



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH**  
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG  
**Institut für Reaktorbauelemente**

**Apparaturen und Löseverfahren zur  
Spaltgasfreisetzung aus Kernbrennstoffen**

von

Siegfried Kiessling und Markus Stoepler

**Jül - 627 - RB**  
**Dezember 1969**

Als Manuskript gedruckt



**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 627**  
Institut für Reaktorbauelemente Jül - 627 - RB

Dok.: Fission Gases - Release  
Reactor Fuels - Dissolution  
Equipment and Procedures - Fuel Element Dissolution

DK: 539.16.043  
621.039.54 : 622.775  
621.039.59

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

# **Apparaturen und Löseverfahren zur Spaltgasfreisetzung aus Kernbrennstoffen**

von

Siegfried Kiessling und Markus Stoepler

## Inhaltsübersicht

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Die Löseapparaturen</u>	5
2.1 Apparatur für Proben bis 2 g	5
2.2 Apparatur für Proben bis 0.5 g	8
3. <u>Betrieb der Löseapparaturen</u>	10
3.1 Vorbereitung, Einführen der Probe	10
3.2 Lösevorgang	10
3.3 Entfernung des Filters, Dekontamination	11
4. <u>Löseverfahren</u>	13
4.1 Brauchbarkeit verschiedener Säuren und Säuregemische	13
4.2 Versuchsergebnisse	14
5. <u>Ergänzende Bemerkungen</u>	17
5.1 Gaschromatographische Kontrollanalysen	17
5.2 Einsatz- und Modifikationsmöglichkeiten	18
6. <u>Zusammenfassung</u>	20
7. <u>Literaturübersicht</u>	21

(Apparatus and Dissolution Methods for the Release of Fission Gases from irradiated Nuclear Fuels)

### SUMMARY

Two versions of a remote handling quartz - or duran - apparatus for the dissolution of irradiated nuclear fuel samples consisting of  $UO_2$ -pellets and coated particles are described. With the aid of especially purified helium the released fission gases are transported to and adsorbed at a cooled filter. Afterwards follows determination by  $\bar{O}$ -spectrometric or mass spectrometric measurements. Some acid mixtures for dissolution of the described materials are compared and the results are discussed.

### 1. Einleitung

Im Rahmen eines Programms für Nachbestrahlungsuntersuchungen bei Loop-Experimenten mußten Anordnungen und Verfahren zur Freisetzung von Spaltgasen aus nach der Bestrahlung ausgeheizten und aus unbehandelten Vergleichsproben entwickelt werden. Es sollten Teile von  $UO_2$ -Pellets und eventuell auch pyrokohlenstoffbeschichtete Kernbrennstoffpartikeln (sog. "coated particles") in einer Apparatur, die sich in einer mit Fernbedienungseinrichtungen ausgerüsteten Bleizelle befand, gelöst und auf diese Weise die Spaltedelgase in Freiheit gesetzt werden.

Die für diese Aufgabe entwickelten und unten im Detail beschriebenen Versionen dieser Apparatur bestehen aus zwei, leicht voneinander trennbaren Teilen, dem Löseteil aus Quarz- oder Duran-50 und dem mit einem Kugelschliff dicht angeschlossenen Adsorptionsfilter für die Spaltedelgase, das mit granuliertem Molekularsieb (X5) gefüllt ist.

Für Spaltproduktproben mit kurzer Abklingzeit ist eine gammaspektrometrische Messung mit einem (Bohrloch) NaJ (Tl)- oder einem Ge (Li)-Detektor (1) vorteilhaft. Nach längeren Abklingzeiten sind jedoch - außer Kr-85 - keine  $\beta$ -aktiven Spaltgasnuklide mehr vorhanden und eine massenspektrometrische Bestimmung vorzuziehen. (2)

Da aus Spaltprodukten noch zusätzlich stabile Krypton- und Xenonisotope entstehen, ist der bei bestrahlten Proben anfallende Gesamt-Krypton- und Xenonanteil recht beträchtlich, was die Probenverarbeitung sehr erleichtert.

Für eine Reihe von Untersuchungen mit Kernbrennstoffen sind in letzter Zeit unter anderem auch von CHENEBAULT et al (3) sowie von KOCH (4) Spaltgase als Indikatoren herangezogen worden; dies deutet darauf hin, daß solche Verfahren von zunehmender Bedeutung bei der Untersuchung von Brennelementen geworden sind, vor allem, wenn man mit einem Massenspektrometer messen kann.

Eine Übersicht über die für die genannten Methoden in Betracht kommenden Krypton- und Xenonisotope, ihre Spaltausbeuten sowie die zusätzlich entstehenden stabilen Isotope - soweit sie in den Proben in nachweisbaren Mengen zu erwarten sind - ist in Tabelle 1 (S. 3) gegeben, deren Daten anhand der 3. Auflage der Nuklidkarte (5) und der 6. Auflage der "Table of Isotopes" (6) überprüft und falls notwendig, ergänzt wurden.

Tabelle 2 (S. 4) bringt einen Überblick über die Isotopenverhältnisse beim natürlichen Isotopengemisch des Kryptons und Xenons zum unmittelbaren Vergleich mit Tabelle 1.

Tabelle 1Übersicht über bei der Kernspaltung entstehende radioaktive und stabile Krypton- und Xenonisotope

## I. Radioaktive Isotope mit Halbwertszeiten über 1 Stunde

Nuklid	T 1/2	wichtigste Linien und Intensitäten MeV	Spaltausb.(kum.)
Kr-83m	1.9 h	0.009 (9 %)	0.548
Kr-85	10.76a	0.514 (0.41%)	
Kr-85m	4.4 h	0.150(74%); 0.305 (13%)	1.31
Kr-87	76 m	0.403(84%); 2.57 (35%); 0,85 (16%)	2.50
Xe-131m	11.8 d	0.164 (2%)	2.93
Xe-133	5.65d	Cs-Rö:0.081 (37%)	
Xe-133m	2.2 d	0.233 (14%)	6.62
Xe-135	9.15 h	0.250 (91%); 0.61 (3%)	6.45

II. Stabile Isotope als Endglieder vom  $\beta$ -Zerfall radioaktiver Nuklide

Kr-83	0.548
Kr-84	1.01
Kr-86	2.04
Xe-131	2.93 (s.o.)
Xe-132	4.38
Xe-134	8.06
Xe-136 <sup>x)</sup>	6.47

---

<sup>x)</sup> Xe-136 entsteht zusätzlich noch aus Xe-135 (siehe unter I. durch Neutroneneinfang ( $\sigma_{\text{Xe-135}} = 3.6 \times 10^6$ ))

Tabelle 2

Isotopenverhältnis bei natürlichem Krypton und Xenon  
(nach Nuklidkarte, 3. Aufl. 1968 (5)).

I. KRYPTON

<u>Massenzahl</u>	<u>Anteil (%)</u>
78	0.354
80	2.27
82	11.56
<u>83</u>	11.55
<u>84</u>	56.90
<u>86</u>	17.37

II. XENON

124	0.096
126	0.090
128	1.919
129	26.44
130	4.08
<u>131</u>	21.18
<u>132</u>	26.89
<u>134</u>	10.44
<u>136</u>	8.87

## 2. Die Löseapparaturen

### 2.1 Apparatur für Proben bis 2 Gramm

Nach einer Reihe von Vorversuchen - zunächst mit einer in Anlehnung an die von SORANTIN et al (7) entwickelten Löseanordnung, die aber in der Bleizelle zu viel Raum in Anspruch genommen hätte - entstand für größere Probenmengen die in Abbildung 1 skizzierte Anordnung für die Auflösung von Kernbrennstoffproben bis etwa 2 Gramm Gesamtgewicht mit angeschlossenem Molekularsiebfilter. Diese Apparatur ist sehr kompakt und benötigt eine Grundfläche von 20 cm x 50 cm bei einer Gesamthöhe von 80 cm.

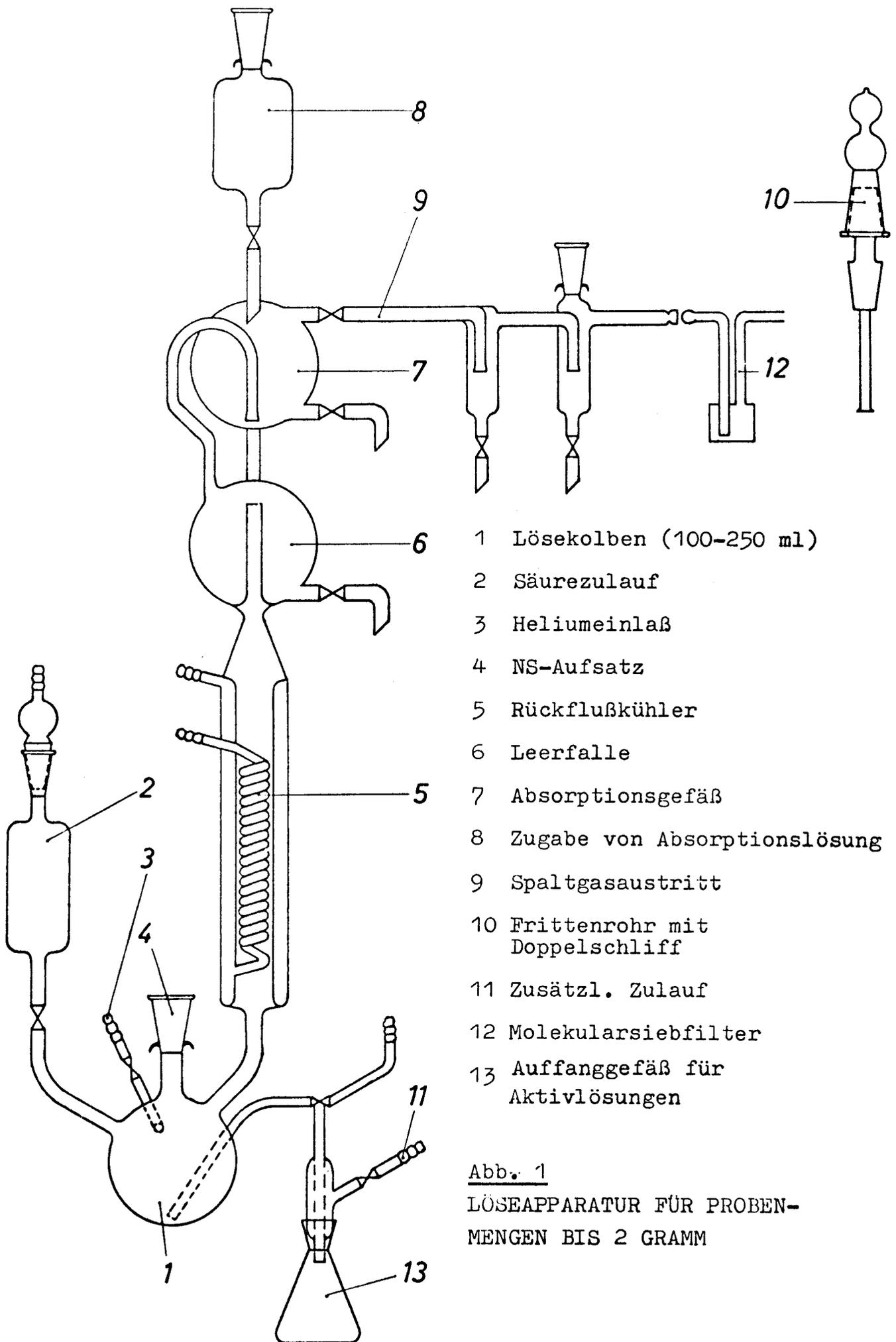
Im folgenden sei der Aufbau erläutert:

1 ist ein Rundkolben aus Duran oder Quarz, an den verschiedene Bauteile angeschmolzen sind. Er dient zum Lösen der Proben und ist mit einem Säurezulaufgefäß 2, das von außen unter leichten Heliumüberdruck gesetzt werden kann, versehen. Bei 3 strömt Helium in den Kolben, um das entstehende Spaltgasgemisch durch die gesamte Apparatur zu transportieren. Bei den meisten Versuchen war das Einlaßrohr so angeordnet, daß es in die Flüssigkeit eintauchte. Auf den Normschliffstutzen 4 können verschiedene Aufsätze zur Zugabe der Proben aufgesetzt werden. Bei Verwendung eines Einwurfteils wie von SORANTIN beschrieben, ist es vorteilhaft, den Kolben mit etwas Quarzwolle gegen Beschädigung zu schützen, wenn man die Probe einwirft. Wir verwendeten meist für unsere Versuche Duran- oder Quarzrohre mit sog. "Frittenschuh" wie bereits an anderer Stelle (8) beschrieben, die sich in allen Fällen recht gut bewährten und einen einfachen Transport der hochaktiven Proben von den heißen Zellen zum Radiochemischen Labor des Instituts ermöglichten.

An den Kolben schließt sich der angeschmolzene Kühler 5 an, der in einer kugelförmigen Leerfalle 6 endet. Die Gase passieren danach das Absorptionsgefäß 7, das von 8 aus - diese Anordnung kann auch außerhalb der Bleizelle untergebracht werden - mit frischer Lösung beschickt werden kann.

Mit 9 ist der Austritt der Spaltgase - mit Hahn oder Ventil verschließbar - bezeichnet. 10 zeigt schematisch ein Frittenrohr mit doppeltem Schliff. Auf den zweiten, oberen Schliff kann - nachdem durch ihn zunächst die zu lösende Probe eingeführt wurde - ein Aufsatz für die Zuführung von Helium gesetzt werden, was bei dieser Version den Heliumeinlaß 3 entbehrlich macht. Bei 11 kann erforderlichenfalls von außen mit Dekontaminationslösung nachgespült werden, 12 zeigt - schematisch - das Adsorptionsfilter, das stets mit zwei Ventilen (wie aus Abb. 2 zu ersehen) versehen ist. Mit 13 ist ein Auffanggefäß für die radioaktive Lösung des Kernbrennstoffs bezeichnet, das bei Routinebetrieb in einem abgeschirmten Raum unter der eigentlichen Bleizelle untergebracht werden muß.

Die Beheizung des Lösekolbens 1 erfolgte bei den Vorversuchen durch einen Heizpilz. Bei Aktivversuchen wird - wie bereits an anderer Stelle beschrieben (8) - aus Sicherheitsgründen meist ein Aluminiumblock mit Glycerinfüllung verwendet.



- 1 Lösekolben (100-250 ml)
- 2 Säurezulauf
- 3 Heliumeinlaß
- 4 NS-Aufsatz
- 5 Rückflußkühler
- 6 Leerfalle
- 7 Absorptionsgefäß
- 8 Zugabe von Absorptionslösung
- 9 Spaltgasaustritt
- 10 Frittenrohr mit Doppelschliff
- 11 Zusätzl. Zulauf
- 12 Molekularsiebfilter
- 13 Auffanggefäß für Aktivlösungen

Abb. 1  
LÖSEAPPARATUR FÜR PROBEN-  
MENGEN BIS 2 GRAMM

## 2.2 Apparatur für Proben bis 500 mg

Abb. 2 zeigt die letzte Versuchsausführung für das Lösen von 5-25 mg pyrokohlenstoffbeschichteter Kernbrennstoffpartikeln und kleineren Bruchstücken von  $\text{UO}_2$ -Pellets, die nach den Erfahrungen mit Leachproben für das THTR-Projekt entwickelt wurde.

Der Unterschied zu der in Abb. 1 skizzierten Apparatur besteht außer in den noch weiter verkleinerten Abmessungen (Grundfläche, 15 cm x 35 cm, Höhe 65 cm) im Löseteil, der - wie auf der Abbildung nicht deutlich zu erkennen - zylindrisch mit angeschmolzener Überführungskapillare ausgeführt ist. In einer solchen Apparatur ist auch die stufenweise oder kontinuierliche Abätzung der Beschichtung von pyrokohlenstoffumhüllten Kernbrennstoffpartikeln nach bekannten Verfahren (9,10,11) ohne weiteres möglich.

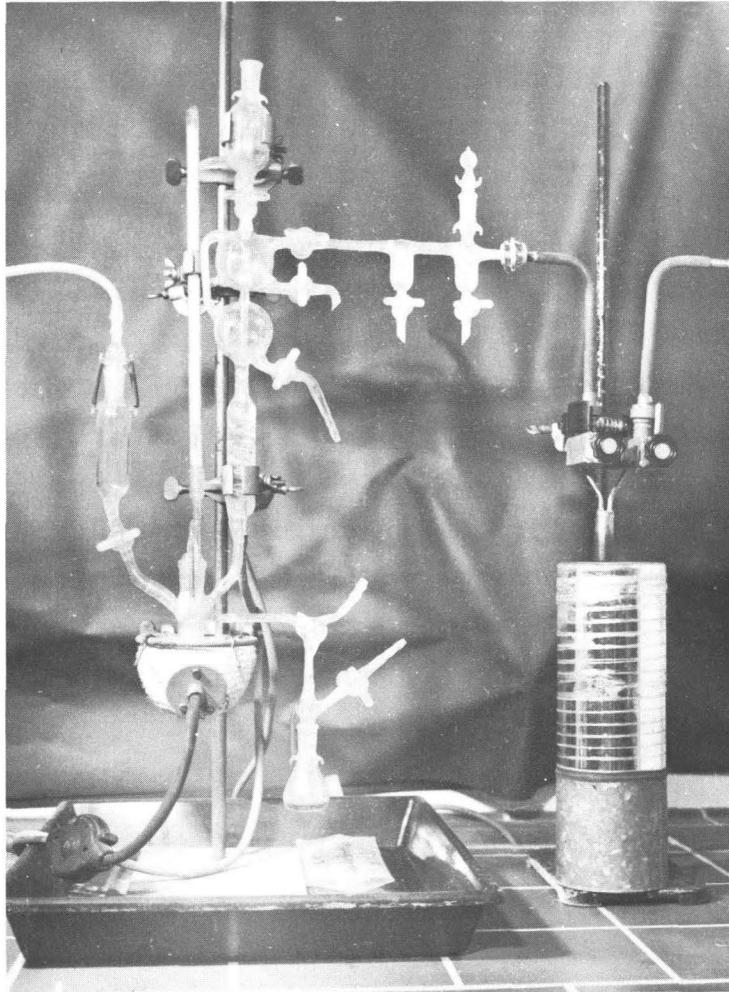


Abb. 2      Löseapparatur für Proben bis 500 mg

### 3. Betrieb der Löseapparaturen

#### 3.1 Vorbereitung, Einführen der Probe

Vor dem Einführen der Probe muß die gesamte Apparatur durch Spülen (Pos. 3 oder 4 in Abb.1) mit vorge-reinigtem Helium (Entfernung von Luftspuren mit einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Molekularsieb-filter) von der Luft befreit werden. Selbstverständlich bleibt dabei die Filterheizung - das Filter ist durch Heizwicklungen im Filtermantel auf mindestens 300° auf-heizbar - eingeschaltet.

Das Einführen des Frittenrohrs mit der Probe oder Auf-setzen des Eingabeteils nach SORANTIN (7) ergibt im allgemeinen einen sehr geringen Lufteinbruch, der nur bei nachfolgender massenspektrometrischer Bestimmung durch einige Minuten Nachspülen so weit reduziert wird, daß keine Störungen auftreten. Nur bei sehr geringen Spaltgasmengen muß etwa 20 Minuten nachge-spült werden, da bei massenspektrometrischen Messungen der Quotient aus Restluftmenge und Edelgasanteil einen Grenzwert nicht überschreiten darf, der vom jeweils verwendeten Gerät abhängig ist.

#### 3.2 Lösevorgang

Nach Beendigung des Vorspülens wird die Filterheizung ausgeschaltet, das Filter mit flüssigem Stickstoff-flüssige Luft ist wegen der Brandgefahr bei Aktiv-arbeiten ungeeignet - gekühlt und durch leichten Heliumüberdruck das jeweilige Aufschlußmittel durch 2 (Abb.1) in den Lösekolben gedrückt. Das Heizbad wird praktisch zur gleichen Zeit oder etwas früher eingeschaltet. Nach einer kurzen Induktionszeit setzt

der Lösevorgang bei den verwendeten Gemischen ein, wobei der auf einige Kubikzentimeter in der Minute reduzierte Heliumstrom (Blasenzähler oder Rotameter zur Kontrolle) für den Transport der Spaltgase zum Filter sorgt. Die Lösezeiten schwanken in Abhängigkeit vom zu lösenden Material stark, etwa von 30 Minuten bis zu mehr als zehn Stunden.

Neben den Spalteredelgasen treten bei Verwendung von Salpetersäure nitrose Gase, bei  $\text{HNO}_3$  und oxidierenden Säuregemischen radioaktives Rutheniumtetroxid und Spalthalogene in der Gasphase auf; es muß daher durch geeignete Lösungen für Absorption gesorgt werden. Nach Passieren des Rückflußkühlers werden in den Absorptionsfallen - z.B. alkalische Natriumhydrogensulfitlösung nach dem Vorschlag von SORANTIN (7) - diese Bestandteile absorbiert. Wasser kann durch Schwefelsäure weitgehend eliminiert werden; geringe in das Molekularsiebfilter gelangte Reste werden dort unter den Desorptionsbedingungen für die Spalteredelgase noch festgehalten und gelangen daher nicht in das Massenspektrometer.

### 3.3 Entfernung des Filters, Dekontamination

Nach Beendigung des Lösevorgangs wird 20 Minuten mit Helium bei unverändertem Gasmengenstrom nachgespült; danach schließt man die Absperrventile des Filters - bei außenliegendem Filter unmittelbar, bei innenliegendem mit einem Manipulator - entfernt das mit flüssigem Stickstoff gefüllte Dewargefäß (vgl. Abb. 2) und trennt das Filter vom Kugelschliff.

Beim im Innenraum der Zelle befindlichen Filter muß nach dem Ausschleusen durch einen Wischtest auf Kontamination überprüft werden. Falls dabei Aktivität festgestellt wird, ist das Filter zu dekontaminieren.

Es empfiehlt sich daher, das Filter im Routinebetrieb außerhalb der Lösezelle oder wenigstens des Lösabteils unterzubringen.

Die radioaktive, saure Lösung im Kolben wird anschließend über das Entleerungsrohr in das Auffanggefäß (13, Abb. 1) gedrückt und der Kolben mehrmals mit konzentrierter und verdünnter Säure nachgewaschen. Es genügt, die Apparatur so weit zu dekontaminieren, daß die Restaktivität den Aktivitätspegel in der Zelle (Anzeige durch fest eingebautes Dosisleistungsmeßgerät) nicht merklich ansteigen läßt. Die Absorptionslösungen werden nach dem gleichen Prinzip erneuert.

#### 4. Löseverfahren

##### 4.1 Brauchbarkeit verschiedener Säuren und Säuregemische

Zum Lösen von  $UO_2$ -Pellets nach der Bestrahlung wurde bisher bei analytischen und technischen Verfahren überwiegend 11-13 molare Salpetersäure verwendet (7,12). Es ist jedoch - wie von uns durchgeführte Untersuchungen eindeutig zeigten - praktisch unmöglich bei einer Apparatur wie der oben oder von SORANTIN (7) beschriebenen, die Stickoxide quantitativ zu absorbieren. Auch mit Intensivwaschflaschen durchgeführte Versuche ergaben im Restgas noch Spuren nitroser Gase, die dann im Molekularsiebfilter zusammen mit den Spaltedelgasen absorbiert werden. Vor allem bei Proben, von denen Mengen in der Größenordnung ein Gramm gelöst werden müssen, können merkliche Stickoxidanteile bei massenspektrometrischen Bestimmungen zu einer unerwünschten Fremdgasbelastung führen.

Man vermeidet dies, indem man entweder größeren Aufwand bei Zahl und Anordnung der Absorptionsgefäße treibt - was jedoch zu einer schwerfälligen und komplizierten Apparatur führt - oder auf andere Aufschlußlösungen übergeht. Letzteren Weg haben wir eingeschlagen.

Bei der uns gestellten Aufgabe, die lediglich die möglichst rasche und vollständige Freisetzung von Spaltedelgasen aus einer  $UO_2$ -Matrix und pyrokohlenstoffbeschichteten Kernbrennstoffpartikeln vorsah, ergaben sich daher folgende Alternativen:

- 1) Für das Lösen von  $UO_2$ -Pellets kurzer Abklingzeit zur gammaspektrometrischen Analyse ist nach wie vor das Salpetersäure-Löseverfahren gut geeignet, da die Kapazität der verwendeten Molekularsiebfilter von den geringen Anteilen nitroser Gase nicht beeinträchtigt wird.

- 2) Bei  $UO_2$  - Proben längerer Abklingzeit, die sich besser für massenspektrometrische Analysen eignen, ist aus den oben erwähnten Gründen Salpetersäure wenig geeignet. Lösen mit konzentrierter Schwefelsäure oder einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure erwies sich als günstiger, wobei der Zeitbedarf kaum höher als bei Verwendung von Salpetersäure ist.
- 3) Pyrokohlenstoffbeschichtete Kernbrennstoffpartikeln können rasch in Oleum/rauchender Salpetersäure nach bekannten Verfahren (13) aufgeschlossen werden. Neben den unangenehmen Eigenschaften dieses Aufschlußmittels, was Handhabung und nachfolgende Verdünnung für die Abgabe zum Waste betrifft, wird besonders viel Stickoxid freigesetzt. Falls Partikeln mit kurzer Abklingzeit für die gammaspektrometrische Analyse aufgelöst werden müssen, ist das Verfahren unumgänglich und man muß die technischen Schwierigkeiten in Kauf nehmen. Bei Proben längerer Abklingzeit ist es - trotz den resultierenden langen Aufschlußzeiten - günstiger, Säuregemische mit Chromtrioxid als Oxidationsmittel einzusetzen, wie sie beim Ätzen von beschichteten Partikeln schon vielfach mit Erfolg verwendet wurden (9, 10, 11).

#### 4.2 Versuchsergebnisse

In Tabelle 3 ist eine Übersicht über die Ergebnisse von Löseversuchen mit Urandioxid-Pellets und pyrokohlenstoffbeschichteten Kernbrennstoffpartikeln wiedergegeben. In Apparatur 1 wurden Pellet-Bruchstücke von etwa 1 Gramm Gewicht mit Salpetersäure und einem Phosphorsäure-Schwefelsäure-Gemisch gelöst, die Ergebnisse sind vergleichbar.

Allerdings ist zu bemerken, daß die Löslichkeit des Urans im Phosphorsäure/Schwefelsäuregemisch kleiner als in Salpetersäure ist, was man durch entsprechende Einstellung des Gesamtvolumens berücksichtigen muß.

In Apparatur 2 wurden vorwiegend Versuche mit coated particles unternommen. Es wurde ein Phosphorsäure/Schwefelsäure/Chromtrioxidgemisch mit Spuren von Quecksilbersulfat verwendet, das bei wechselnden Schwefelsäure/Phosphorsäure-Verhältnissen keine merklichen Unterschiede ergab. Zum Vergleich sind Ergebnisse mit Oleum/rauchende  $\text{HNO}_3$  tabelliert.

Tabelle 3Ergebnisse mit Löseversuchen

lfd. Nr.	Material	Menge	Lösungsmittel und Volumen	Heizbad-Temperatur	Mittlere Lösezeit ca.
Apparatur 1 (bis 2 g Gesamtmenge $UO_2$ )					
1	$UO_2$	1 g	$HNO_3$ (12m) (50 ml)	$120^\circ$	1 h
2	$UO_2$	1 g	$H_3PO_4+H_2SO_4$ (50-100 ml)	$160^\circ$	1 h
Apparatur 2 (bis 25 mg coated particles und 0,5 g $UO_2$ )					
3	Pyc/ $UO_2$	10 mg	$H_3PO_4+H_2SO_4+$ $CrO_3+HgSO_4$	$160^\circ$	18 h
4	Pyc/ $UO_2$	10 mg	"	$160^\circ$	16 h
5	Pyc/ $UC_2$	10 mg	"	$160^\circ$	10 h
6	Pyc/ $ThO_2+UO_2$	10 mg	"	$160^\circ$	15 h
7	Pyc/ $UO_2$	10 mg	Oleum/ $HNO_3$	$100-240^\circ$	2 h

Bemerkungen:

Bei den unter 2) tabellierten Versuchen wurde ein Säuregemisch im Verhältnis 1:1 verwendet, ebenso bei den Versuchen unter 3). Bei den Versuchen unter 4) und 5) betrug das Phosphorsäure-Schwefelsäure-Verhältnis 2:1. Bei den Versuchen mit Chromsäurezusatz lag die  $CrO_3$ -Konzentration bei etwa 5 %.

Die Versuche unter 7) wurden im Zentrallabor für Chemische Analyse im Dezember 1968 durchgeführt, wobei ein Oleum/rauchende Salpetersäure-Gemisch 5:3 verwendet wurde.

## 5. Ergänzende Bemerkungen

### 5.1 Gaschromatographische Kontrollanalysen

Zur Überprüfung der Apparatur und der Reproduzierbarkeit der Spaltgasanalysen wurden in Anlehnung an bereits an anderer Stelle ausführlich beschriebene Arbeitstechniken (14) aus einem Molekularsiebfilter vorher unter  $N_2$ -Kühlung adsorbierte - mit Gasschleifen exakt dosierte - Krypton/Xenongemische unter Anschluß an die Heliumzuleitung ausgeheizt, zusammen mit diesem Gas durch die Apparatur geleitet und im nachgeschalteten Filter adsorbiert. Die Gasmengenströme und die Strömungszeiten entsprachen bei diesen Versuchen den oben angegebenen Werten für den Betrieb der Apparatur.

Die anschließende quantitative Analyse des Filters (planimetrische bzw. automatische Auswertung durch Peakintegration) ergab in allen Proben - insgesamt wurden sechs Versuche durchgeführt - gut übereinstimmende Werte, die in Tabelle 4 angeführt sind. Diese Versuche bestätigen die Funktionssicherheit der Apparatur und die gute Reproduzierbarkeit des beschriebenen Verfahrens.

#### Tabelle 4

Prozentuale Ausbeute für das verwendete Gasgemisch bei Apparatur 1

Lfd. Nr.	% vom Sollwert	
1	98.0	
2	98.5	
3	98.9	Mittelwert $98.6 \pm 0.3 \%$
4	98.8	
5	98.4	
6	98.8	

## 5.2 Einsatz- und Modifikationsmöglichkeiten

Die Abmessungen der Löseapparaturen in der Zelle können gegebenenfalls durch Verlagerung weiterer Bauteile nach außen noch weiter reduziert werden; dadurch wird der Raumbedarf noch geringer als bei der 2. Version der Apparatur.

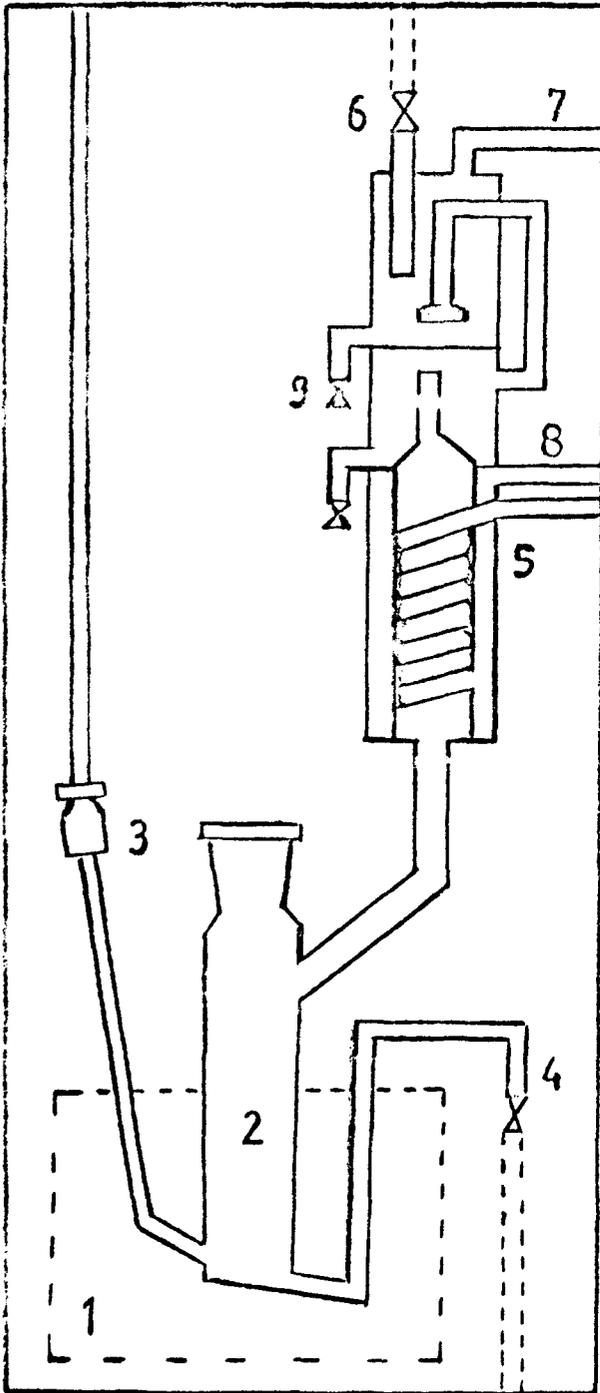
Es ist dann zum Beispiel möglich, die Apparatur in einer sehr kleinen - eventuell sogar fahrbaren - Bleizelle oder platzsparend in einer vorwiegend für andere Arbeiten benutzten größeren Analysenzelle, wie sie im Zentrallabor für Chemische Analyse zur simultanen Vorbereitung von Kernbrennstoff- und Graphitproben für Abbrand- und Sr-89/90-Bestimmungen im Betrieb ist (15,16), unterzubringen.

Eine nach diesen Überlegungen mögliche weiter vereinfachte Version mit außenliegendem Filter ist in Abb. 3 schematisch wiedergegeben. Sie könnte durch den weitgehenden Ersatz der bei den bisher verwendeten Apparaturen noch eingebauten Hähne durch fernbedienbare elektromagnetische Ventile (Chemieausführung mit säurebeständigen Teilen) mit einem einzigen Manipulator auskommen.

Bekanntlich laufen gegenwärtig Untersuchungen mit SiC-beschichteten Kernbrennstoffpartikeln. Wenn man den Löseteil durch eine Konstruktion aus Teflon ersetzt, ist auch das Abätzen dieser Schicht, z.B. mit  $\text{HF/CrO}_3$  nach WALTER (11), möglich.

Für Routinemessungen dürfte auch eine unmittelbare Kopplung des Adsorptionsfilters an ein geeignetes Massenspektrometer - wie z.B. von EURINGER (2) beschrieben - nützlich sein.

Der Betrieb solcher Löseapparaturen ist somit ohne größeren Bedienungsaufwand möglich; die erzielbare Reproduzierbarkeit bei der Spaltgasadsorption dürfte auch Maximalforderungen entsprechen.



- 1 Heizblock
- 2 Lösegefäß
- 3 Säurezulauf und Heliumeinlaß
- 4 Entleerungskapillare
- 5 Rückflußkühler mit Leerfalle und Absorptionsgefäß
- 6 Zulauf der Absorptionslösungen
- 7 Spaltgasabgabe (zu evtl. weiteren Absorptionsgefäßen und zum Molekularsiebfilter)
- 8 Kühlwasserzu- und Ablauf
- 9 Ablauf der Absorptionslösungen

Abb. 3 Modifizierte Löseapparat, Teil in der Bleizelle

## 6. Zusammenfassung

Zwei Versionen einer fernbedienbaren Quarz- oder Duran-50-Apparatur zum Lösen bestrahlter Kernbrennstoffproben, bestehend aus  $\text{UO}_2$ -Pellets und pyrokohlenstoffbeschichteten Kernbrennstoffpartikeln (sog. "coated particles") werden beschrieben.

Mit einem Strom feingereinigten Heliums werden die Spaltgase in ein gekühltes Filter überführt und dort adsorbiert. Anschließend erfolgt ihre Bestimmung unter Einsatz der  $\gamma$ -Spektrometrie bzw. Massenspektrometrie.

Einige Säuregemische zur Auflösung der beschriebenen Materialien werden verglichen und die Ergebnisse diskutiert.

LITERATURÜBERSICHT

- (1) H. PETRI und G. RIEPE, Halbleiterspektren von Uran-spaltproduktgemischen, Tagung: Halbleiterdetektoren in Strahlenschutz und Strahlenmeßtechnik, München, 1967, S. 164-170
- (2) H. EURINGER, Apparatur zur Analyse gasförmiger Spaltprodukte mit einem Massenspektrometer, Institut f. Reaktorbauelemente, 3.4.1968
- (3) P. CHÈNEBAULT, G. KURKA et LE BOULBIN, DETERMINATION DES GAZ DE FISSION PRESENTS DANS LE BIOXIDE D'URANIUM IRRADIE  
Nucl. Instr. and Methods, 65, 163-168, 1968
- (4) L. KOCH, Bestimmung der Spaltgasmengen in Kernbrennstoffen, GdCh-Hauptversammlung, Hamburg, 15.-20. September 1969
- (5) W. SEELMANN-EGGEBERT, G. PFENNIG und H. MÜNDEL  
Nuklidkarte, 3. Auflage 1968, BMWF, Bonn
- (6) C.M. LEDERER, J.M. HOLLANDER, I. PERLMAN  
Table of Isotopes, Sixth Edition, FIRST CORRECTED PRINTING, MARCH 1968, JOHN WILEY & SONS, Inc.
- (7) H. SORANTIN, H. BILDSTEIN, N. GETOFF, V. PFEIFER und H. TITZE, ANALYSE VON NUKLEAREN BRENNSTOFFEN, I.: Auflösung von bestrahlten Uranproben  
Atompraxis, 10, 167-171, 1964
- (8) M. STOEPLER, Apparaturen und radiochemisches Verfahren für Uran-Leachtests bestrahlter beschichteter Partikeln, Jül-568-RB, Dez. 1968

- (9) SZTERK und BILDSTEIN, SGAE-CH-33, 1966
- (10) SZTERK und BILDSTEIN, SGAE-CH-36, 1966
- (11) K.H. WALTER, Verteilung fester Spaltprodukte in der Beschichtung der Brennstoffteilchen, Tagungsvortrag Reaktortagung des Deutschen Atomforums e.V., Frankfurt/M., 14.-18.4.1969
- (12) REGNAUT, P., Paper 16, Eurochemic Symposium on "Aqueous Reprocessing Chemistry for irradiated Fuels", Brüssel, 23.-26. April 1963
- (13) P.E. BROWN and R. FLOWERS, Remote-handling and analytical techniques used in the processing of samples from H.T.G.C. loop irradiations, AERE-R-3252
- (14) M. STOEPLER, Vorarbeiten für quantitative Analysen von  $O_2$ ,  $N_2$ , Kr, Xe, und  $CH_4$  mit dem Gaschromatographen Arbeitsbericht, Institut f. Reaktorbauelemente, 1.5.1968
- (15) M. STOEPLER, Apparative Anordnungen und Verfahren zur Vorbereitung von Kernbrennstoffproben für massenspektrometrische Abbrandbestimmungen. Ber. Kernforschungsanlage Jülich, in Vorber.
- (16) S. KIESSLING und M. STOEPLER. Ein pyrolytisches Verfahren zum Aufschluß hochaktiver Graphitproben Z. Anal. Chem. im Druck

Die in diesem Bericht beschriebenen Apparaturen und Löseverfahren wurden von Oktober 1966 bis März 1968 im Institut für Reaktorbauelemente von den Autoren entwickelt und erprobt.

Wir danken Herrn Dr. G. RIEPE und Herrn Dipl.-Phys. H. PETRI für Ihre Hilfe bei meßtechnischen Problemen, Herrn W. NEUMANN für die Anfertigung der Glasapparaturen und Herrn W. KEITSCH für gaschromatographische Kontrollbestimmungen mit Edelgasen.

Herrn Priv. Doz. Dr. H.W. Nürnberg, Direktor des Zentral-labors für Chemische Analyse, sei für die kritische Durchsicht des vorliegenden Manuskripts gedankt.