



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH**  
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG  
Institut für Chemische Technologie

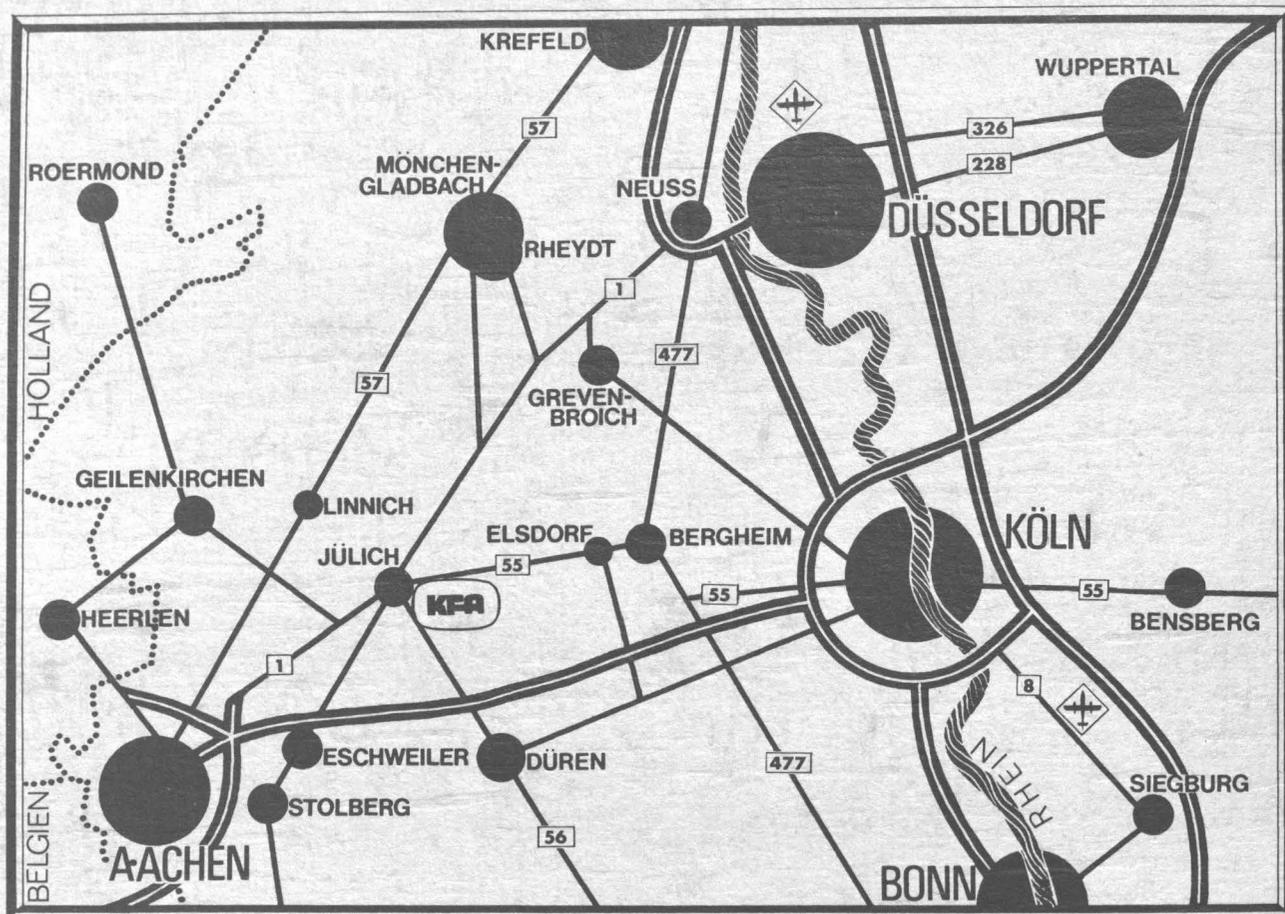
**Analytik und Materialbilanzierung bei der  
Wiederaufarbeitung von HTGR-Brennstoffen**

von

B.-G. Brodda, P. Filß, H. Kirchner  
und U. Wenzel

Jül - 1033 - CT  
Dezember 1973

Als Manuskript gedruckt



**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1033**  
 Institut für Chemische Technologie Jül - 1033 - CT

- Dok.: Fuel Reprocessing - Process Control
- Fuel Reprocessing - Fission Product Control
- Fuel Reprocessing - Uranium Determination

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,  
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

# **Analytik und Materialbilanzierung bei der Wiederaufarbeitung von HTGR-Brennstoffen**

von

**B.-G. Brodda, P. Filß, H. Kirchner  
und U. Wenzel**

## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Überblick	1
2. Materialbilanzzone 1	1
2.1 Flußbeschreibung	1
2.2 Bilanzierung der Zone 1	3
3. Materialbilanzzone 2	4
3.1 Flußbeschreibung	4
3.2 Bilanzierung der Zone 2	6
4. Meßmethoden	6
4.1 In-line Dichte-Füllstandsmessung	6
4.1.1 Aufgabe, Prinzip	6
4.1.2 Eichfunktionen	6
4.1.3 Datenverarbeitung	7
4.2 In-line Polarographie	8
4.3 Probenahme aus Behältern	11
4.3.1 Probenahmesystem	11
4.3.2 Probenflaschenmagazinierung	11
4.4 Röntgenfluoreszenzanalyse	13
4.4.1 Anwendungsbereich	13
4.4.2 Probenpräparation	13
4.5 Potentiometrie	14
4.6 Alpha- und Massenspektrometrie	16
4.7 Spaltprodukt-Gamma-Spektrometrie	17
4.8 Gaschromatographie	17
5. Zusammenarbeit	17

## 1. Überblick

Die Kenntnis der Materialbilanz einer Wiederaufarbeitungsanlage, insbesondere der Bilanz des spaltbaren Materials, ist aus verschiedenen Gründen notwendig. Die wichtigsten sind :

1. Allgemeine Prozeßkontrolle;
2. Feststellung des Verlustes spaltbaren Materials über Waste-ströme;
3. Ein "Sicherheitsaspekt", was die Verhinderung der Abzweigung spaltbaren Materials entgegen dem Nichtverbreitungsvertrag für Atomwaffen (Spaltstoffflußkontrolle) bedeutet.

Die anzuwendenden Methoden müssen sich an den technologischen Bedingungen des Prozesses orientieren, so daß die Philosophien der allgemeinen Materialbilanzierung aus Gründen der Prozeßkontrolle und der Spaltstoffflußkontrolle nahezu identisch werden.

Beispielsweise kann man in unzerstörten Brennelementen keine Uranbestimmung hoher Genauigkeit ausführen, wohl jedoch kann man sie sehr einfach zählen; während innerhalb des Extraktionsprozesses keine digitale Erfassung der Brennelementzahl, wohl aber eine genaue chemische Uranbestimmung möglich ist.

Da der Wiederaufarbeitungsprozeß in dieser Beziehung recht inhomogen ist, wird er, um eine sinnvolle Materialbilanzierung und Spaltstoffflußkontrolle zu ermöglichen, in Materialbilanz-zonen (MBZ) unterteilt (1).

## 2. Materialbilanzzone 1

### 2.1 Flußbeschreibung

In Abb. 1 ist die erste dieser Zonen, die das Head End des Prozesses umfaßt, schematisch dargestellt. Unter "Head End" sind hier die Verfahrensschritte Verbrennung mit Abgasreinigung sowie Auflösung zu verstehen.

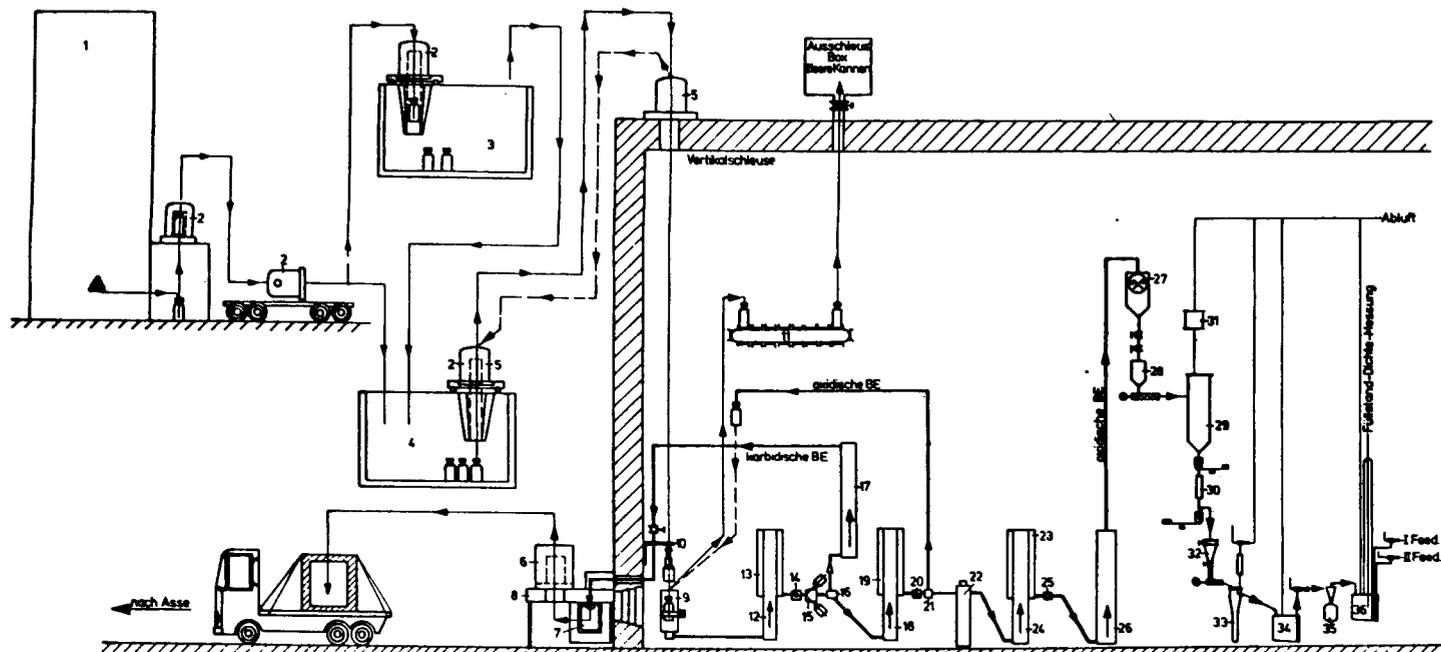


Abb. 1 : JUPITER-Materialbilanzzone 1

- |           |    |                                   |    |                                   |
|-----------|----|-----------------------------------|----|-----------------------------------|
| Legende : | 1  | AVR-Kugelhaufen-Reaktor           | 19 | Zwischenbunker f. oxid. BE        |
|           | 2  | AVR-Transportglocke               | 20 | Vereinzier                        |
|           | 3  | Wasserbecken DIDO                 | 21 | Weiche u. Umfüllstation           |
|           | 4  | Wasserbecken Heiße Zellen         | 22 | $\gamma$ -Spektrometrie           |
|           | 5  | Heiße Zellen-Transportglocke      | 23 | Zwischenbunker f. oxid. BE        |
|           | 6  | Asse-Transportglocke              | 24 | Förderer f. BE zum Bunker Pos. 23 |
|           | 7  | Kanne für carbidische BE          | 25 | Vereinzier                        |
|           | 8  | Ausschleusvorrichtung f. carb. BE | 26 | Förderer f. BE zur Hammermühle    |
|           | 9  | Kannenentleerung                  | 27 | Hammermühle                       |
|           | 10 | Schwenkarm                        | 28 | Mahlgut-Bunker                    |
|           | 11 | Leer-Kannenförderer               | 29 | Wirbelschichtofen                 |
|           | 12 | Förderer f. BE zum Bunker Pos.13  | 30 | Nachverbrennung                   |
|           | 13 | Eingangsbunker f. BE              | 31 | Abgas-Filter                      |
|           | 14 | Vereinzier                        | 32 | SM-Vorratsbehälter                |
|           | 15 | TV-Sortiereinrichtung             | 33 | Auflöser                          |
|           | 16 | Weiche                            | 34 | Auffang-Tank                      |
|           | 17 | Förderer f. carb. BE n. Pos. 8    | 35 | Feststoffabscheidung              |
|           | 18 | Förderer f. oxid. BE n. Pos. 19   | 36 | Accountability-Tank               |

## 2.2 Bilanzierung der Zone 1

Die Bilanzierung dieser Zone wird wie folgt vorgenommen, wobei zunächst zerstörungsfreie Meßmethoden eingesetzt werden.

Die kugelförmigen Brennelemente werden in einem abgeschirmten Transportbehälter, der je 50 Brennelemente faßt, vom AVR-Reaktor oder einem Zwischenlager angeliefert. Die Eingangskontrolle an der JUPITER-Anlage beginnt nach dem Einschleusen der Kanne in die Zelle bei Position 9 mit Öffnen und Entleeren der Kanne sowie anschließender Zählung der Brennelemente.

Weil die einzelne Kugel für den Spaltstoff ein Containment darstellt, aus dem keine Abzweigung möglich ist, ist für die ankommenden Kugeln die wichtigste Kontrollgröße die verfälschungssichere Zählung auf ihren verschiedenen Wegen in der MBZ 1. Die Kugeln werden an insgesamt 10 Stellen über elektrische Kontaktschalter gezählt. Diese Werte werden in einem Prozeßrechner gespeichert.

Auf die Eingangszählung folgt eine Sortier- und Zähleinrichtung, mit der verschiedene Arten von Brennelementen (oxidische und carbidische) nach äußerlich sichtbaren Markierungen (Rillen) mit Hilfe zweier Fernsehkameras unterschieden werden können. Bestimmte Brennelementtypen, vorwiegend carbidische, werden aussortiert, da sie für unsere Experimente nicht verwendet werden, und verlassen nach einer Zählung die Materialbilanzzone in unveränderter Form. Sie werden direkt einer Endlagerung zugeführt.

In dem Teilstrom, der weiter in die Anlage führt, rollen die Kugeln einzeln über einen gammaspektrometrischen Meßplatz zur Abbrandbestimmung über die  $^{137}\text{Cs}$ -Linie. Es ist zwar aus den Herstellerangaben die Menge des ursprünglich in die Brennelemente eingewogenen Urans bekannt, und der Reaktor kann uns mittlere Fluenzwerte liefern, aus denen sich der Anteil des in zwischen gespaltenen Urans abschätzen läßt, jedoch ist die Relation zwischen Abbrand und noch im Brennelement vorhandenem spaltbarem Material bei gemischten Brenn-Brut-Elementen nicht ganz einfach. Daher sind die aus gammaspektrometrischen Messungen gewonnenen Rest-Uran-Werte relativ unsicher; sie sollen aber durch Vergleich mit den Ergebnissen chemischer Analysen verbessert werden (2).

Nach dem Passieren des gammaspektrometrischen Meßplatzes verlieren die Kugeln in der Mühle ihre Identität. Das Mahlgut gelangt in den Ofen, wo der Graphit verbrannt wird. Am Ausgang des Ofens stellt das Gewicht der Oxidasche eine wichtige Zwischenkontrollgröße dar, die allerdings durch Restgraphit etwas gestört wird. Schließlich wird die Asche im Auflöser gelöst und hier erhalten wir die erste Prozeßlösung, an der die genaueren chemisch-physikalischen Meßverfahren ansetzen können.

Dem als Accountability-Tank bezeichneten Sammel-tank nach dem Auflöser und dem hier gewonnenen Analysenwert kommt daher der Rang eines Schlüssel-Meßpunktes zu.

Hier wird neben einer in-line Messung des Schwermetallgehaltes durch eine kombinierte Dichte- und Füllstandsmessung das wichtigste Analysenverfahren die Röntgenfluoreszenzanalyse sein; darüber hinaus sind für jede Kampagne auch die massenspektrometrische Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Uran und Plutonium sowie die alphaspektrometrische Bestimmung einiger Actinidnuklide vorgesehen.

Mit dem Abpumpen aus dem Accountability-Tank verläßt der Spaltstoff die 1.MBZ als wäßrige Prozeßlösung. Darüber hinaus werden leere Kannen, Rückstände des Auflösers und erschöpfte Abluftfilter aus der MBZ ausgeschleust. Die Filter werden nach unseren bisherigen Erfahrungen kein Uran enthalten; die Rückstände des Auflösers müssen dagegen auf jeden Fall auf einen eventuellen Rest-Spaltstoffgehalt kontrolliert werden. Vorgeesehen sind dazu eine kurze Neutronenaktivierung mit einer stationären Neutronenquelle und anschließende Messung der verzögerten Neutronenemission.

Damit sind alle wesentlichen Zu- und Abgänge der 1.MBZ gekennzeichnet.

### 3. Materialbilanzzone 2

#### 3.1 Flußbeschreibung

Die MBZ (Abb. 2) beginnt hinter dem Accountability-Tank. Die darin gesammelte Lösung wird der Solventextraktion mit TBP/Dodekan unterworfen und ist nach dem Durchwandern einer Reihe von Mischabsetzerbatterien aufgetrennt in Thorium-, Uranpro-

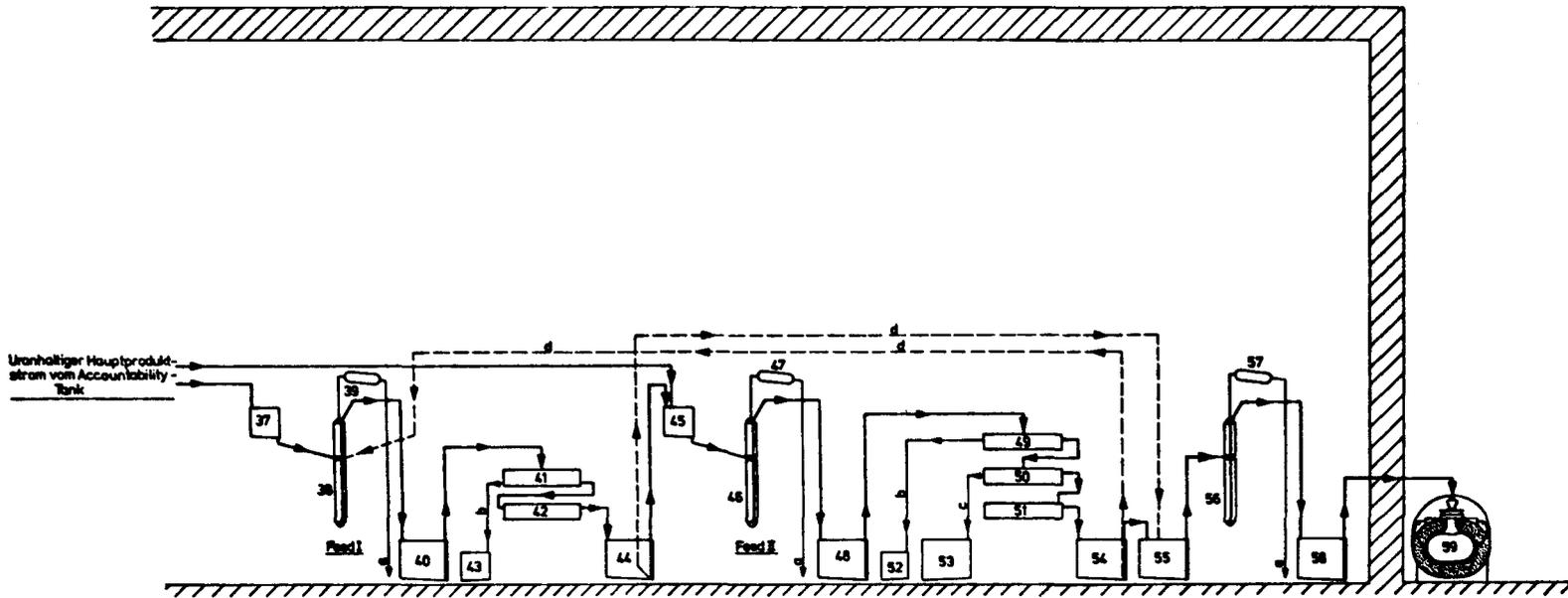


Abb. 2 : JUPITER-Materialbilanzzone 2

- |           |    |                               |    |                                 |
|-----------|----|-------------------------------|----|---------------------------------|
| Legende : | 37 | Slab-Behälter                 | 52 | Slab-Behälter f. Waste-Lösung   |
|           | 38 | Speiselösungs-Einstellung     | 53 | Slab-Behälter f. Thorium-Lösung |
|           | 39 | Kondensator zu Pos. 38        | 54 | Slab-Behälter                   |
|           | 40 | Slab-Behälter                 | 55 | Slab-Behälter                   |
|           | 41 | Misch-Absetzer                | 56 | Verdampfer                      |
|           | 42 | Misch-Absetzer                | 57 | Kondensator zu Pos. 56          |
|           | 43 | Slab-Behälter f. Waste-Lösung | 58 | Slab-Behälter                   |
|           | 44 | Slab-Behälter                 | 59 | Cendrillon-Behälter             |
|           | 45 | Slab-Behälter                 |    |                                 |
|           | 46 | Speiselösungs-Einstellung     |    |                                 |
|           | 47 | Kondensator zu Pos. 46        |    |                                 |
|           | 48 | Slab-Behälter                 | a  | HNO <sub>3</sub> -Kondensat     |
|           | 49 | Misch-Absetzer                | b  | Spaltproduktlösung              |
|           | 50 | Misch-Absetzer                | c  | Thoriumproduktlösung            |
|           | 51 | Misch-Absetzer                | d  | Feinreinigung                   |

dukt- und radioaktiven Abfallstrom. Daneben fallen Salpetersäuredestillate und ein organischer Raffinatstrom an, der gereinigt und rezykliert wird.

### 3.2 Bilanzierung der Zone 2

Alle auftretenden Prozeßströme werden zur Prozeßkontrolle in-line überwacht, und zwar hauptsächlich durch kombinierte Dichte- und Füllstandsmessung.

Die genauere, der Spaltstoffflußkontrolle und Materialbilanzierung dienende Überwachung erfolgt off-line. Dazu werden die Röntgenfluoreszenzanalyse, potentiometrische Titrations sowie Alpha- und Massenspektrometrie verwendet.

Die 2.MBZ endet mit dem Abfüllen der Produktlösungen in außerhalb der Abschirmung befindliche Auffang- bzw. Transportbehälter.

## 4. Meßmethoden

### 4.1 In-line Dichte-Füllstandsmessung

#### 4.1.1 Aufgabe, Prinzip

Das Verfahren hat zwei Aufgaben :

1. dient es der Prozeßkontrolle (deshalb in-line),
2. hat es die Volumina der in den jeweiligen Behältern befindlichen Flüssigkeiten zu liefern, wodurch erst eine Mengenzu- bzw. abfuhrbilanzierung auf der Basis der genauen off-line Analysen möglich wird.

Das Verfahren verwendet die Einperlmethode, die es gestattet, aus der Druckdifferenz zwischen zwei auf verschiedenem Niveau in der Flüssigkeit im Behälter aus dünnen Röhren austretenden ("perlenden") Luftströmen gleichen Durchsatzes die Dichte der Flüssigkeit und aus der Druckdifferenz zwischen dem tieferen innerhalb der Flüssigkeit austretenden und einem weiteren, oberhalb des Flüssigkeitsniveaus austretenden Luftstrom desselben Durchsatzes zusätzlich den Füllstand im Behälter zu ermitteln.

#### 4.1.2 Eichfunktionen

Nach individueller Behälterreichung ergibt sich aus dem Füllstand

unmittelbar das Volumen, während die Konzentration der interessierenden Komponente aus der in Tab. 1 angegebenen Gleichung zu errechnen ist.

Tab. 1 : Koeffizienten der Gleichung

$$C_M^T = A \cdot D_L^T + B \cdot T - C \quad (\text{Mol/Liter})$$

für die Schwermetallbestimmung in Prozeßlösungen

M	Lösung	Th:U	HNO <sub>3</sub> <u>M</u>	A	B	C
Th	Brennstoff	4,65	-	3,462	0,005	4,868
Th	Brennstoff	10	-	3,767	0,005	5,296
U	CU	-	0,01	3,154	0,001	3,175
U	CU	-	0,16	3,154	0,001	3,191
U	CU	-	0,40	3,154	0,001	3,217
Th	BT	-	0,30	2,475	0,001	2,518

Die Konstanten A, B, C der Gleichung wurden für alle auftretenden Lösungstypen in Abhängigkeit von den vom Fließschema bedingten Parametern (Th : U-Verhältnis, HNO<sub>3</sub>-Konzentration) durch Präzisions-Dichtemessungen nach der Biegeschwingermethode bestimmt (3).

#### 4.1.3 Datenverarbeitung

Die an den Behältern gemessenen Differenzdrücke werden über Meßwertumformer als elektrische Signale auf Streifenblattschreiber in der Prozeßwarte gegeben. Diese Signale sind aber nicht unmittelbar Dichte und Füllstand in den Behältern proportional. Sie könnten mit Hilfe entsprechend skaliertes Lineale und Tabellen umgewandelt werden.

Zur Umrechnung könnten auch Rechenglieder dienen, von denen pro Behälter zwei benötigt würden. Aber auch diese würden nur

Dichte und Füllstand auf die Schreiber ausgeben, nicht jedoch den für die Materialbilanzierung erforderlichen Volumenwert. Dieser müßte später aus den Schreiberdiagrammen unter irrtums-trächtiger Zuordnung zu den Probenahmezeiten errechnet werden.

Alternativ bietet sich die Verwendung des ohnehin in der JUPITER-Analytik vorhandenen Rechners PDP 11/40 an, der on-line unmittelbar Konzentration und Volumen in jedem Behälter ermittelt und auf ein Terminal in der Prozeßwarte ausgibt. Die Vorteile wären :

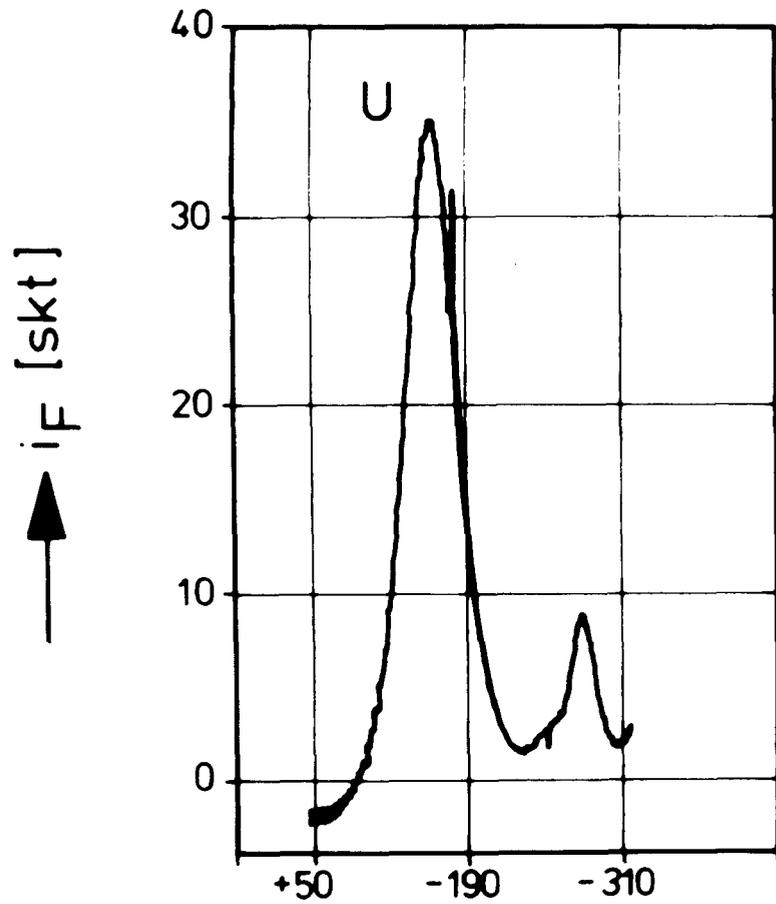
1. Die Belastung des "Prozeßwärters" wird verringert.
2. Am Prozeß stehen Daten mit höherem Informationswert zur Verfügung.
3. Die Genauigkeit und die Sicherung der Daten für die Bilanzierung wird erheblich verbessert.

#### 4.2 In-line Polarographie

Zur Überwachung des Urangehaltes im wäßrigen Waste-Strom soll die in-line Polarographie eingesetzt werden. Das technologische Konzept wurde im Prinzip bereits für den 1971/72 erprobten KFA/TBP-Prozeß entwickelt und wird für JUPITER nur modifiziert. Es hat sich allerdings gezeigt, daß dieser Methode beim Übergang vom kalten Labor- auf den heißen Prozeßbetrieb typische Schwierigkeiten dadurch erwachsen, daß im echten Waste eine Reihe von elektrochemisch wirksamen Spaltproduktspezies und auch organische Komponenten aus dem Extraktionsmittel vorkommen, die die Messung des Urans erheblich stören. Leider lassen sich diese Einflüsse wegen der chemischen Komplexität der Wastelösungen nicht simulieren, so daß eine Voraussage über die Zuverlässigkeit der Methode schwierig ist.

Abb. 3 zeigt ein Polarogramm von  $6,3 \cdot 10^{-5}$  M Uranyl-nitratlösung im Grundelektrolyten des Thorexprozesses, das nach der Methode der phasenempfindlichen Gleichstrompolarographie erhalten wurde. Diese Konzentration entspricht etwa der erforderlichen Nachweisgrenze im Waste.

Abb. 4 zeigt die für verschiedene Urankonzentrationen in derselben Matrix aufgenommene Eichfunktion, die im interessierenden Bereich linear ist.



→  $\Delta U$  gegen Ag / AgCl [mV]



Abb. 3 : Phasenempfindliche  
AC-Polarographie von  $6,3 \cdot 10^{-5}$  m U  
in Thorex - Grundelektrolyten

JUPITER

ICT

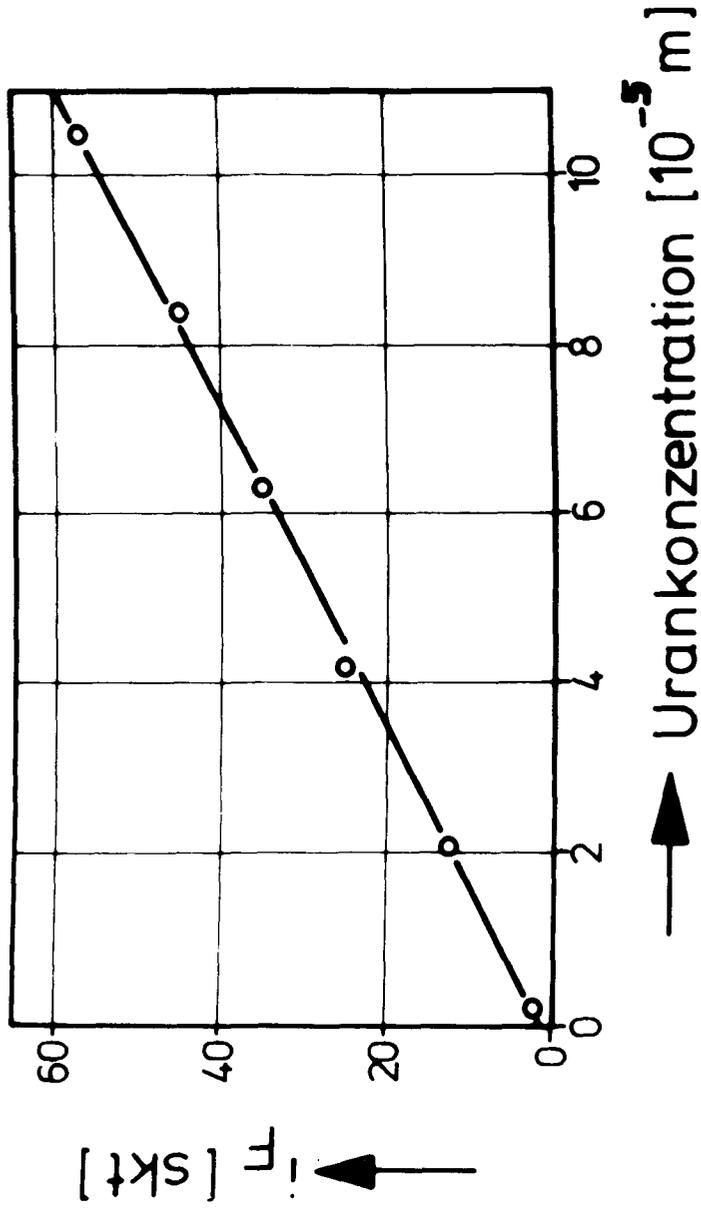


Abb. 4 :

AC - polarographische Uranbe-  
bestimmung in  
Thorex - Grundelektrolyten



JUPITER

ICT

### 4.3 Probenahme aus Behältern

#### 4.3.1 Probenahmesystem

Für die off-line Analytik werden Prozeßlösungen aus den Behältern im Heißzellentrakt fernbedient in etwa 5 ml fassende, mit einer teflonierten Elastomerscheibe und Aluminiumbördelkappe verschlossene Glasflaschen gefüllt und per Rohrpost von den Heißen Zellen in die Chemiezellen geschossen, wo sich die analytischen Laboratorien befinden.

Für das Einbringen der Lösungen in die Flaschen wurden zwei Probenahmesysteme getestet :

1. Der herkömmliche vakuumunterstützte air lift erwies sich wegen der sehr kritischen Einstellung der Parameter Luftdruck und Luftmenge für die Bauteile air lift und air jet als sehr unzuverlässig und schied aus.
2. Der in Abb. 5 dargestellte direkte air jet erbrachte im Test unter leicht zu realisierenden Betriebsbedingungen Proben mit einem Gehalt an zu bestimmender Komponente von  $100 \pm 0,1$  %. Er wird in dieser prinzipiellen Form verwendet werden.

#### 4.3.2 Probenflaschenmagazinierung

Während einer Prozeßkampagne muß in den Chemiezellen mit der Ankunft von täglich 50 - 100, in Ausnahmefällen über 200, Probeflaschen gerechnet werden. Eine sichere Identifizierung und Magazinierung der Probeflaschen ist unumgänglich. Eine rein manuelle Buchführung erscheint als mit zu hohem Irrtumsrisiko belastet und außerdem als zu arbeitsintensiv; das Problem soll mit Hilfe des schon erwähnten Rechners gelöst werden.

Innerhalb der Abschirmung in HZ stehen Magazine mit leeren 5-ml-Glasflaschen bereit, welche bereits eine Bezeichnung in Form eines magnetcodierten Etiketts tragen. Das Etikett kann bis zu 12 numerische Zeichen aufnehmen und hat die jeweilige mehrstellige Zahl außerdem im Klartext aufgedruckt.

Nach einer Bestrahlung mit  $10^8$  Röntgen und einer einstündigen Erwärmung auf  $80^\circ\text{C}$  ist die codierte Information in den Etiket-

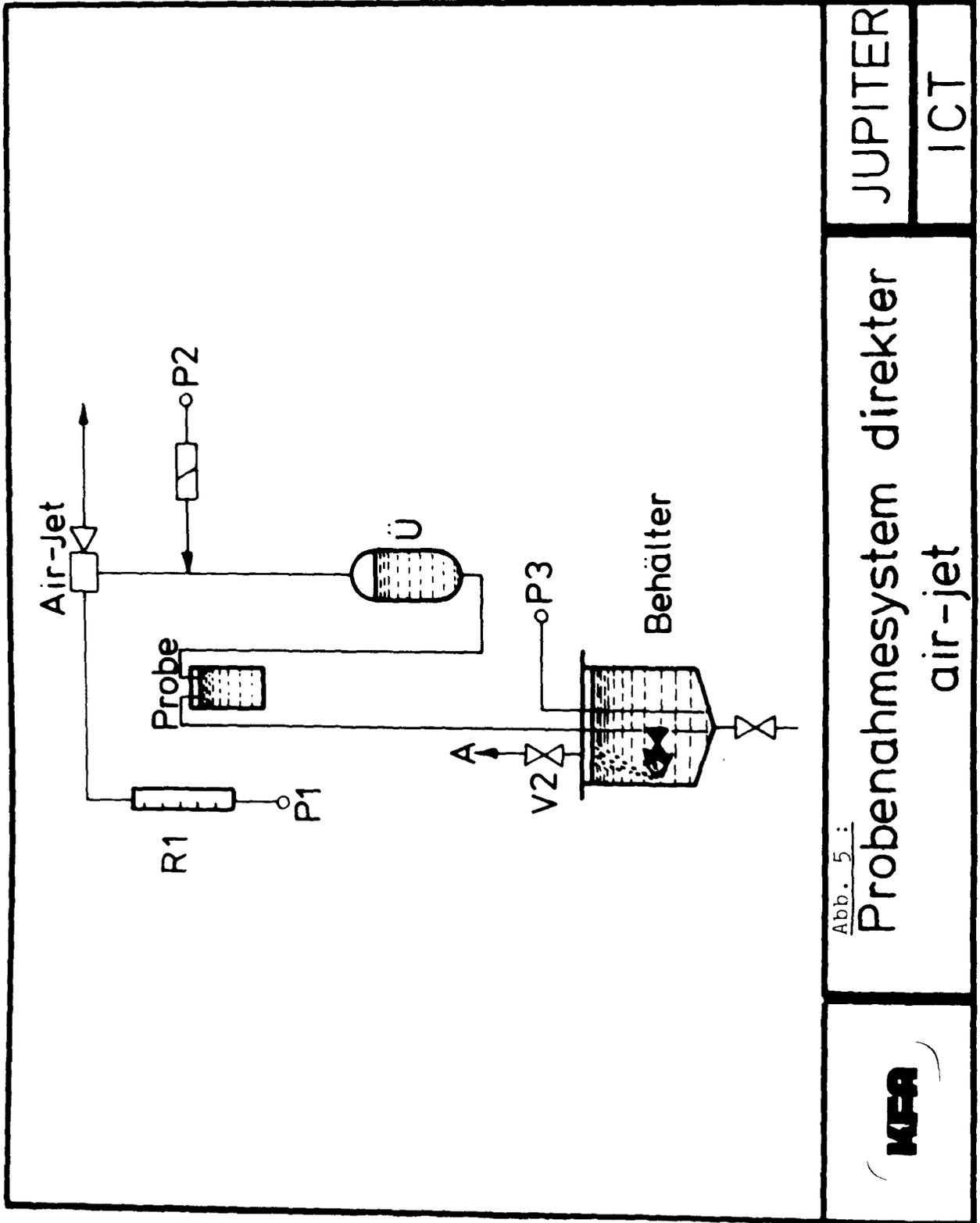


Abb. 5 :

Probenahmesystem direkter  
air-jet

JUPITER  
ICT



ten noch vollständig erhalten.

Die Information kann mit Hilfe eines kleinen Lesekopfes leicht und sicher, auch fernbedient, gelesen werden und begleitet die Probe nach ihrer ersten Identifikation in den Heißen Zellen auf ihrem gesamten Weg durch die Analytik.

In den Heißen Zellen wird dem im Rechner gespeicherten Flaschencode ein Code für den Lösungstyp und die Entnahmezeit zugefügt. Nach der Ankunft in den Chemiezellen weist der Rechner der Flasche einen von 1200 Plätzen im Zentralmagazin nach. Die Platzbezeichnung wird dem Flaschencode hinzugefügt und ermöglicht das Wiederfinden der Flasche bei einer entsprechenden Anfrage an den Rechner. Aus dem Magazin werden die einzelnen analytischen Abteilungen versorgt.

#### 4.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

##### 4.4.1 Anwendungsbereich

Zur Bestimmung von Uran und Thorium wird in den meisten Prozeßströmen die Röntgenfluoreszenzanalyse eingesetzt. Beide Elemente werden unter Verwendung eines Inneren Standards über ihre  $L\alpha$ -Linien bestimmt. Als Innere Standards werden verwendet

bei wäßrigen Lösungen : Strontium,

bei organischen Lösungen : Zirkonium.

Nähere Einzelheiten zur Methode sollen hier nicht beschrieben werden; zu erwähnen wäre lediglich die Art der Probenpräparation (4).

##### 4.4.2 Probenpräparation

Bei der jetzt noch benutzten manuellen Version klebt ein Membranfilter von 16 mm  $\emptyset$  auf einer einseitig mit Kleber beschichteten Folie, wird mit 50 Mikroliter Probeflüssigkeit beschickt, getrocknet und mit einer dünnen Hostaphanfolie abgedeckt. Das Ganze sitzt zur geometrischen Stabilisierung auf einem Plexiglasring (Abb. 6).

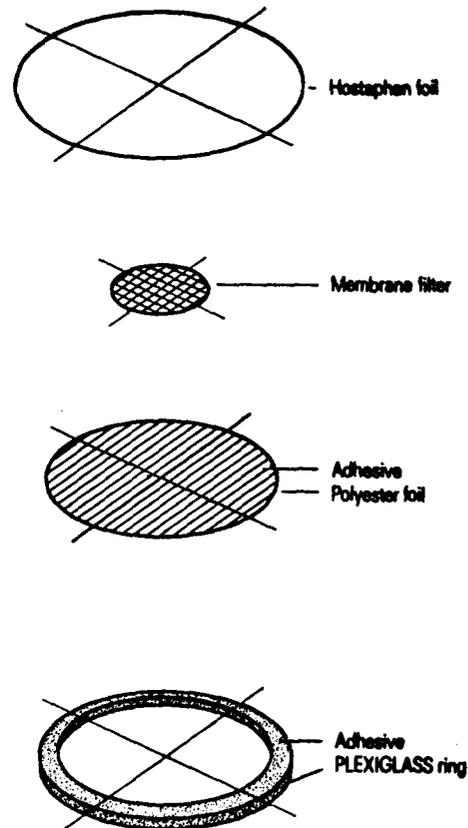


Abb. 6 : RFA-Meßprobe

Für den JUPITER-Betrieb wird eine Maschine diese Proben automatisch unter Rechnersteuerung in einer strahlenabgeschirmten Bleibox der Chemiezellen präparieren (Abb. 7).

#### 4.5 Potentiometrie

Zur Bestimmung des Gehaltes an freier Säure in verschiedenen Prozeßlösungen wird ein potentiometrisches Verfahren eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine alkalimetrische Titration nach Komplexierung von Schwermetallionen durch Kaliumoxalat.

Auf diese Weise ist ebenfalls eine redundante Uranbestimmung möglich.

Es werden Titrationsautomaten verwendet, deren on-line Anschluß an den Rechner vorgesehen ist.

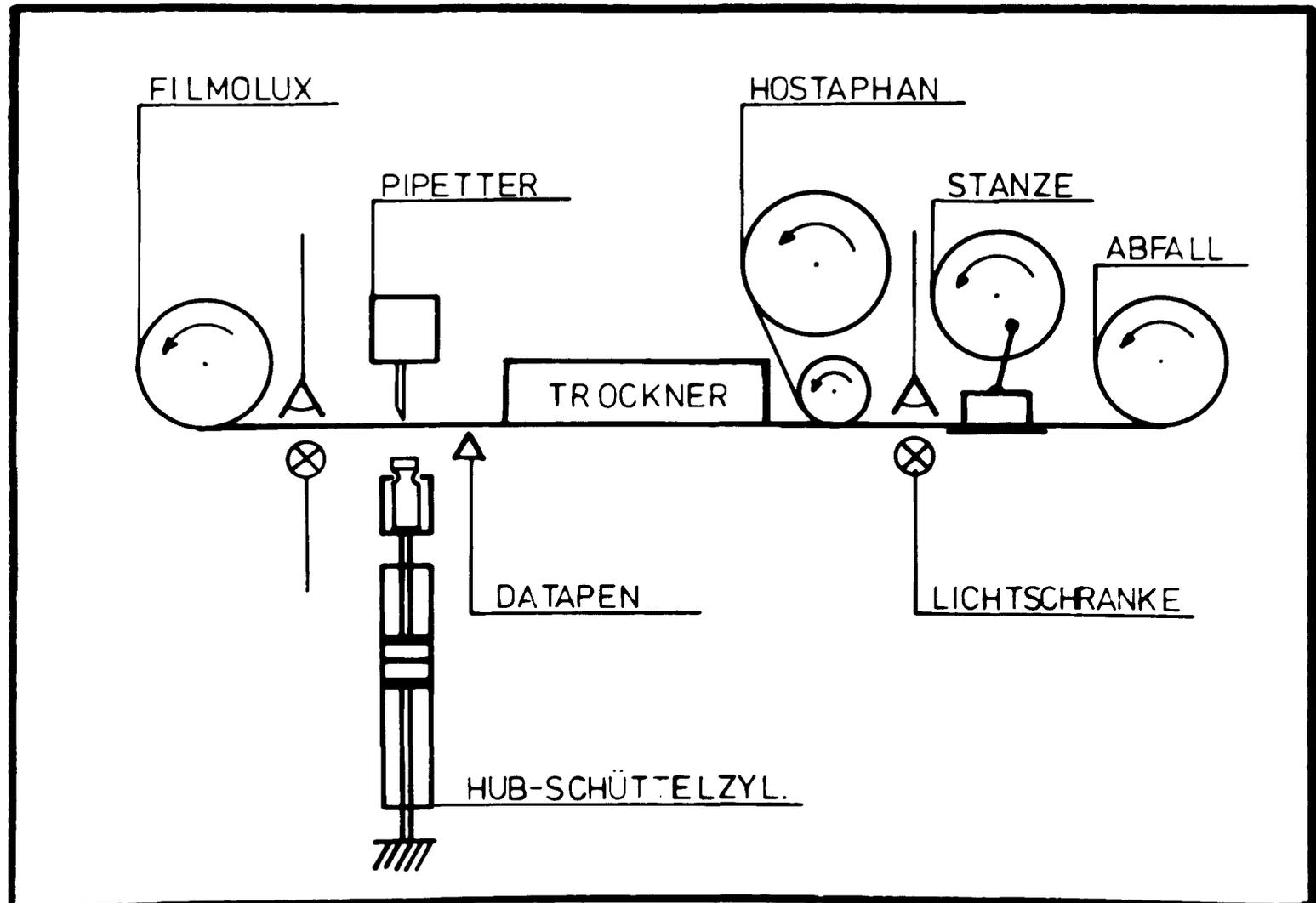


Abb. 7 :  
RFA - Probenpräparationschema

JUPITER  
ICT

#### 4.6 Alpha- und Massenspektrometrie

In verschiedenen Produktströmen, genauer im wäßrigen Abfall-, Thorium- und in dem aus dem Prozeß ausgeschiedenen organischen Raffinatstrom, dürfen nur minimale Mengen Uran verbleiben, weil der hier eventuell vorhandene Spaltstoff als Verlust zu betrachten ist.

Die Bestimmung des Gesamturangehaltes erfolgt über eine alpha-spektrometrische Bestimmung des  $^{232}\text{U}$ -Gehaltes nach der Methode der Isotopenverdünnungsanalyse nach einer extraktionschromatographischen Trennung von Spaltprodukten, Thorium, Neptunium und Plutonium an einer TBP/Voltalef-Säule (Abb. 8). Zuvor ist das ebenfalls vorhandene Protaktinium durch Adsorption an Vycorglas abgetrennt worden.

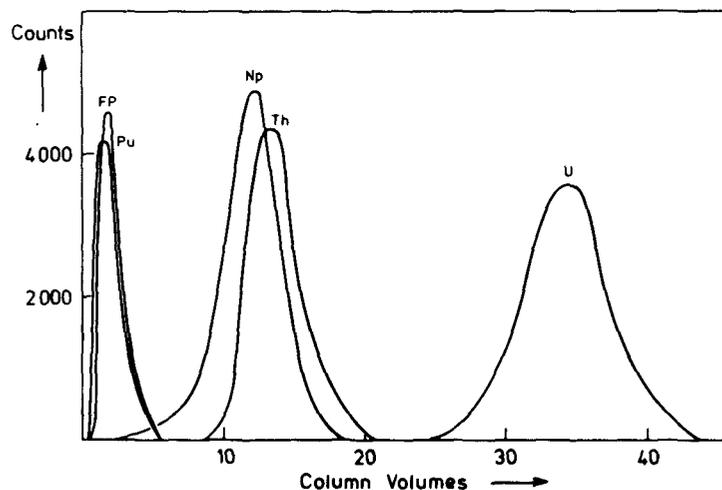


Abb. 8 : Elutionschromatogramm der Uranabtrennung

Um Daten über die Bildung anderer Aktiniden im Reaktor zu erhalten, und aus Gründen der Produktspezifikation, werden auch die Nuklide  $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$  und  $^{238}\text{Pu}$  in den entsprechenden Produktströmen bestimmt.

Die Probenpräparation für alphaspektrometrische Messungen erfolgt durch Elektrodeposition auf vernickelten Messingplättchen, wobei die quantitative Abscheidung der Nuklide durch Zugabe einer gewissen Menge Thorium zur Probelösung erzielt wird (5).

Die Massenspektrometrie dient zur Bestimmung der nicht konstanten Isotopenzusammensetzung der beiden Elemente Uran und Plutonium. Auch hier muß eine saubere Abtrennung der Elemente vorausgehen.

#### 4.7 Spaltprodukt-Gamma-Spektrometrie

Zur Bestimmung der Dekontaminationsfaktoren werden die Gammaaktivitäten interessierender Nuklide mit Hilfe von Germanium-Lithium-Detektoren bestimmt. Die Verarbeitung der Meßdaten soll direkt mit einem an das Spektrometer angeschlossenen Rechner erfolgen.

Für die Auslegung von Abschirmungen in einer technischen Versuchsanlage ist die Kenntnis der Gesamt-Gamma- bzw. der Gesamt-Beta-Aktivität der bei den einzelnen Prozeßschritten anfallenden Lösungen wichtig. Die Bestimmung dieser Gesamtaktivitäten soll mit NaJ-Detektoren bzw. Flüssigkeitsszintillatoren erfolgen.

#### 4.8 Gaschromatographie

Es ist bekannt, daß bei Wiederverwendung zu stark radiolysierten Extraktionsmittels Uranverluste durch Bildung nicht rückextrahierbarer Komplexe auftreten können. Demzufolge muß das Extraktionsmittel auf die Gehalte an besonders wirksamen Radiolyseprodukten untersucht werden. Hier sind Mono- und Dibutylphosphat zu nennen.

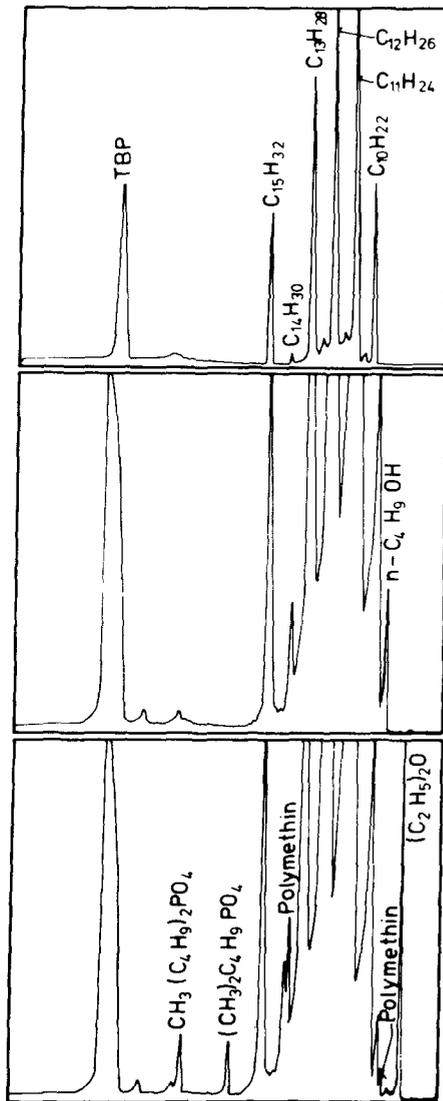
Deren Nachweis und ggf. Bestimmung erfolgt gaschromatographisch nach Überführung in die Metyl ester mit Diazomethan.

Abb. 9 zeigt die Chromatogramme eines Extraktionsmittels, bestehend aus techn. TBP und techn. Dodekan mit 10 % TBP, Pentadekan als Innerem Standard und Spuren von MBP, DBP und n-Butanol unter verschiedenen Bedingungen.

Abb. 10 zeigt die ermittelte Eichfunktion für TBP; Abb. 11 die Funktionen für MBP und DBP.

#### 5. Zusammenarbeit

Die erwähnten massenspektrometrischen Bestimmungen werden vom



Chromatogramm von 0,2 µL Extraktionsmittel (Vol.-%: techn. Dodekan, 88; techn. TBP, 10; Pentadekan, 2; MBP, DBP, je 250 ppm; n-Butanol, 500 ppm)  
 1 Min isotherm 70°C, 4°C/Min → 180°C  
 25 Min isotherm 180°C  
 FID - Unverestert - Logarithmisch

wie oben,  
jedoch 5 µL

wie oben,  
jedoch verestert

KFA - ICT

Abb. 9 :

Gaschromatographie  
des  
Extraktionsmittels

JUPITER

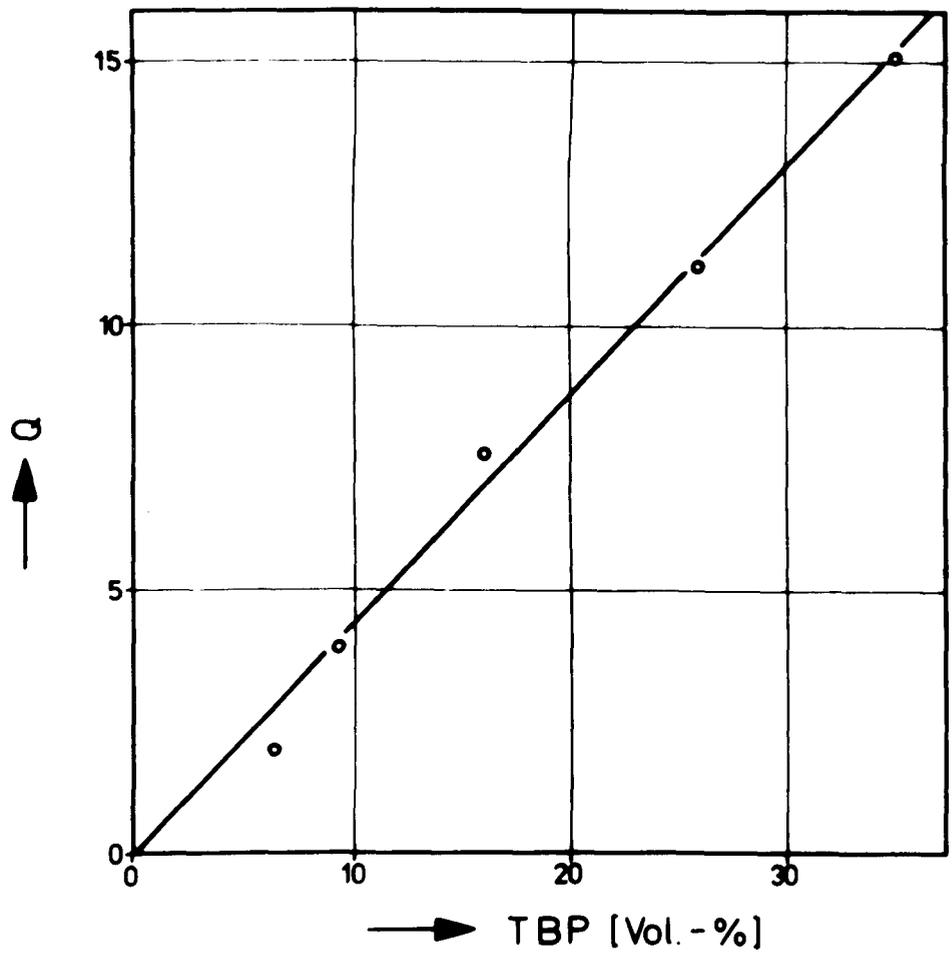


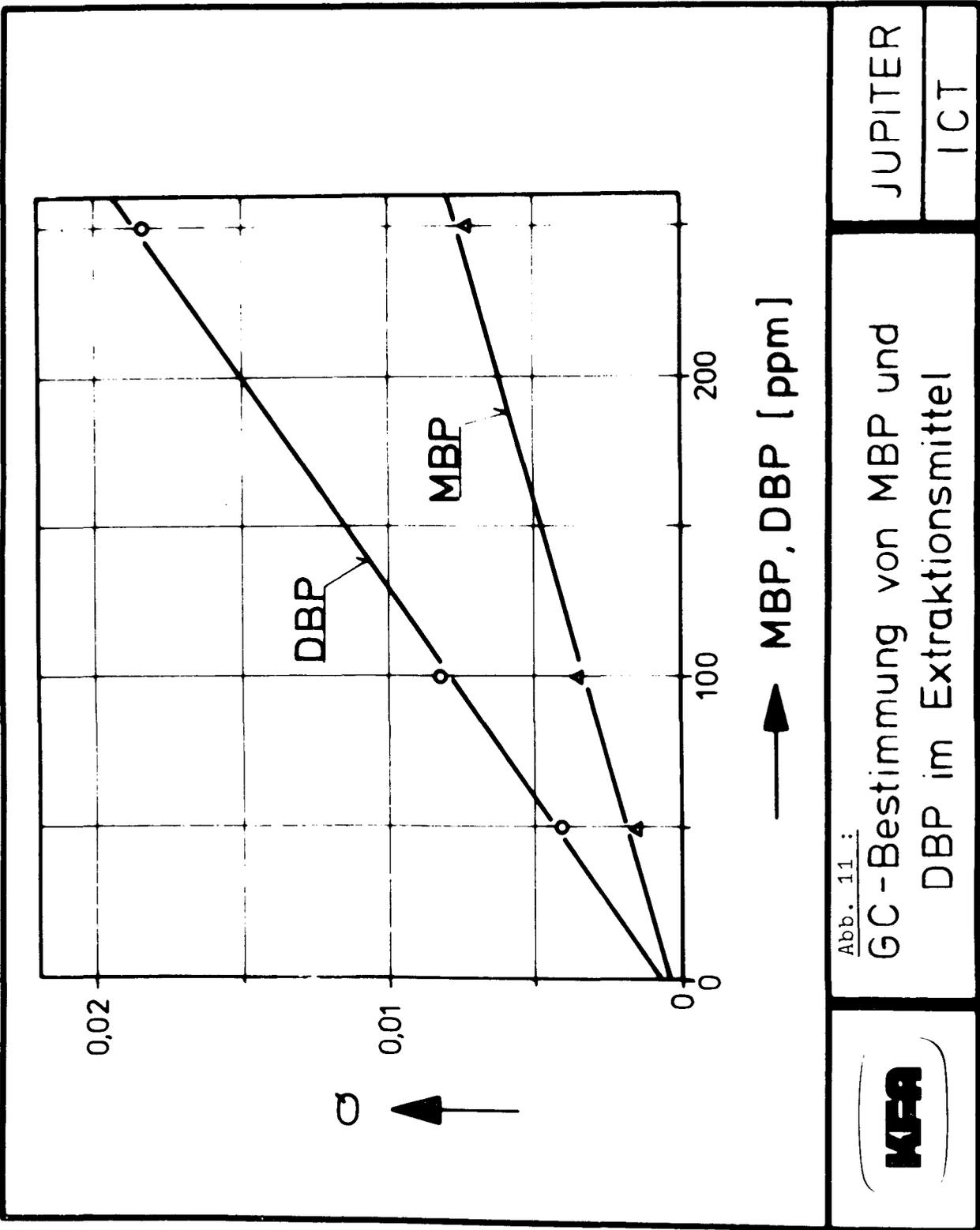
Abb. 10 :

Gaschromatographische Bestimmung  
 von Tributylphosphat im  
 Extraktionsmittel



JUPITER

ICT



Zentrallabor für Analytische Chemie (ZAC) ausgeführt.

Im Rahmen der Datenverarbeitung arbeiten wir eng mit dem Zentrallabor für Elektronik (ZEL) zusammen.