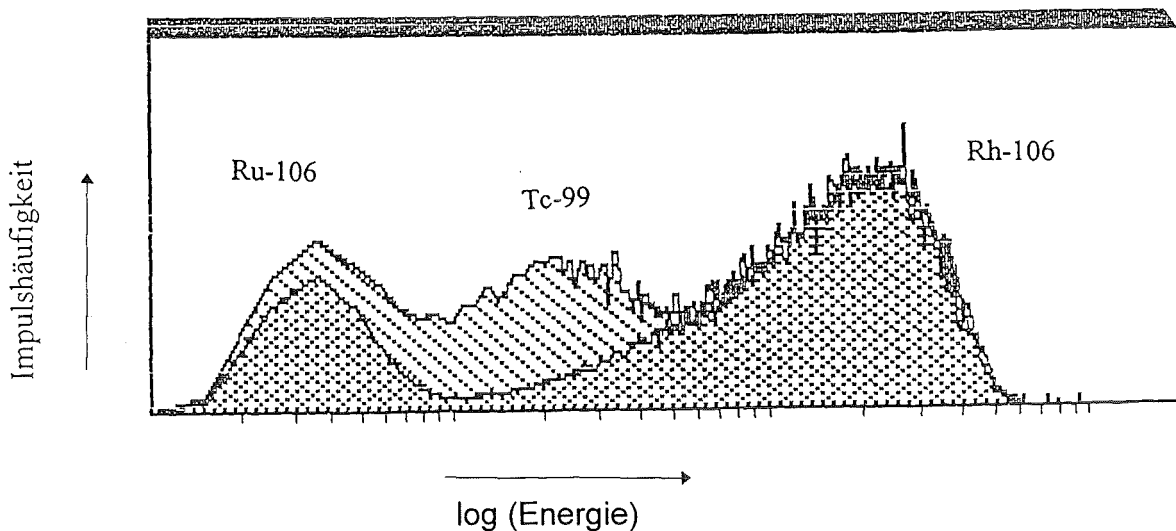


Abb.20

$\beta^-$ -Spektrum der TPA-Phase einer realen Probe, welche außer Tc-99 mitextrahiertes Ru enthält im Vergleich mit einem skalierten Ru/Rh-106 Spektrum.

### 3.4 Abtrennung und Bestimmung von I-129

I-129 wird mit verhältnismäßig geringer Spaltausbeute im Kernbrennstab gebildet. Verglichen mit Cs-137 ist ein Unterschied in den Aktivitätskonzentrationen von mehr als 7 Größenordnungen zu erwarten. Die Abtrennung von I-129 aus salinen Lösungen ist in der Literatur beschrieben über Anionenaustausch<sup>33, 34</sup>, durch Ionen- bzw. Isotopenaustausch an AgCl bzw. AgI als stationäre Phase<sup>35</sup>, sowie durch Extraktion als elementares Iod in Toluol oder CHCl<sub>3</sub><sup>36</sup>. Letzteres Verfahren wurde wegen der schnellen Durchführbarkeit und der hohen Dekontaminationsfaktoren von anderen Radionukliden ausgewählt.

Die in der Analysenlösung vorliegenden Iodspezies werden zunächst mittels SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> zu I<sup>-</sup> reduziert und anschließend mit NaNO<sub>2</sub> zu elementarem Iod oxidiert. Dieses wiederum kann selektiv und mit hoher Ausbeute in ein organisches Lösungsmittel überführt werden. Toluol als organische Phase wurde dem Chloroform vorgezogen, um bei einer möglichen Bestimmung mittels Flüssigszintillation keine Quencheffekte durch in der Probe enthaltene Halogenkohlenwasserstoffe hervorzurufen. Eine  $\gamma$ -spektrometrische Analyse der Toluolphase ergaben bereits Dekontaminationsfaktoren für Cs-137 von 10<sup>5</sup>.

Eine Optimierung des Verfahrens wurde bei der Einstellung der Säurestärke notwendig, da einerseits zu niedrige Säurekonzentrationen eine nur unvollständige Oxidation des Iodids zum Iod lieferten, während bei zu hohen Säurekonzentrationen ebenfalls ein Rückgang der Extraktionseffizienz zu verzeichnen war. Dieser Effekt läßt sich möglicherweise darauf zurückführen, daß eine recht heftige NO<sub>x</sub>-Entwicklung bei hohen Säurekonzentrationen auftritt, bei der das sich entwickelnde Iod aus der organischen Phase ausgetrieben wird.

Nach Strippen der organischen Phase mit einer wässrigen SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Lösung befindet sich das Iod als I<sup>-</sup> in der wässrigen Phase und kann nun entweder mittels LSC oder mittels  $\gamma$ -Spektrometrie anhand der niederenergetischen  $\gamma$ -Linien bei 39,58 keV detektiert werden.

Bei Verwendung der  $\gamma$ -Spektrometrie muß ein Detektor vorhanden sein, der bei niedrigen  $\gamma$ -Energien eine genügend hohe Auflösung besitzen, um eine Auftrennung von den Röntgenlinien der Cs- und Sb-Isotope zu erreichen. Die LSC-Bestimmung erfordert eine hohe Reinheit der abgetrennten I-129 Phase. Für die  $\gamma$ -spektrometrische I-129-Bestimmung wurde eine Nachweisgrenze (Meßzeit 50.000 s) von 0,056 Bq/ml erreicht, bei Verwendung der LSC (Meßzeit 14.400 s) von 0,013 Bq/ml. Die  $\gamma$ -spektrometrische Analyse des Extrakts zeigte, daß keine anderen Nuklide mitextrahiert wurden und damit auch die etwas empfindlichere LSC als Detektionsmethode anwendbar ist (Abb. 21).

Eine wichtige Vorbedingung für die I-129 Analytik ist eine geeignete Probenvorbereitung. Bei der üblicherweise vorgeschalteten Cs-Abtrennung aus halbkonzentrierter HNO<sub>3</sub> gingen etwa 30% des I-129 vermutlich über die Gasphase verloren. Soll also I-129 bestimmt werden, muß dies aus der Lösung vor der Cs-Abtrennung geschehen.



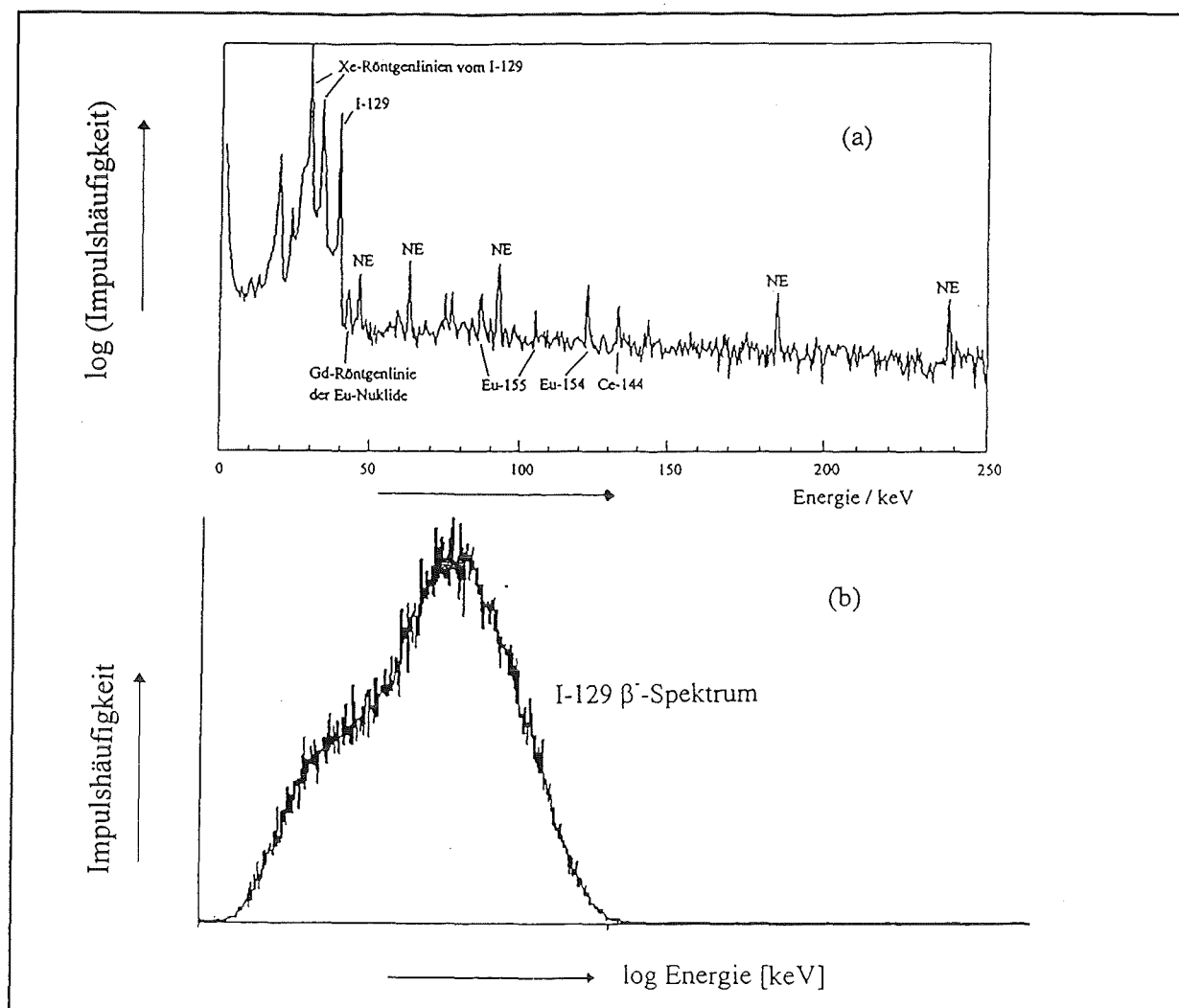


Abb. 21  $\gamma$ - (a) bzw.  $\beta$ - (b) Spektrum einer  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung, die durch Extraktion und Reextraktion aus einer mit I-129 gespikten Brennstoffauslaugprobe erhalten wurde (NE = Nulleffektlinien).

### 3.5 Abtrennung und Bestimmung der Aktinoiden Np, Pu, Am, Cm und U

Die Bestimmung der Aktinoiden Np und Pu in salinen Lösungen mittels Alphaspektrometrie nach Eindampfen der Probelösung gelingt wegen der großen Selbstabsorption der entstehenden Salzsäure nicht. Die vorherige Abtrennung der Aktinoiden aus der Probelösung ist daher notwendig. In der Literatur sind eine Fülle selektiver organischer Extraktionsmittel<sup>37,42</sup> beschrieben, welche entweder durch Ionenassoziatbildung bzw. Chelatkomplexierung sich zur Auf- und Abtrennung der Aktinoiden eignen. Bekannte Vertreter der ersten Substanzgruppe sind Tri-n-butylphosphat (TBP), Hexon, Diethylether aber auch ionische Verbindungen wie Tri-isooctylammonium nitrat (TiOA) und andere organische Amine oder Ammoniumverbindungen. Zu den weit verbreiteten organischen Chelatbildnern gehören Thenoyltri-fluoraceton (TTA)<sup>38</sup>, Cupferron<sup>39</sup>, Acetylaceton<sup>37</sup> und Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl-phosphinoxid (CMPO)<sup>40,41</sup>. Zur Pu und Np-Extraktion wurde auf das bewährte TTA zurückgegriffen, welches bei geeigneter Einstellung der Oxidationsstufe des Aktinoidions sowie der Säurekonzentration die selektive Abtrennung beider Elemente mit hoher

Ausbeute erlaubt. Nach Reextraktion können die Np bzw. Pu-haltigen Lösungen auf einem Edeltarget eingedampft und alphaspektrometrisch analysiert werden. Zur Extraktion des Np, welches in den untersuchten Proben in großem Aktivitätsunterschuss gegenüber Pu vorliegt, wird Np durch Reaktion mit Fe(II)sulfamat in die Oxidationsstufe IV überführt, und mittels TTA in die organische Phase extrahiert. Pu verbleibt unter diesen Bedingungen als dreiwertiges Kation in der wässrigen Phase. Im Falle der Pu-extraktion mit TTA erfolgt ebenfalls eine Reduktion mit Fe(II)sulfamat zur dreiwertigen Spezies, danach durch Zugabe von  $\text{NaNO}_2$  die Oxidation zu Pu(IV). Auf diese Weise wird Pu selektiv extrahiert, während Np als  $\text{Np(V)O}_2^+$  in der wässrigen Phase verbleibt. Die pH-Abhängigkeit der TTA-Extraktion für unterschiedliche Aktinoidspezies ist in Abb. 22 gezeigt.

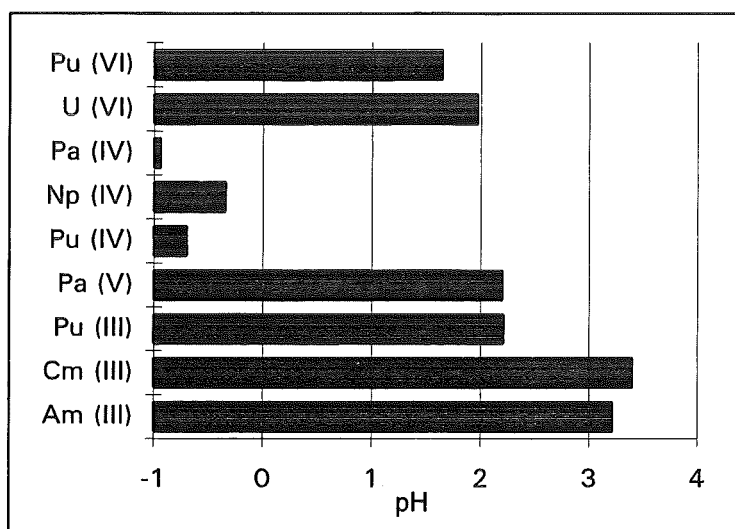


Abb. 22 Die Aktinoidenextrahierbarkeit mit TTA in Abhängigkeit von pH und Oxidationsstufe der Aktinoidspezies; gezeigt sind jeweils die pH-Werte, bei denen aus wässriger Lösung 50% der Aktinoidkonzentration extrahiert wird (gleiche Volumina von wässriger und org. Phase; org. Phase: 0,1 M TTA in Benzol) <sup>37</sup>.

Ogleich theoretisch eine Extrahierbarkeit von 100 % unter optimalen Bedingungen angenommen werden kann, ist diese unter realen Bedingungen nicht zu erreichen:

- Das wässrige Medium der untersuchten Proben enthält bis zu 3 mol/l NaCl
- Die Redoxreaktionen - Voraussetzung für die Extrahierbarkeit der Aktinoidspezies - verlaufen unter Umständen nicht vollständig
- Bei den kleinen Volumina, die gehandhabt und pipettiert werden (ca. 1-2 ml) ist mit Verlusten zu rechnen, die im Bereich von ~10% liegen können. Mit Fehlern ist insbesondere dann zu rechnen, wenn organische Lösungen mit Kolbenhubpipetten pipettiert werden

Aus den obengenannten Gründen wurde im Falle der Pu-Extraktion mit Pu-236 als internem Standard gearbeitet, über den die chemische Ausbeute der Extraktion berücksichtigt wurde. Abb. 23 zeigt das typische Alphaspektrum einer extrahierten Pu-Probe.

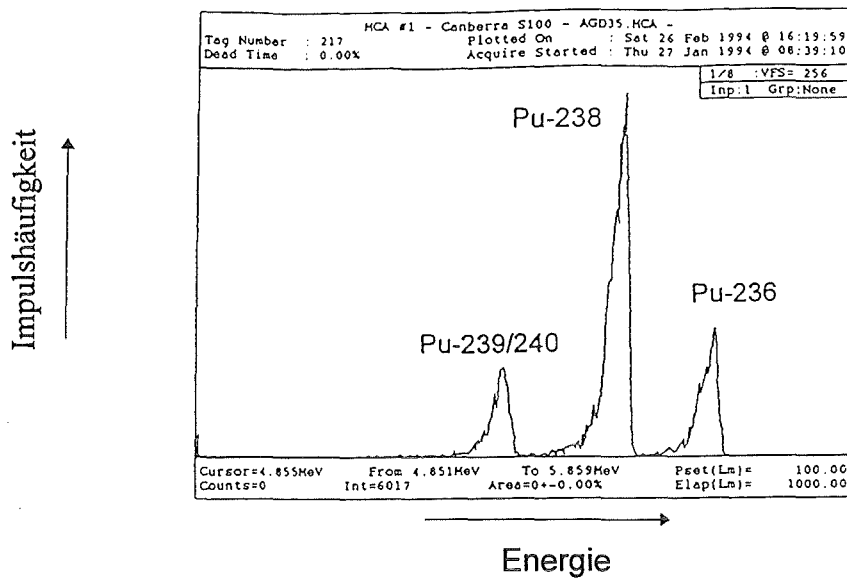


Abb.23 Pu-Alphapektrum nach Extraktion mit TTA

Eine Versuchsreihe, die die Abhängigkeit der Trennausbeute aus 1 mol/l HNO<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration in der Probe zeigen sollte, ergab ein signifikantes Absinken der Trennausbeute erst bei NaCl-Konzentrationen von ca. 4 mol/l (Abb. 24).

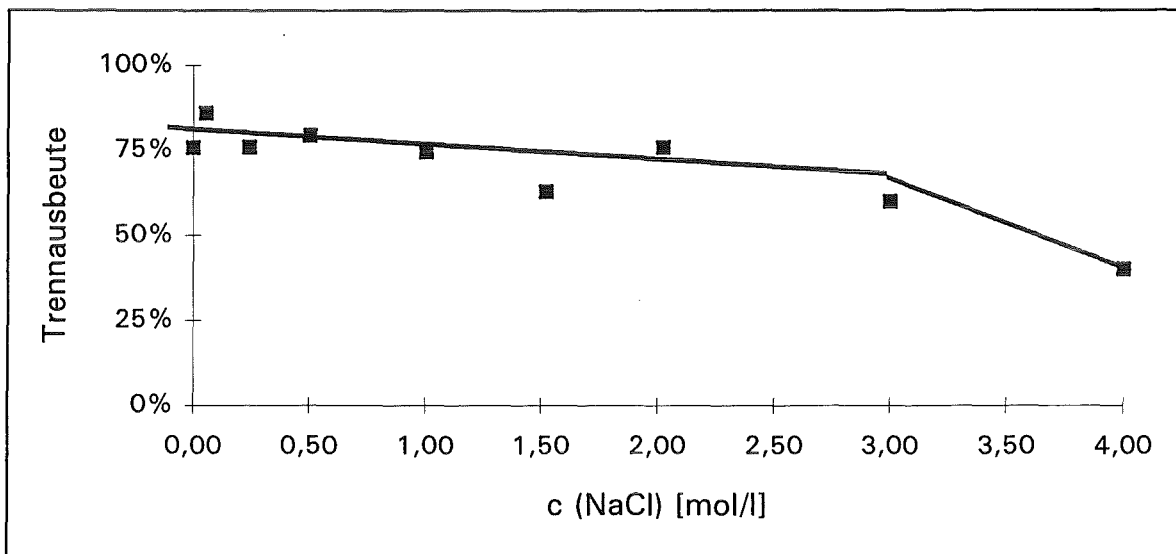


Abb. 24 Abhängigkeit der Pu-Extraktion mit TTA aus 1 M HNO<sub>3</sub> und unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen.

Für die dreiwertigen Aktinoiden sind in der Literatur extractive Abtrennungen mit Tri-n octyl phosphinoxid (TOPO)<sup>42,43</sup> TTA<sup>37,44</sup> und CMPO/TBP<sup>45</sup> beschrieben. Darüberhinaus besteht die Möglichkeit der Abtrennung über Kationenaustauschchromatographie<sup>46</sup>. Im letzteren Fall werden aus 1 M HNO<sub>3</sub>-Lösung alle Kationen sorbiert und nach einem Waschschrift mit 2 M HNO<sub>3</sub> die dreiwertigen Aktinoiden mit 3 M HNO<sub>3</sub> eluiert und alphaspektrometrisch bestimmt. Die Flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren unter Verwendung von TOPO oder TTA erfordern die vorherige Abtrennung von Pu und Np, um eine selektive Abtrennung der Am und Cm-isotope zu erreichen. Bei Verwendung eines Extraktionschromatographiematerials, welches eine Mischung von CMPO und TBP auf einem Polystyrolharz immobilisiert enthält, lassen sich aus 3 M HNO<sub>3</sub> alle Aktinoidionen sorbieren. Mit 4 M HCl lassen sich Am und Cm

selektiv von der Säule eluieren (Abb. 25). Die Bestimmung des Am-241 kann  $\gamma$ -spektrometrisch erfolgen, die simultane Bestimmung aller dreiwertigen Aktinoidionen nach Abrauchen der HCl mit  $\text{HNO}_3$  mittels  $\alpha$ -Spektrometrie. Ein typisches Alphaspektrum des so gewonnenen Präparates ist in Abb. 26 zu sehen.

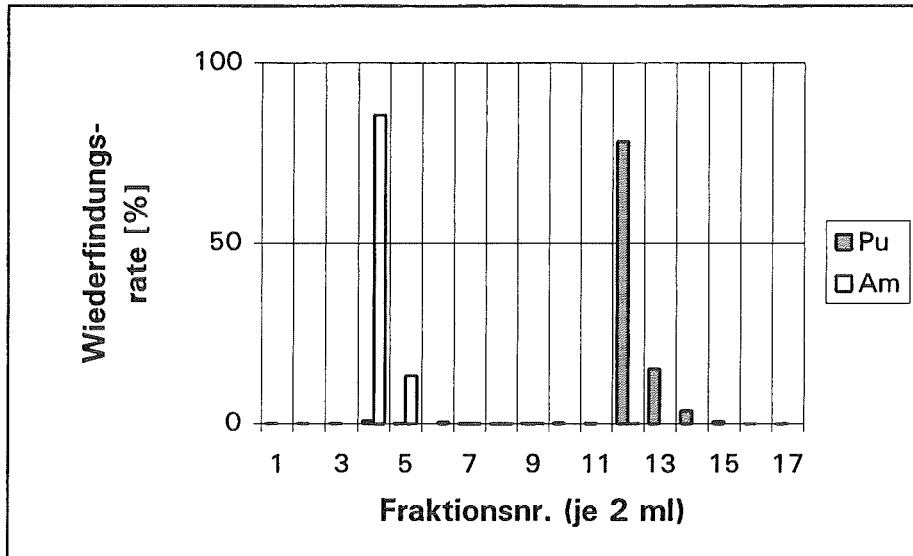


Abb. 25 Extraktionschromatographische Auftrennung von Am und Pu auf einer 1 ml Säule  
CMPO/TBP sorbiert auf Polystyrolharz  
Fraktion 1-3: 3 M  $\text{HNO}_3$   
Fraktion 4-11: 4 M HCl  
Fraktion 12-17: 0,5 M Oxalsäure  
(je 2 ml/Fraktion)

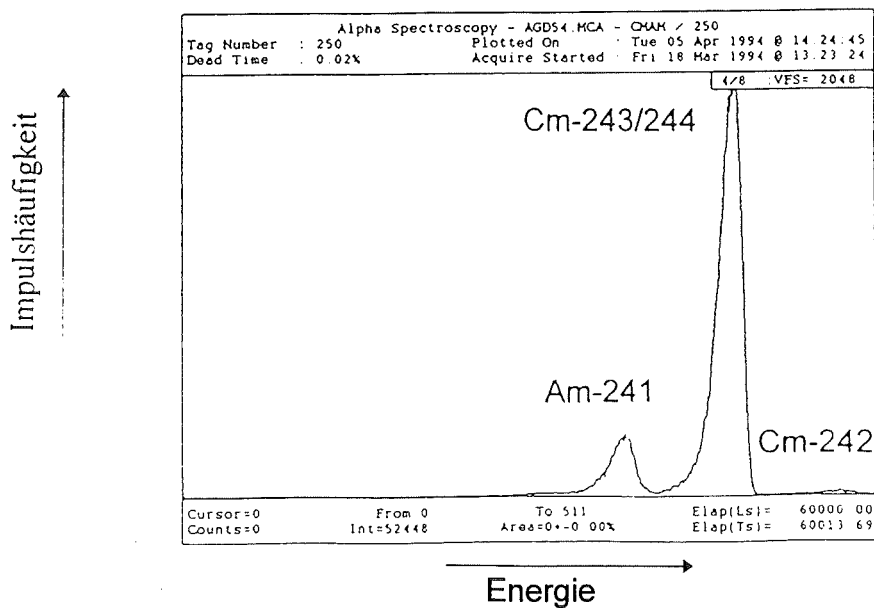


Abb. 26 Alphaspektrum einer Probe mit Am-241, Cm-242 und Cm-243/244

Die Bestimmung des Hauptbestandteils des LWR-Brennstoffs - des Urans selbst - gestaltet sich durch die geringe spezifische Aktivität der Uranisotope und die niedrigen Konzentrationen in den verdünnten Probelösungen (ng/ml Bereich) problematisch. Radiometrische Methoden scheiden als Bestimmungsverfahren aus. Geeignete Analysemethoden in diesem Konzentrationsbereich sind die Laserfluoreszenzspektrometrie (LFS) sowie die ebenfalls verfügbare ICP-MS. Für beide Verfahren ist es empfehlenswert, eine Matrixabtrennung durchzuführen, um die Bestimmung störende höhere Salzkonzentrationen zu entfernen. Die fluorimetrische Uranbestimmung verwendet die mittels Laserlicht angeregte intensive Fluoreszenz des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions, welche in Anwesenheit von  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Fluran-Puffer) verstärkt wird. Nachteilig wirken sich Löscheffekte durch Matrixbestandteile aus. Sowohl Dauer als auch Intensität der Fluoreszenz werden durch Anwesenheit bereits geringer  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  oder auch  $\text{H}^+$ -Konzentrationen, welche von Fluran nicht mehr abgepuffert werden können, verringert (Abb. 27). Insbesondere bei der Uranbestimmung mittels LFS ist daher eine Abtrennung des Urans erforderlich.

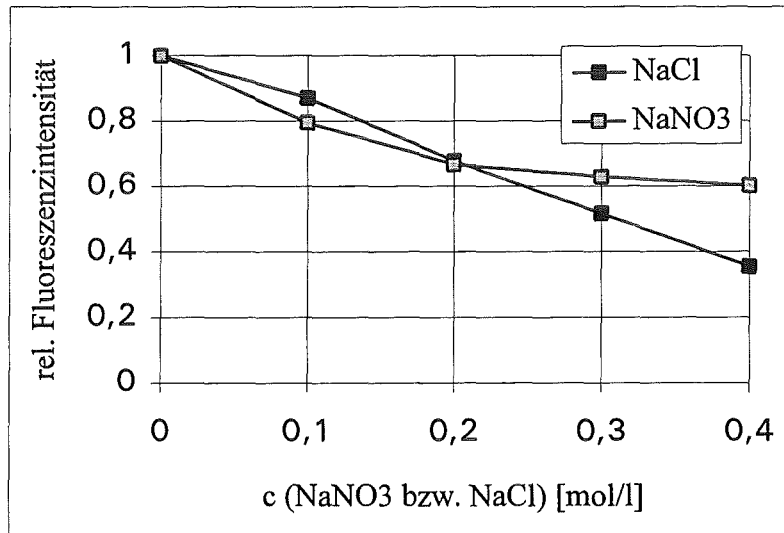


Abb. 27 Abnahme der Uranfluoreszenzintensität mit zunehmenden Konzentrationen an  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$

Als geeignete Extraktionsmittel für das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Kation sind Organophosphorverbindungen bekannt <sup>37, 42</sup>. Auch hier wurde auf die Extraktionschromatographie als leistungsfähige Trennmethode zurückgegriffen, wobei als Extraktionsmittel Diamyl amyolphosphonat verwendet wurde, welches auf einem inerten XAD-Harz immobilisiert war. Das sorbierte Uran konnte mit einer Lösung aus 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 0,04 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  leicht eluiert werden. Nach Neutralisation des Eluats mit NaOH auf einen pH-Wert zwischen 5-6 lässt sich das Uran fluoreszenzspektrometrisch bestimmen, wobei der als Eluens verwendete Pyrophosphat/Phosphatpuffer gleichzeitig als Fluoreszenzverstärker dient. Zur Quantifizierung des Urans wurde das Standardadditionsverfahren angewandt. Mit Standardlösungen konnte eine Wiederfindungsrate von 100 +/- 3% und aus dem 3  $\sigma$ -Fehler der Messung einer Blindlösung eine Nachweisgrenze von 0,6 ng/ml bestimmt werden.

Die ICP-MS besitzt gegenüber der LFS einige Vorteile:

- sie ist gegenüber Matrixeffekten deutlich unempfindlicher als die LFS; lediglich hohe Salzgehalte stören.
- wird eine vorherige Abtrennung des Urans durchgeführt, läßt sich eine Quantifizierung mittels Isotopenverdünnung unter Verwendung von U-233 als Tracer durchführen.
- darüberhinaus ist eine Bestimmung des Uran-Isotopenverhältnisses möglich, welches möglicherweise interessante Hinweise auf die Bestrahlungshistorie der in den Auslaugexperimenten verwendeten Brennstoffproben liefert.

Die Abtrennung des Urans aus Lösungen mit hohen NaCl-Konzentrationen erfolgte wie oben beschrieben, jedoch wurde mit 0,5 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  das Uran von der Trennsäule eluiert und direkt mittels ICP-MS analysiert. Die Quantifizierung erfolgte über Isotopenverdünnungsanalyse mit U-233 als Tracerisotop. Über die Bestimmung des Tracers ergaben sich Wiederfindungsraten von 92-100%. Die Nachweisgrenze wurde aus dem  $3\sigma$ -Fehler des Untergrunds zu 0,01 ng/ml experimentell bestimmt. Ein Vergleich der Analyseergebnisse durch ICP-MS und LFS ergab im Konzentrationsbereich von 0-20 ng/ml eine zufriedenstellende Übereinstimmung (Abb.28).

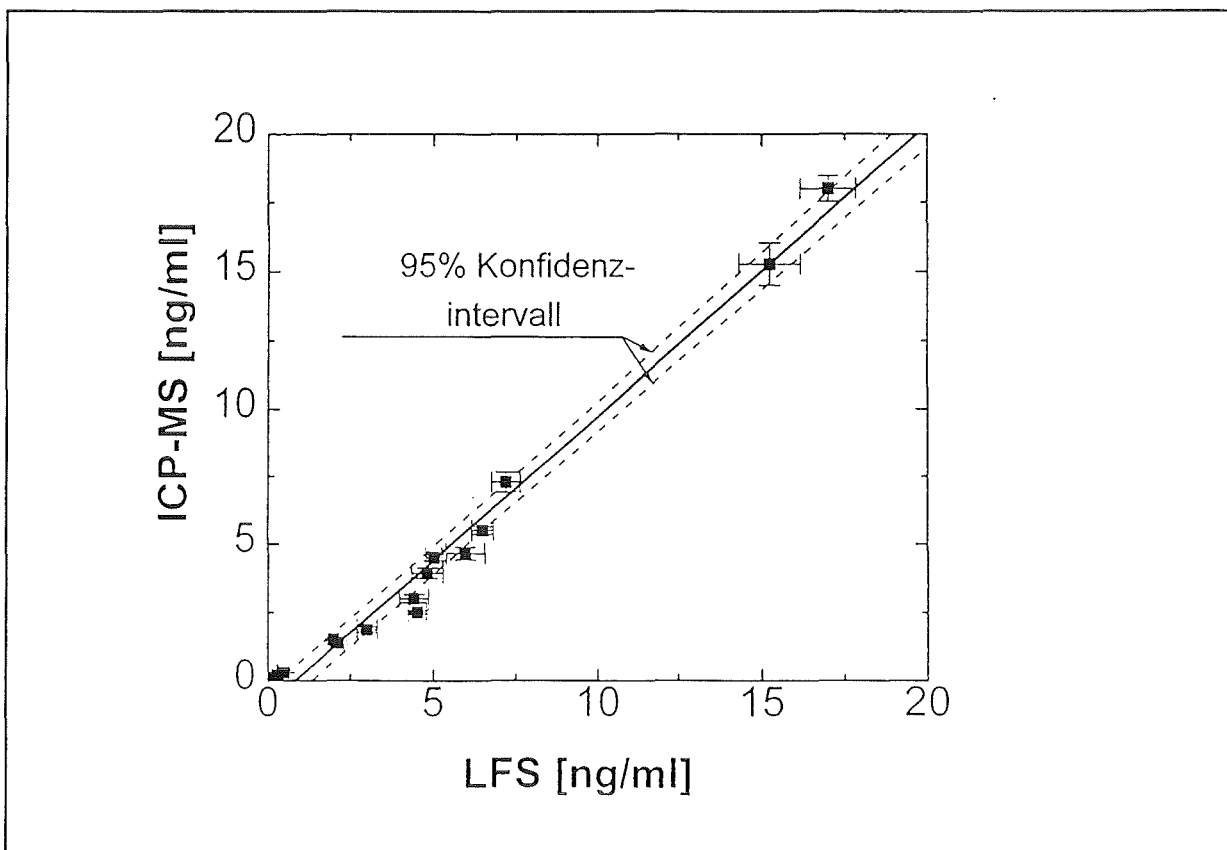


Abb.28

Vergleich der Urankonzentrationen gemessen mit LFS bzw. ICP-MS nach Uranabtrennung mit Diamyl amyolphosphonat

## 2.2 Analytische Qualitätskontrolle

Die Qualität gemessener Analysenresultate hängt von einer Fülle von Faktoren ab, die im Falle einer zweifelhaften Analyse im nachhinein sehr schwer zu überprüfen sind. Die ordnungsgemäße Wartung sowie regelmäßige Überprüfung der Kalibrierung und Durchführung von Untergrundmessungen der instrumentellen radiometrischen Methoden ist eine Voraussetzung für die Produktion präziser und richtiger Daten. Da fast alle oben beschriebenen Analysenschritte eine chemische Trennung beinhalten, welche durch wechselnde Probenzusammensetzung oder Fehler bei der Probenkonditionierung beeinflusst werden, ist es sinnvoll die Qualität der Analysenschritte zu kontrollieren. Dies wurde auf unterschiedliche Art und Weise durchgeführt.

- Eine synthetische Referenzlösung mit bekanntem Gehalt an Radioisotopen wurde allen Trennoperationen unterzogen und Wiederfindungsraten bestimmt.
- Die Trennungen wurden soweit möglich mit internen Standards durchgeführt, über die sich eine Trennausbeute bestimmen ließ. Diese wiederum dient als Kriterium der Qualitätskontrolle.
- Die Bestimmung von Pu und Am wurde mit zwei Meßverfahren durchgeführt und die Resultate auf Plausibilität kontrolliert.
- Einige Proben wurden im Institut für Heiße Chemie (IHCH) und im INE analysiert und die Resultate verglichen.

Die Zusammensetzung der verwendeten synthetischen Probelösung ist in Tab. 3 zu sehen. Die Analysenresultate sind im Diagramm (Abb. 29) aufgeführt und zeigen, daß fast alle Nuklide mit Wiederfindungsraten von 100 +/- 10 % nach den jeweiligen Trennschritten nachgewiesen werden konnten. I-129 geht zum Teil während der Cs-Abtrennung aus halbkonzentrierter HNO<sub>3</sub> verloren.

| <b>Matrix:</b> | 0,1 M HNO <sub>3</sub><br>0,5 M NaCl |
|----------------|--------------------------------------|
| <b>Nuklid</b>  | <b>Akt.konz. [Bq/ml]</b>             |
| Sr-90          | 100,5                                |
| I-129          | 105,3                                |
| Tc-99          | 47,1                                 |
| Pu-238         | 9,7                                  |
| Np-237         | 12,8                                 |
| Ru-106         | 93,6                                 |
| Cs-134         | 2,6                                  |
| Cs-137         | 10,1                                 |
| Co-60          | 6,1                                  |
| Eu-152         | 5,7                                  |
| Ba-133         | 4,3                                  |
| Sb-125         | 1,5                                  |
| Am-241         | 6,3                                  |
| Uran           | 50µg/ml                              |

Tab. 3

Zusammensetzung der zu Testzwecken eingesetzten Standardlösung

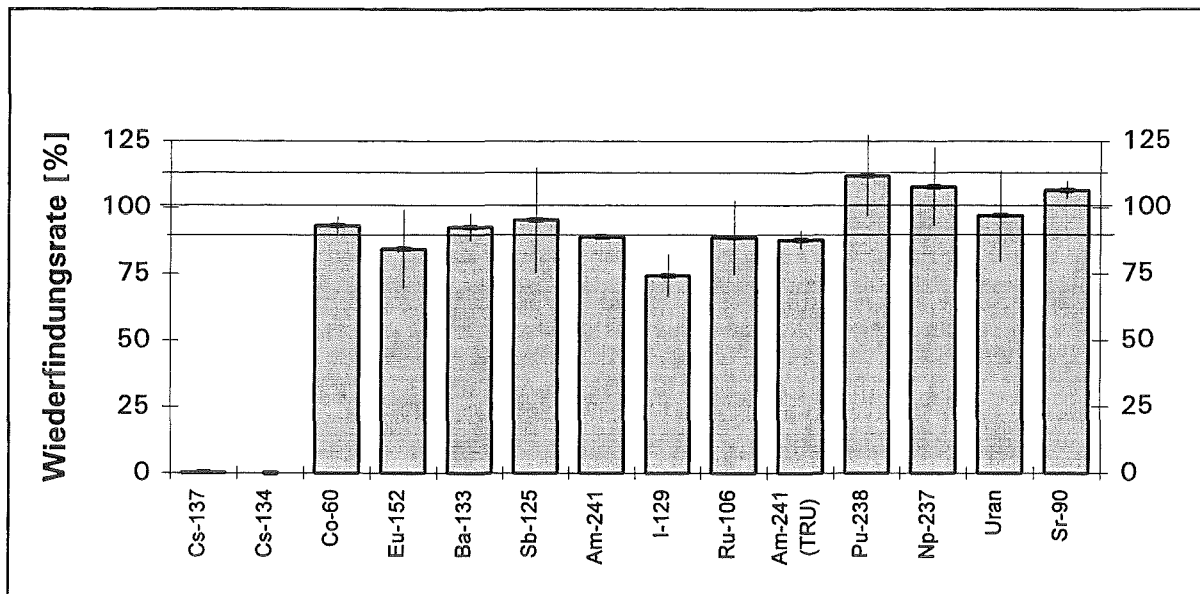


Abb.29 Wiederfindungsrate der analysierten Radionuklide nach Abtrennung aus einer synthetischen Brennstoffauslaugprobe bekannter Zusammensetzung. Am-241 wurde nach der Cs-Abtrennung  $\gamma$ -spektrometrisch und nach selektiver extraktionschromatographischer Abtrennung  $\alpha$ -spektrometrisch (Am-241 / TRU) bestimmt.

Bei der Bestimmung der Isotope Sr-90, Pu-238/239/240, U-238 und I-129 in realen Proben wurden die Trennausbeuten durch Zusatz isotoper interner Standards ermittelt und somit Verluste während der Probenvorbereitungsschritte berücksichtigt. In den Fällen, in denen solche Tracer nicht zur Verfügung standen - Np, Cm und Tc - wurde die Güte der Bestimmung über die mit einer Probenserie mitlaufende synthetische Standardprobe kontrolliert. Die Gründe für zu niedrige Wiederfindungsraten lagen meist in fehlerhafter Konditionierung der Probenlösung vor der Trennung bzw. in Verwendung alter oder zersetzter Reagenzien (z.B. oxidierte Fe(II)sulfamat-lösung).

Die Plausibilität von Analysenergebnissen wurde weiterhin auch durch Einsatz zweier voneinander unabhängiger Meßverfahren betrachtet werden. Dies geschah bei der Pu-Bestimmung durch Vergleich der durch Alphaspktrometrie gemessenen Ergebnisse mit den bei der zur Pu-241 durchgeführten LSC-Messung erhaltenen Werte für die Gesamtalphaaktivität. Bei korrekter Messung sollten beide Meßverfahren übereinstimmende Resultate liefern (Abb. 30).



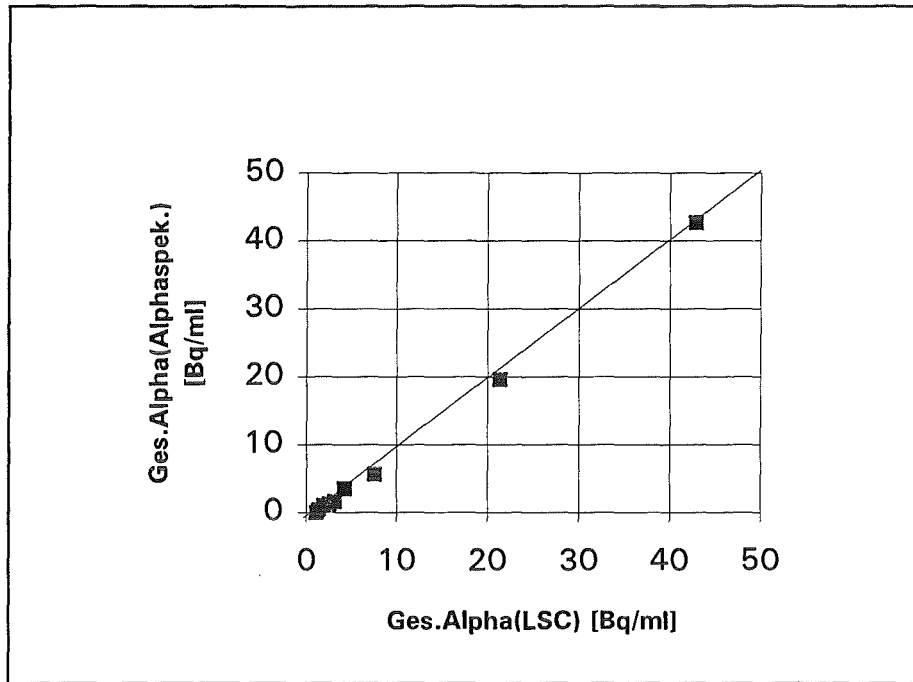


Abb.30 Qualitätskontrolle der Pu-analyse durch Vergleich der mittels Alphaspektrometrie gemessenen Alphaaktivität (Summe der Aktivitäten von Pu-238 + Pu-239/240 + Pu-236) mit der durch LSC bestimmten Alphaaktivität

Ähnliches ist im Falle der Cm-Bestimmung möglich. Hier läßt sich Am-241 als Tracer für die Cm-Analyse verwenden, indem die  $\gamma$ -spektrometrischen Analysenwerte vor und nach der Am/Cm-Abtrennung mittels CMPO/TBP verglichen werden. Diese Kontrolle läßt sich selbstverständlich nur dann durchführen, wenn beide Analysenwerte vorliegen, was wegen der niedrigen Am-Konzentrationen in den Proben häufig nicht der Fall war. Der Vergleich der Meßwerte für Am-241 aus  $\gamma$ -spektrometrischer und  $\alpha$ -spektrometrischer Analyse läßt sich ebenfalls zur Plausibilitätskontrolle für die Richtigkeit der Am/Cm-Analysen heranziehen.

Eine letzte Bewertung wurde durch Vergleich der im INE erarbeiteten Analysenergebnisse mit den für die gleichen Proben im Labor des IHCH gemessenen durchgeführt. Die im folgenden gezeigten Vergleiche für die Isotope Pu-238, Am-241 und Sr-90 (Abb. 31) zeigen eine gute Übereinstimmung innerhalb einer Streubreite von ca.  $\pm 10\%$ . Lediglich im Bereich niedriger Aktivitätskonzentrationen sind größere Abweichungen zu beobachten.

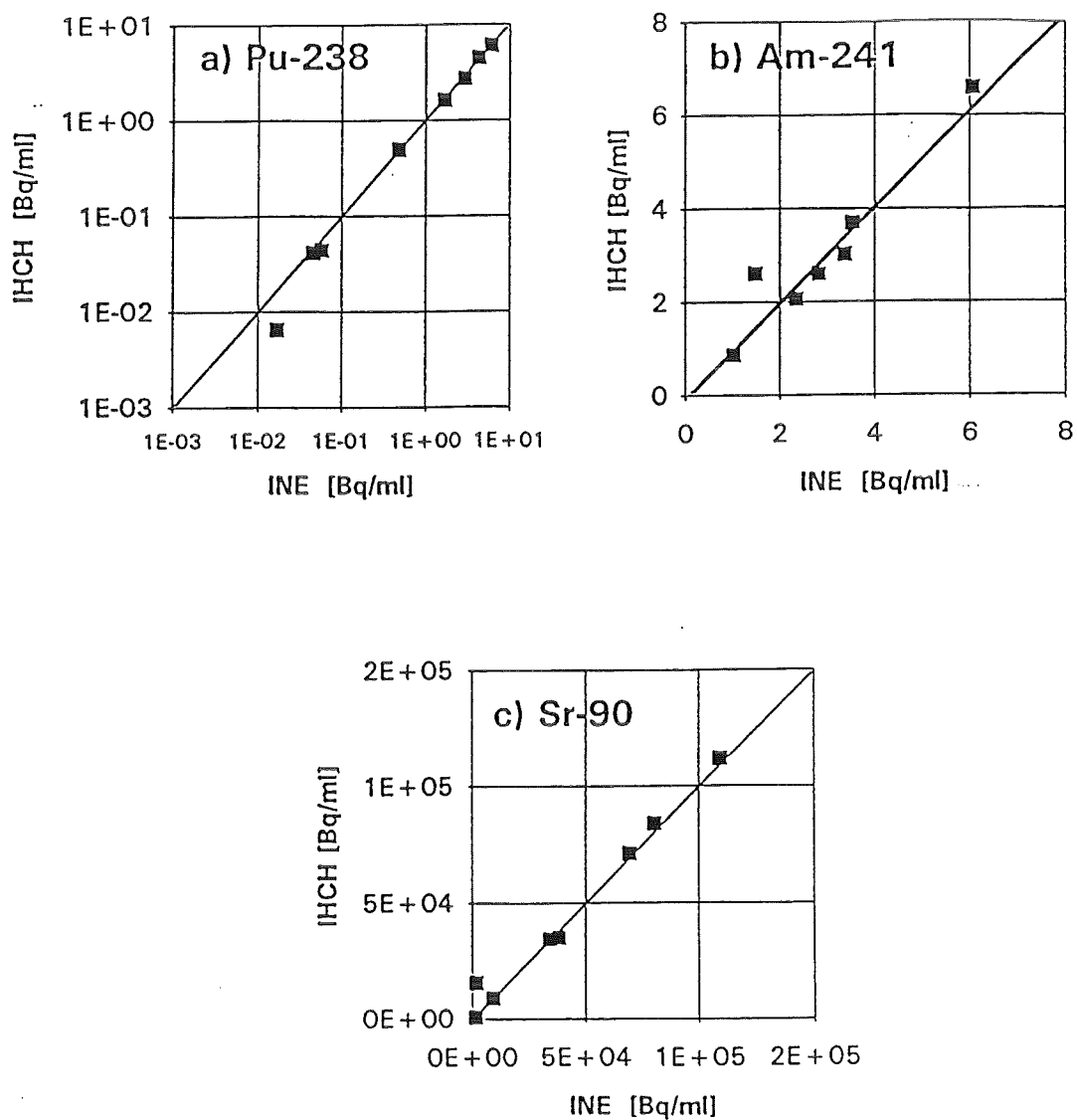


Abb. 31 Vergleich der in den radiochemischen Labors des INE bzw. IHCH analysierten Aktivitätskonzentrationen für Pu-238, Am-241 und Sr-90 identischer Proben

#### **4. Vorschriften zur radiochemischen Analyse von Lösungen aus Korrosions- experimenten mit bestrahlten Kernbrennstoff**

Aus den in einer abgeschirmten Box befindlichen Autoklaven werden 1 ml Lösung entnommen und in einem Polyethylenfläschchen mit 10 ml 0,1 N HNO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, um einerseits das Probevolumen zu erhöhen und andererseits Sorption von Radionukliden an der Probenbehälteroberfläche zu verhindern. Die Lösungsmassen werden durch Wägen exakt bestimmt. Aus dieser Probe wurden im folgenden Aliquote entnommen, welche entweder direkt gammaspektrometrisch analysiert bzw. einzelnen Trennoperationen unterzogen werden.

Wegen der hohen  $\gamma$ -Dosisleistung der Proben, bedingt durch ihren hohen Cs-134/137-Gehalt, werden die ersten Probenbehandlungsschritte in einer abgeschirmten Box durchgeführt.

##### **4.1 $\gamma$ -spektrometrische Bestimmung von Cs-134/137**

Zur direkten gammaspektrometrischen Analyse der Proben wird die Probe zunächst auf eine Dosisleistung von ca. 10  $\mu$ Sv/h verdünnt, um eine zu große Totzeit des Detektors zu vermeiden. Bei den meisten bearbeiteten Proben erfolgte die Verdünnung durch Zugabe von 9,90 ml 0,1 M HNO<sub>3</sub> zu 0,10 ml der 1:11 verdünnten Probe. Insgesamt liegt dann eine 1:1000 Verdünnung verglichen mit der Originalprobe vor. Es ist darauf zu achten, daß die von Cs-134 emittierten  $\gamma$ -Linien im Detektor Summenkoinzidenzen verursachen, wodurch bei geringen Abständen der Probe zum Detektor Minderbefunde von 10 % auftreten können. Die Wahrscheinlichkeit des Summenkoinzidenzeffekts wird durch größere Proben-Detektorabstände minimiert. Bei Verwendung eines Proben-Detektor-Abstands von 13,5 cm kann der Effekt der Summenkoinzidenz auf weniger als 1 % minimiert werden. Falls ein Kalibrierstandard mit beiden Cs-isotopen vorhanden ist, kann mit diesem nuklidspezifisch kalibriert werden.

#### 4.2 Cs-134/137 Abtrennung durch Ionenaustausch mit Ammoniummolybdophosphat (AMP)

Die in den Proben vorliegenden Cs-Aktivitätskonzentrationen sind oft sehr hoch verglichen mit denen anderer  $\gamma$ -Nuklide. Deren Bestimmung wird durch den hohen Compton Untergrund erschwert oder verhindert. Eine Abtrennung der Cs-Isotope ist daher unumgänglich. Sie sollte möglichst quantitativ aber auch äußerst selektiv sein, um die Mitabtrennung anderer Nuklide zu vermeiden. Der anorganische Kationenaustauscher AMP erfüllt diese Anforderungen.

##### *Chemikalien und Geräte:*

Ammoniummolybdophosphat (AMP),  
14 M HNO<sub>3</sub>  
10 ml Spritze mit Aufsatzmembranfilter (Porendurchmesser 0,45  $\mu$ m)  
30 ml Polyethylenfläschchen

Gammapektrometer: HpGe-Detektor, Hochspannungsversorgung, Verstärkungselektronik, Vielkanalanalysator

##### *Vorschrift:*

1. In einem 30 ml PE-Fläschchen werden zu 7 ml 14 M HNO<sub>3</sub> 3 g AMP gegeben.
2. Die Suspension wird in die abgeschirmte Box eingeschleust und 10 ml der Cs-haltigen Probe zugegeben.
3. Die Suspension wird durch Schütteln gut durchmischt und über Nacht absetzen gelassen.
4. Die klare überstehende Lösung wird abdekantiert und ausgeschleust.
5. Die Lösung wird mit einer 10 ml Spritze aufgenommen und über einen aufgesetzten Membranfilter (Porengröße: 0,45  $\mu$ m) filtriert.
6. 5 ml des Filtrats werden auf 10 ml verdünnt und mittels  $\gamma$ -Spektrometrie analysiert.

*Auf diese Art können folgende Nuklide quantifiziert werden:  
Am-241, Ce-144, Eu-154/155, Sb-125, Ag-110m, Ru-106*

Aus der Cs-abgetrennten Probe werden aus unterschiedlichen Aliquoten weitere Spalt- und Aktivierungsprodukte durch radiochemische Abtrennung bestimmt.

### 4.3 Sr-90 Abtrennung durch Extraktionschromatographie mit Dicyclohexyl-18-Krone-6

Die radiochemische Abtrennung des Sr-90 erfolgt nach Zusatz einer bekannten Menge an nicht radioaktivem Sr über eine Säule von bis-t-Butyl-cis-Dicyclohexyl-18-Krone-6, welches auf einem inerten Träger immobilisiert ist. Nach Waschen der Säule mit 8 M HNO<sub>3</sub> wird Sr-90 mit 0,05 M HNO<sub>3</sub> eluiert. In einem Aliquot des Eluats kann mittels Flüssigszintillation Sr-90 analysiert werden. Die Messung wird nach ca. 3 Wochen wiederholt, wobei zur Kontrolle in einem zweiten Meßfenster die Aktivität des mittlerweile nachgewachsenen Tochternuklids Y-90 gemessen wurde. In einem zweiten Probenaliquot wird mittels ICP-AES das als interner Standard zugegebene nicht radioaktive Strontium bestimmt. Aus dem Verhältnis der gemessenen Sr-Intensität nach und vor der Trennung läßt sich die chemische Ausbeute für die Trennung berechnen, welche zwischen 73% und 93% liegen sollte. Es ist darauf zu achten, daß nach erfolgter Abtrennung die Säule vor der Wiederverwendung gründlich gewaschen wird. Ansonsten ist mit Verschleppungseffekten zu rechnen. Es ist empfehlenswert, die Säule über Nacht unter 0,05 M HNO<sub>3</sub> aufzubewahren und am nächsten Tag nochmals gründlich zu spülen.

#### *Geräte und Chemikalien:*

Sr-Sorptionsmaterial Sr\*Spec (Fa.Elchrom, Darien, USA)  
0,05 M HNO<sub>3</sub>  
3 M HNO<sub>3</sub>  
8 M HNO<sub>3</sub>  
1000 ppm Sr-Standardlösung  
Sr-90 Standardlösung  
Szintillatorcocktail Ultima-Gold XR (Fa. Packard)

Einwegtrennsäulen  
Polyethylen-Szintillationsvials

Flüssigszintillationsmeßgerät  
ICP-Emissionsspektrometer

#### *Vorschrift:*

1. Ca. 1 g Sr\*Spec werden in 5 ml 3 M HNO<sub>3</sub> aufgeschlämmt und in eine Säule überführt. 1 x mit 5 ml 3 M HNO<sub>3</sub> und 1x mit 2 ml 8 M HNO<sub>3</sub> spülen.
2. 1 ml Probe auf 8 M HNO<sub>3</sub> einstellen, 100 µl 1000 ppm Sr-Std. zugeben, Lösung durchmischen und auf eine 1 ml Sr\*Spec-Säule geben.  
(Falls größere Mengen an Pu in der Probe erwartet werden, muß dieses mit 100 µl Fe(II)sulfamatlösung reduziert werden. Nach Zugabe des Fe(II)sulfamats 15 min warten)

Analog wird mit einer Sr-90 Standardlösung verfahren, deren Aktivitätskonzentration im Bereich der zu analysierenden Proben liegen sollte.

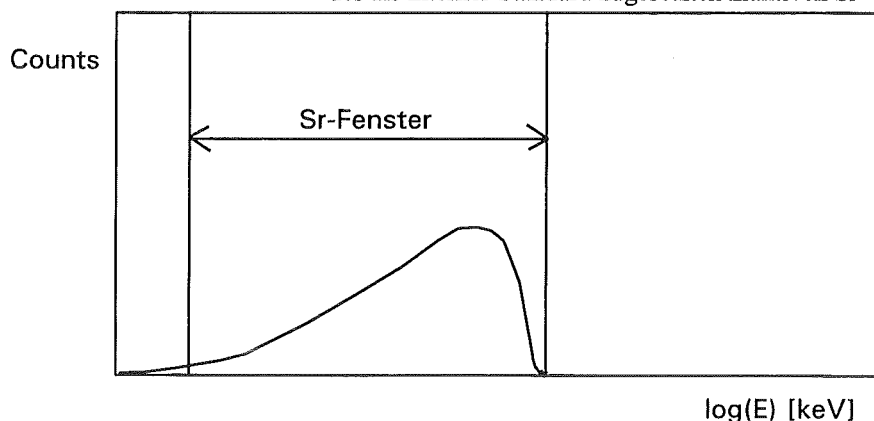
3. Säule mit 9 ml 8 M HNO<sub>3</sub> spülen  
(! nach letztem Spülschritt Zeit nehmen ( $T(1/2)$  Y-90 = 64,1 h))
4. Sr mit 10 ml 0,05 M HNO<sub>3</sub> stripfen
5. Unmittelbar nach der Abtrennung Aliquot (2 ml) in 10 ml Ultima Gold XR Szintillationscocktail überführen und im LSC-Gerät messen.
6. Ein weiteres Probenaliquot wird mittels ICP-AES zur Bestimmung der Trennausbeute analysiert. Zusammen mit einer Probenserie wird eine Referenzlösung gemessen, die 100 µl des Sr-Standards in 10 ml 0,05 M HNO<sub>3</sub> enthält.

Die Fenstereinstellung am LSC-Gerät erfolgt durch Analyse des  $\beta^-$ -Spektrums. Anhand der frisch abgetrennten Sr-90 Standardprobe wird ein Energiefenster für die Sr-Messung gesetzt (s. Abb.32). Nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichts kann ein zweites Fenster für die Y-90 Messung gesetzt werden (Abb.33). Die Zählausbeuten können anhand der Aktivität der eingesetzten Sr-90 Aktivität berechnet werden:

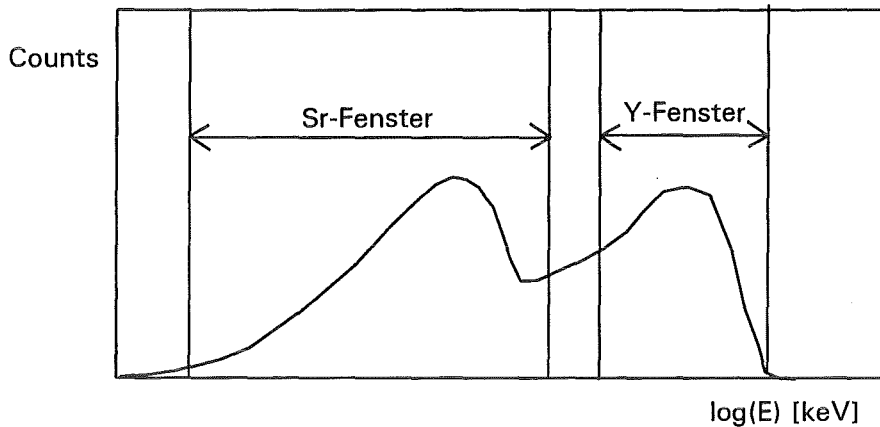
$$\eta_d(\text{Sr}) = R(\text{Sr}) / (A(\text{Sr}) * \eta_{\text{Ch}})$$

$$\eta_d(\text{Y}) = R(\text{Y}) / (A(\text{Sr}) * \eta_{\text{Ch}})$$

- $\eta_d(\text{Sr})$  : Detektorwirkungsgrad für Sr-90 im Sr-Fenster
- $\eta_d(\text{Y})$  : Detektorwirkungsgrad für Y-90 im Y-Fenster
- $R(\text{Sr})$  : Zählrate [cps] des frischabgetrennten Sr-90 im Sr-Fenster
- $R(\text{Y})$  : Zählrate [cps] des Y-90 im Y-Fenster nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts
- $A(\text{Sr})$  : Aktivität [Bq] des Sr-90 in der Standardprobe
- $\eta_{\text{Ch}}$  : Trennungswirkungsgrad bestimmt mittels ICP-AES Messung des als interner Standard zugesetzten inaktiven Sr



**Abb.33**  $\beta$ -Spektrum einer frisch abgetrennten Sr-90- Probe



**Abb.34**  $\beta$ -Spektrum einer Sr-90- Probe nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichts mit Y-90

Die chemische Ausbeute wird bestimmt durch Vergleich der Sr-Konzentration in der Probe mit der Sr-Konzentration in der Referenzlösung durch ICP-AES Messung:

$$\eta_{\text{Ch}} = I_1 / I_2$$

- $\eta_{\text{Ch}}$  : chemische Trennausbeute
- $I_1$  : mit ICP-AES gemessene Sr-intensität in der Probe nach erfolgter Trennung
- $I_2$  : mit ICP-AES gemessene Sr-intensität in der Referenzlösung

Nach 5 Halbwertszeiten des Sr-90-Tochternuklides Y-90 ( $t_{1/2}=64$  h) wird die Probe nochmals mittels LSC gemessen. Die Probe befindet sich nun im radiochemischen Gleichgewicht. Die Aktivität des Y-90 kann aus der Impulsrate im zweiten Meßfenster bei bekanntem Wirkungsgrad berechnet werden. Diese zweite Messung dient als Kontrollmessung, da Y-90 nur aus dem in der Probe befindlichen Sr-90 entstehen kann und nicht durch evtl. mitextrahierte  $\beta$ -Emitter verfälscht wird.

#### 4.4 Tc-99 Abtrennung durch Flüssig-flüssigextraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid (TPA)

Die Extraktion von Tc-99 erfolgte mit TPA, wobei der sich bildende Ionenpaarkomplex in  $\text{CHCl}_3$  extrahiert wurde. Die Methode erwies sich jedoch nicht selektiv genug gegenüber Ru und Pu-Isotopen, welche ebenfalls mitextrahiert wurden. Aus diesem Grund war es notwendig die organische Phase vor der LSC-Messung  $\gamma$ -spektrometrisch auf mitextrahierte Nuklide hin zu untersuchen und falls vorhanden, diese durch Waschen mit HCl/HF abzutrennen. Verbleibende auch durch langes Waschen nicht zu entfernende Ru-kontamination läßt sich durch Subtraktion eines Ru-106/Rh-106- $\beta$ -Spektrums vom Probenspektrum rechnerisch eliminieren.

##### *Geräte und Chemikalien:*

0,1 M Tetraphenylarsoniumchlorid in  $\text{CHCl}_3$

0,1 M HCl/HF

Szintillatorcocktail Ultima-Gold XR

Polyethylen Extraktionsröhrchen

Schüttelmaschine

Flüssigszintillationsmeßgerät mit Spektrenauswertesoftware

##### *Vorschrift:*

1. 1 ml Probe auf 0,5 M  $\text{HNO}_3$  einstellen und mit 2 ml einer 0,1 M Tetraphenylarsoniumchlorid (TPA)-Lösung in  $\text{CHCl}_3$  versetzen
2. Beide Phasen werden ca. 15 min gut durchmischt.
3. Die organische Phase wird abgetrennt und  $\gamma$ -spektrometrisch auf Kontamination untersucht. Falls Kontaminationen nachzuweisen sind, wird gegebenenfalls mehrmals mit 1 ml 0,1 M HCl/HF gewaschen.
4. 1 ml der gewaschenen organischen Phase mit 5 ml Ultima Gold XR mischen
5. Messen des Extrakts im LSC-Geräts
6. Bei sichtbarer Mitextraktion von Ru-106/Rh-106 müssen anhand von Standardlösungen die reinen Spektren aufgenommen werden (Abb. 35) und analog der Sr-Messung für Ru-106/Rh-106 und Tc-99 zwei Fenster gesetzt werden. Für beide Fenster müssen folgende Wirkungsgrade berechnet werden:
  - für Tc-99 Messung im Tc-Fenster ( $\eta_{\text{Tc}}$ )
  - für Ru-106/Rh-106 im Ru/Rh-Fenster ( $\eta_{\text{Ru}}$ ) sowie im Tc-Fenster ( $\eta_{\text{Ru(Tc)}}$ )

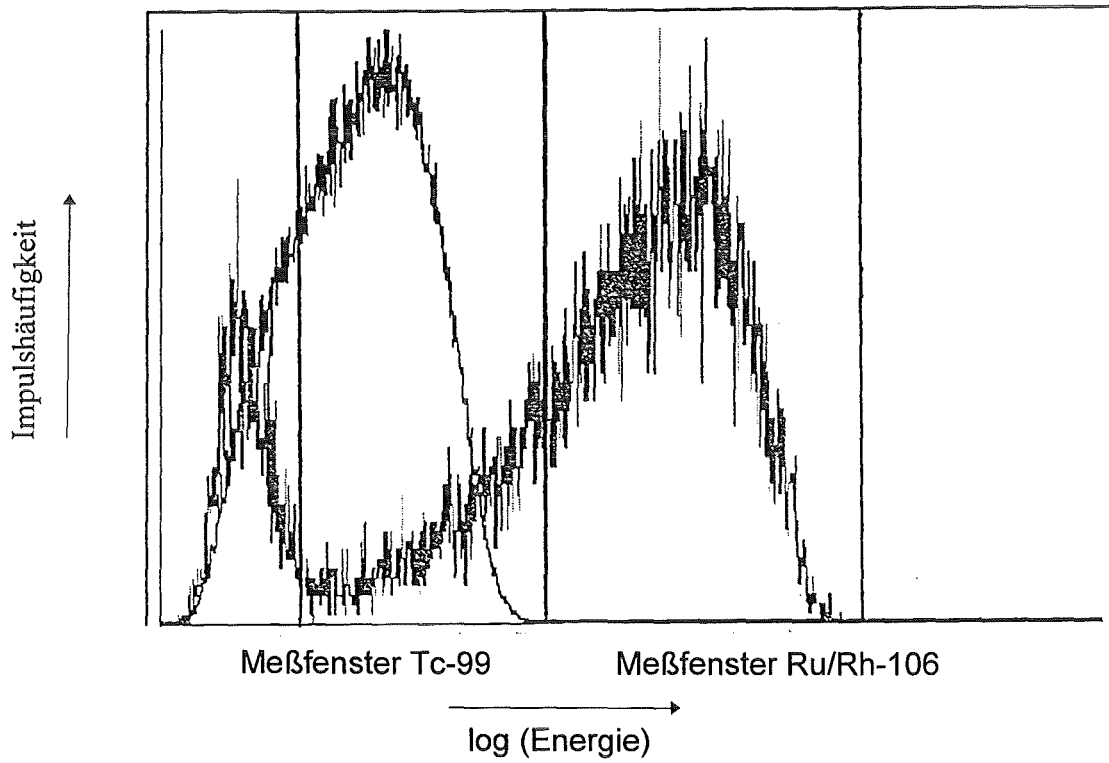


Die Berechnung der Tc-Aktivität ( $A_{Tc}$ ) erfolgt nach folgender Gleichung:

$$A_{Tc} [\text{Bq}] = R_{Tc} / \eta_{Tc} - \eta_{Ru}(Tc) * R_{Ru} / \eta_{Ru}$$

$R_{Tc}$  = Zählrate im Tc-Fenster in [cps]

$R_{Ru}$  = Zählrate im Ru/Rh-Fenster in [cps]



**Abb. 35** Überinandergelegte Spektren einer mit TPA/ $\text{CHCl}_3$  extrahierten Ru-106/Rh-106-Lösung sowie einer  $\text{TcO}_4^-$ -Lösung

#### 4.5 I-129 Abtrennung durch Flüssig-flüssigextraktion mit Toluol

I-129 wird aus der Probelösung nach Reduktion und Oxidation zu elementarem I<sub>2</sub> und anschließender Extraktion in Toluol abgetrennt. Die Extraktionsausbeute wird über einen vorher zugegebenen I-127 Träger mittels ionenselektiver Elektrode bestimmt. Je nach zu erwartender I-129 Aktivitätskonzentration kann die Detektion mittels hochauflösender  $\gamma$ -Spektrometrie (NWG: 0,056 Bq/ml; Meßzeit 50000 s) oder LSC (NWG: 0,013 Bq/ml; Meßzeit 14400 s) erfolgen.

##### *Geräte und Chemikalien:*

1 g/l NaI-Standardlösung  
2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
2 M NaNO<sub>2</sub> (138 g/l)  
2 M NaHSO<sub>3</sub>

Toluol  
Szintillatorcocktail Ultima-Gold XR (Fa. Packard)

Polyethylen Extraktionsröhrchen  
Schüttelmaschine  
Flüssigszintillationsmeßgerät mit Spektrenauswertesoftware  
 $\gamma$ -Spektrometer mit hoher Auflösung im niederenergetischen Spektrenbereich  
Iodselektive Elektrode, Meßelektronik

##### *Vorschrift:*

1. Zu 2 ml Probe 0,1 ml einer 1 g/l NaI Lsg. zugeben;
2. Zugabe von 0,3 ml einer 2 M NaHSO<sub>3</sub>-Lösung und 15 min schütteln;
3. Ansäuern mit 0,35 ml 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und ca. 5 min Rühren oder Schütteln;
4. Zugabe von 2 ml Toluol sowie von 1 ml einer 2 M NaNO<sub>2</sub>-Lösung; Schütteln oder Rühren;
5. Nach vollständiger Phasentrennung 1,5 ml der organischen Phase entnehmen;
6. Rückextraktion des I<sub>2</sub> mit 0,3 ml einer 2 M NaHSO<sub>3</sub>-Lösung und 2 ml 2 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5-10 min Schütteln;
7. Wässrige Phase entnehmen und  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmen ( $E_x = 29,46 \text{ keV} / I = 0,19$ ;  $E_x = 29,78 \text{ keV} / I = 0,36$ ;  $E_x = 33,60 \text{ keV} / I = 0,10$ ;  $E_\gamma = 39,58 \text{ keV} / I = 0,075$ )
8. Nach 1:10 Verdünnung mit H<sub>2</sub>O dest wird die I<sup>-</sup>-Konzentration mittels ISE bestimmt; Die Quantifizierung erfolgt mittels Standardaddition
9. Aliquot (2 ml) überführen in UltimaGold XR-Szint.-Cocktail (5 ml) und LSC Spektrum aufnehmen ( $E_{\text{max}} = 19,5 \text{ keV}$ )

#### 4.6 Np-237/239 Abtrennung durch Flüssig-flüssigextraktion mit Thenoyl-trifluoraceton (TTA)

Die Bestimmung der Aktinoiden Np und Pu in salinen Lösungen mittels Alphaspektrometrie nach Eindampfen der Probelösung gelingt nicht wegen der großen Selbstabsorption der entstehenden Salzsicht. Nach Einstellen der entsprechenden Oxidationsstufe können beide Elemente mit hoher Ausbeute mit Thenoyltrifluoraceton (TTA) in Xylol gelöst extrahiert werden. Nach Reextraktion in HNO<sub>3</sub>-Lösung werden die Np- bzw. Pu-haltigen Lösungen auf einem Edelmetalltarget eingedampft und alphaspektrometrisch analysiert. Eine Abtrennung des Np von in den untersuchten Proben in großem Aktivitätsüberschuß vorliegendem Pu gelingt durch selektive Einstellung der Oxidationsstufe. Die Reduktion des Np in die Oxidationsstufe IV erfolgt durch Reaktion mit Fe(II)sulfamat. Np(IV) ist durch TTA extrahierbar, während Pu als dreiwertiges Kation in der wässrigen Phase verbleibt.

##### *Geräte und Chemikalien:*

1 M Fe(II)-sulfamat-Lösung  
2,5 M Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung  
1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung  
0,5 M TTA-Lösung (in Xylol)  
1 M HNO<sub>3</sub>  
8 M HNO<sub>3</sub>

Polyethylen Extraktionsröhrchen  
Schüttelmaschine (Vibro-fix)  
Edelmetalltargets  
Alphaspektrometer  
Gammaskpektrometer

##### *Vorschrift:*

- 1) 1 ml Probe mit maximal 1mg Np in einem Extraktionsröhrchen auf die Säurekonzentration von 1 M HNO<sub>3</sub> einstellen.
- 2) Reduzieren mit 100 µl 1 M Fe(II)-sulfamat-Lösung und 200 µl 2,5 M Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung; 10 min warten.
- 3) Bei Anwesenheit von Fluorid 100 µl 1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung zugeben.
- 4) Zugabe von 2 ml 0,5 M TTA-Lösung und 15 min auf der Schüttelmaschine extrahieren.
- 5) Untere, wässrige Phase quantitativ abtrennen und verwerfen.
- 6) Mit 2 ml 1 M HNO<sub>3</sub>, 100 µl 1 M Fe(II)-sulfamat-Lösung und 200 µl Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung die TTA-Phase 5 min waschen.

- 7) Np-239 wird in der organischen Phase mittels  $\gamma$ -Spektrometrie bestimmt ( $E_\gamma = 29,38 \text{ keV} / I = 0,098$ ;  $E_\gamma = 86,49 \text{ keV} / I = 0,131$ ).
- 8) 1,5 ml der TTA-Phase in ein frisches Extraktionsröhrchen pipettieren, 1,5 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  zugeben und 5 min unter intensivem Schütteln das Np reextrahieren.
- 9) 1 ml der wässrigen Striplösung auf einem Edelmetalltarget eindampfen.
- 10) Target glühen und im Alphaspektrometer Np-237 ( $E=4,778 \text{ MeV} / I=0,47$ ;  $E=4,771 / I = 0,25$ ) bestimmen.

#### 4.7 Pu-238/239/240/241 Abtrennung durch Flüssig-flüssigextraktion mit Thenoyl-trifluoraceton (TTA)

Im Falle der Pu-Extraktion mit TTA erfolgt ebenfalls eine Reduktion mit Fe(II)sulfamat zur dreiwertigen Spezies danach durch Zugabe von  $\text{NaNO}_2$  die Oxidation zu Pu(IV). Auf diese Weise erfolgt die selektive Pu-extraktion; Np liegt unter diesen Bedingungen als nichtextrahierbares  $\text{NpO}_2^+$  vor. Die Pu-Quantifizierung erfolgt durch Zusatz des internen Isotopen Standards Pu-236.

##### *Geräte und Chemikalien:*

0,1 M Fe(II)-sulfamat-Lösung  
2,5 M Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung  
2,5 M  $\text{NaNO}_2$ -Lösung  
0,5 M TTA-Lösung (in Xylol)  
8 M  $\text{HNO}_3$   
Pu-236 Standardlösung (ca. 10 Bq/ml)  
Ultima Gold XR-Szintillationscocktail

Polyethylen Extraktionsröhrchen  
Schüttelmaschine (Vibro-fix)  
Edelstahltargets  
Alphaspektrometer  
LSC-Meßgerät

##### *Vorschrift:*

- 1) 1 ml Probe mit maximal 1 mg Pu in einem Extraktionsröhrchen auf die Säurekonzentration von 1 M  $\text{HNO}_3$  einstellen. Entsprechende Menge an Pu-236 Tracer zugeben.
- 2) Reduzieren mit 50  $\mu\text{l}$  2,5 M Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung und 100  $\mu\text{l}$  1 M Eisen(II)-sulfamat-Lösung.
- 3) Nach 10 min Wartezeit wird Pu reoxidiert mit 200  $\mu\text{l}$  2,5 M  $\text{NaNO}_2$ -Lösung.
- 4) 2 ml 0,5 M TTA-Lösung zugeben und 15 min auf der Schüttelmaschine extrahieren.
- 5) 1 ml der TTA-Phase in ein frisches Extraktionsröhrchen pipettieren, 1 ml 8M  $\text{HNO}_3$  zugeben und 5 min auf der Schüttelmaschine reextrahieren.
- 6) 0,1 ml Aliquot des Reextrakts zu 5 ml Ultima Gold-XR Szintillationscocktail geben und mittels LSC Pu-241 anhand der niederenergetischen  $\beta$ -Strahlung ( $E_{\text{max}} = 18 \text{ keV}$ ) bestimmen. Gleichzeitig wird in einem 2. Meßfenster die  $\alpha$ -Emission des Probenaliquots bestimmt und mit der alphaspektrometrischen Bestimmung verglichen.

- 7) 0,5 ml der wässrigen Striplösung auf einem Edelmetalltarget eindampfen.
- 8) Target glühen und im Alphaspektrometer Pu-238 und Pu-239/240 bestimmen.

| Nuklid | Energie [MeV] | Übergangswahrscheinlichkeit I |
|--------|---------------|-------------------------------|
| Pu-236 | 5,768         | 0,681                         |
|        | 5,721         | 0,317                         |
| Pu-238 | 5,499         | 0,7104                        |
|        | 5,456         | 0,2884                        |
| Pu-239 | 5,157         | 0,731                         |
|        | 5,144         | 0,150                         |
|        | 5,106         | 0,118                         |
| Pu240  | 5,168         | 0,729                         |
|        | 5,124         | 0,270                         |

#### 4.8 Am-241, Cm-242/244 Abtrennung durch Extraktionschromatographie mit Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphinoxid (CMPO)

Alle Aktinoiden in den Ox.stufen III, IV und VI können aus der Probenlösung durch Extraktionschromatographie mit einem Gemisch aus dem organischen bifunktionellen Extraktionsmittel n-octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphinoxid (CMPO) und Tri-n-butylphosphat (TBP) immobilisiert auf einem inerten Trägerharz abgetrennt werden. Das Sorbens wird gebrauchsfertig von der Fa. Elchrom (Darien, USA) bezogen. Mit 4 M HCl lassen sich die dreiwertigen Aktinoidenisotope Am-241 und Cm-242/244 selektiv eluiert. Mit 0,5 M Oxalsäure erfolgt die Desorption der restlichen Aktinoiden.

##### *Geräte und Chemikalien:*

Aktinoidensorptionsmaterial TRU\*Spec (Fa.Elchrom, Darien, USA)

2 M HNO<sub>3</sub>

4 M HCl

7 M HNO<sub>3</sub>

2,5 M NaNO<sub>2</sub>-Lösung (frisch ansetzen)

1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Lösung

Einwegtrennsäulen

Edelstahltargets

Becherglas

Alphaspektrometer

Gammaspektrometer

##### *Vorschrift:*

1. Zu 1 ml Probe 100 µl 1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sowie 200 µl NaNO<sub>2</sub>-Lösung zugeben;  
Auf 2 M HNO<sub>3</sub> einstellen
2. 15-30 min reagieren lassen, um Pu quantitativ zu Pu(IV) zu oxidieren
3. Ca. 1 g TRU\*Spec in 5 ml 2 M HNO<sub>3</sub> aufschlänmen und in die Trennsäule geben.  
Säule einmal mit 5 ml 2 M HNO<sub>3</sub> spülen.
4. Probenlösung quantitativ auf die Trennsäule aufgeben
5. Waschen mit 6 ml 2 M HNO<sub>3</sub>
6. Elution des Am und Cm mit 10 ml 4 M HCl
7. γ-spektrometrische Bestimmung des Am-241 (E<sub>γ</sub> = 59,5 keV / I = 0,363)
8. Eindampfen der Lösung im 50 ml Becherglas und mehrfaches Abrauchen mit HNO<sub>3</sub>

9. Nach dem letzten Abbrauchsritt wird der Rückstand in 0,5 ml 7 M HNO<sub>3</sub> unter Erwärmen gelöst und auf ein Edelmetalltarget überführt. Das Becherglas wird mehrmals mit ca. 1 ml 7 M HNO<sub>3</sub> gespült und die Lösung auf das Target gebracht.
10. Nach Eindampfen der Lösung und Glühen des Targets können Am-241 sowie die Cm-Isotope alphaspektrometrisch bestimmt werden.

Die alphaspektrometrische Bestimmung des Am-241 mit den  $\alpha$ -Energien 5,49 und 5,44 MeV wird durch Anteile von evtl. miteluiertem Pu-238 verfälscht (Tab.1).

| Isotop | Energie [MeV]  |
|--------|----------------|
| Cm 242 | 6,11 / 6,07    |
| Cm 244 | 5,81 / 5,76    |
| Cm 243 | 5,79 / 5,74    |
|        |                |
| Am 241 | 5,49 / 5,44    |
| Am 242 | 5,21           |
| Am 243 | 5,28 / 5,23    |
|        |                |
| Pu-238 | 5,50/5,46      |
| Pu-239 | 5,16/5,14/5,11 |
| Pu-240 | 5,17/5,12      |

**Tab. 2**       $\alpha$ -Energien der Cm, Am und Pu-Isotope



#### 4.8 Uran-Abtrennung durch Extraktionschromatographie mit Diamylamylphosphonat

Uran wird aus der Probelösung durch Extraktionschromatographie mit Diamylamylphosphonat abgetrennt und nach Elution entweder mit der Laserfluoreszenzspektrometrie oder der ICP-MS nachgewiesen. Die Elution erfolgt für die Laserfluoreszenz mit einem Phosphat/Pyrophosphatpuffer, der gleichzeitig als Fluoreszenzverstärker dient, bei Messung mittels ICP-MS mit 0,5 M Oxalsäure. Vorteile besitzt die Bestimmung durch ICP-MS wegen der geringeren Anfälligkeit der Meßmethode, höheren Präzision sowie den Möglichkeiten, die Isotopenverdünnungsanalyse anzuwenden und so Verluste bei der Trennung zu kompensieren und Isotopenverhältnisse zu bestimmen.

##### *Geräte und Chemikalien:*

Uransorptionsmaterial U/TEVA \*Spec (Fa.Elchrom, Darien, USA)

3 M HNO<sub>3</sub>

0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/0,01 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

0,5 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Uranstandardlösung (1 ppm, 0,5 ppm)

U-233 Standardlösung

Einwegtrennsäulen

Laserfluoreszenzspektrometer (Scintrex, UA-3)

ICP-MS (Perkin-Elmer Elan 5000)

##### *Vorschrift:*

##### **Trennung und Messung mittels Laserfluoreszenz**

1. Ca. 1g U/TEVA-Säulenmaterial in 3 M HNO<sub>3</sub> aufschlänmen und in Trennsäule überführen.
2. Säule zunächst mit 5 ml 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/0,01 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> uranfrei waschen. Danach spülen mit 5 ml 3 M HNO<sub>3</sub>
3. 1 ml Probe (3 M HNO<sub>3</sub>) auf die Säule geben
4. Spülen mit 5 ml 3 M HNO<sub>3</sub> und anschließend mit 2 ml H<sub>2</sub>O
5. Elution mit 5 ml 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/0,01 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
6. Überführung des Ureluats in die Meßküvette und Messung der Laserfluoreszenz. Die Quantifizierung erfolgt durch dreimalige Standardaddition.

### Trennung und Messung mittels ICP-MS

1. Ca. 1g U/TEVA-Säulenmaterial in 3 M HNO<sub>3</sub> aufschlämmen und in Trennsäule überführen.
2. Trennsäule mit 5 ml 0,5 M Oxalsäurelösung und anschließend mit 5 ml 3 M HNO<sub>3</sub> spülen
3. 1 ml Probe auf 3 M HNO<sub>3</sub> einstellen und U-233 als internen Standard zusetzen (Rückwiegen !). Die Probe wird im Eppendorfgemäß kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen.
4. Danach wird die Probe auf die Säule gegeben.
5. Spülen mit 5 ml 3 M HNO<sub>3</sub> und mit 2 ml H<sub>2</sub>O
7. Eluieren mit 5 ml 0,5 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg.
8. Die uranhaltige Oxalsäurefraktion wird mittels Isotopenverdünnungs-ICP-MS analysiert.

## 5. Literatur

- 1 W.Lutze, K.D.Closs, G.Tittel, P.Brennecke, W.Kunz, ATW, Atomwirtschaft, Atom-  
technik, 39, (1994), 123
- 2 J.I.Kim, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 294, (1993), 3
- 3 W.Lutze, B.Grambow, Radiochim.Acta, 58/59, (1992), 3
- 4 B.Grambow, A.Loida, P.Dressler, H.Geckeis, P.Diaz, J.Gago, I.Casas, J. de Pablo,  
J.Giménes, M.E. Torrero, Long-term safety of radioactive waste disposal: Reaction of  
High Burnup Spent Fuel and UO<sub>2</sub> in Saline Brines at Room Temperature, Kern-  
forschungszentrum Karlsruhe (1994), KfK 5377
- 5 G.F.Knoll, Radiation Detection and Measurement, 2nd ed., John Wiley & Sons, New  
York (1989)
- 6 L.A.Currie, Anal.Chem., 40, (1968), 586
- 7 A.Dyer, Liquid Scintillation Counting Practice, Heyden Verlag, München (1980)
- 8 R.R.Ross, J.R.Noyce, M.M.Lardy, Radioact. Radiochem. 4, (1993), 24
- 9 J.I.Garcia Alonso, J.-F. Babelot, J.P.Glatz, O.Cromboom, L.Koch, Radiochim.Acta,  
62, (1993), 71
- 10 J.S.Grain, B.L.Mikesell, Appl.Spectros., 46, (1992), 1489
- 11 J.S.Grain, D.L.Gallimore, Appl.Spectros., 46, (1992), 547
- 12 R.J.Cox, C.J.Pickford, M.Thompson, J.Anal.At.Spectrom. 7, (1992), 635
- 13 H.Wimmer, J.I.Kim, Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation  
von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen, RCM 00992, Institut  
für Radiochemie, TU München (1992)
- 14 J.de Pablo, L.Duro, J.Gimenez, J.Havel, M.E.Torrero, I.Casas, Anal.Chim.Acta, 264,  
(1992), 115
- 15 K.Debertin, R.G.Helmer, Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductor  
Detectors, North-Holland, Amsterdam (1988)
- 16 B.Grambow, R.S.Forsyth, L.O.Werme, J.Bruno, Nucl.Technol., 92, (1990), 204
- 17 T.Kimura, K.Iwashima, T.Ishimori, H.Hamaguchi, Chem.Lett., 1977, 563
- 18 E.P.Horwitz, M.L.Dietz, D.E.Fisher, Anal.Chem., 63, (1991), 522
- 19 E.P.Horwitz, Application Bulletin, Elchrom Industries Inc. (1992)
- 20 Q.Chen, H.Dahlgaard, H.J.M.Hansen, A.Aarkrog, Anal.Chim.Acta 228, (1990), 163
- 21 E.Holm, J.Rioseco, M.Garcia-Leon, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res. 223, (1984), 204
- 22 N.Trautmann, N.Kaffrell, H.W.Behrlich, H.Folger, G.Herrmann, D.Hübscher,  
H.Ahrens, Radiochim.Acta, 18, (1972), 86
- 23 R.N.Singh, A.Krüger, K.H.Lieser, Radiochim.Acta, 26, (1979), 197
- 24 N.Momoshima, M.Sayad, Y.Takashima, Radiochim.Acta, 63, (1993), 73
- 25 B.Kanellakopoulos, Analytische Chemie des Technetiums I: Bestimmung  
von siebenwertigem Technetium, KfK 3679, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1984)
- 26 M.G.Jalhom, J.Radioanal.Nucl.Chem.Letters, 104, (1986), 131
- 27 H.J.Luxenburger, H.Schüttelkopf, B.Bohn, KfK 3784, Kernforschungszentrum  
Karlsruhe (1984)
- 28 J.H.Kaye, J.A.Merrill, R.R.Kinnison, M.S.Rapids, N.E.Ballou, Anal.Chem. 54,  
(1982), 1158
- 29 N.Matsuoka, T.Umata, M.Okumara, N.Shirashi, N.Momoshima, Y.Takashima,  
J.Radioanal.Nucl.Chem. 140, (1990), 57

- 30 F.Houdek, I.Obrusnik, K.Svoboda, *Radiochem.Radioanal.Letters*, **39**, (1979), 343  
31 N.Ikeda, R.Seki, M.Kamemoto, M.Otsuji, *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, **131**, (1989), 65  
32 K.Tagami, S.Uchida, *Radiochim.Acta*, **63**, (1993), 69  
33 U.Jegle, *Modelluntersuchungen zur Spurenanalyse von Iod, Uran und Technetium  
in NaCl-gesättigten Auslauglösungen von endgelagertem radioaktivem Abfall,  
KfK 4521, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1989)*  
34 *Meßanleitungen Umweltradioaktivität, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1992)*  
35 W.Eckhard, G.Herrmann, H.-D.Schüssler, *Z.Anal.Chem.*, **226**, (1967), 71  
36 N.Boukis, E.Henrich, *Radiochim.Acta*, **54**, (1991), 103  
37 G.H.Morrison, H.Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley,  
New York (1957)*  
38 A.M.Poskanzer, B.M.Foreman, *J.Inorg.Chem.*, **16**, (1961), 323  
39 G.H.Morrison, H.Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New  
York (1957)*  
40 W.W.Schultz, E.P.Horwitz, *Sep.Sci.Techn.*, **23**, (1988), 1191  
41 E.P.Horwitz, M.L.Dietz, *Anal.Chim.Acta*, **238**, (1990), 263  
42 K.Naito, *Studies on the Solvent Extraction of Actinide Elements by Organophos-  
phorus Compounds, Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI-1132 (1967)*  
43 W.J.Ross, J.C.White, *ORNL-2627 (1958)*  
44 G.R.Choppin, in *Proc.Int.Symp. on Actinide/Lanthanide Separations,*  
eds. G.R.Choppin, J.D.Navratil, W.W.Schultz, World Scientific (1984), 176  
45 E.P.Horwitz, M.L.Dietz, D.M.Nelson, J.J.La Rosa, W.D.Fairman, *Anal.Chem.Acta,*  
**238**, (1990), 263  
46 R.M.Diamond, J.R.K. Street, G.T.Seaborg, *J.Am.Chem.Soc.* **76**, (1954), 1461