



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH  
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Institut für Reaktorbauelemente

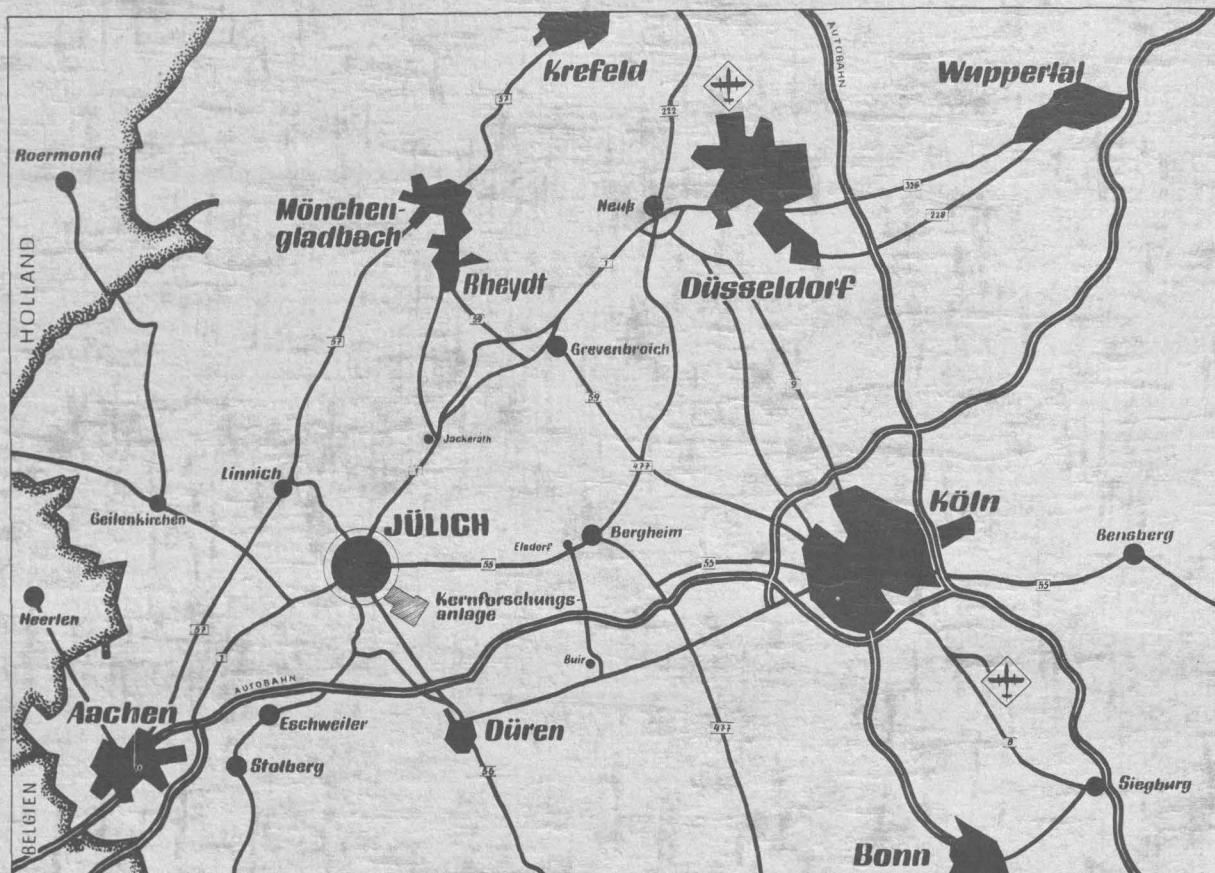
**Apparaturen und radiochemisches Verfahren  
für Uran-Leachttests  
bestrahlter beschichteter Partikeln**

von

Markus Stoepler

JüI - 568 - RB  
Dezember 1968

Als Manuskript gedruckt



**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 568**

Institut für Reaktorbauelemente Jül - 568 - RB

Dok.: Coated Particles - Leach-Tests  
Radioactive Solutions - Decontamination  
Ion Exchange - Separations

DK: 621.039.54 - 49 : 622.775  
621.039.7.14 : 614.876  
621.039.325 : 641.183.12

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

**Apparaturen und radiochemisches Verfahren  
für Uran-Leachtests  
bestrahlter beschichteter Partikeln**

von

Markus Stoeppler

Die mechanische Werkstatt des Instituts (Leitung: Herr A. Stelzer) erstellte in verhältnismäßig kurzer Zeit die Bleizelle und nahm die notwendigen Ein- und Umbauten vor. An diesen Arbeiten und an der Entwicklung der Löseapparatur war Herr S. Kiessling in jeder Phase beteiligt. Die Glasteile der Apparatur und Muster für die Frittenrohre wurden von Herr W. Neumann (Glasbläserei RBE) angefertigt. Herr P.H. Meyer (ZST) unterstützte uns im Frühjahr 1968 bei der Durchführung der Experimente, was wesentlich zum Einhalten des Zeitplans beitrug.

All diesen am Projekt Beteiligten sei für ihre Mitarbeit und ihren Eifer herzlich gedankt.

## Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung	1
2. Die Löseanordnung, apparative Details	2
3. Betrieb der Löseanordnung	7
3.1 Probe einbringen, Leach, Probe entfernen	7
3.2 Reinigung	8
3.3 Vorbereitung für die Dekontamination	9
3.4 Ergänzendes	9
3.4.1 Behandlung der Frittenrohre	9
3.4.2 Uranausbeute	10
4. Dekontamination der Lösungen	10
4.1 Ionenaustauscher, Chemikalien	10
4.2 Dekontaminationsverfahren	12
4.3 Ergänzendes	15
4.3.1 Übergang auf größere Partikel- mengen	15
4.3.2 Uranverluste, Gesamtausbeute	15
5. Apparative Modifikationen	16
6. Zusammenfassung	17
7. Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

Leachtests sind von den Herstellern beschichteter Partikeln - z.B. der Nukem - nach standardisierten Verfahren durchgeführte Löseversuche. Dabei soll festgestellt werden, ob der Urangehalt an der Oberfläche der Partikeln den jeweiligen Spezifikationen entspricht. Eine Wiederholung des Tests nach Bestrahlungsversuchen ist für die Beurteilung bestimmter Partikeltypen und Chargen nützlich.

Das zugrundegelegte Verfahren ist ein Laborverfahren der Nukem, bei dem Partien von 20 g unbestrahlten Partikeln bei erhöhter Temperatur in Salpetersäure digeriert werden, wobei nur das Uran auf der Oberfläche der Partikeln gelöst wird, ohne daß es zu einem Angriff auf die Schutzschicht (meist Pyrokohlenstoff) selbst kommt. In der Lösung wird das Uran analytisch bestimmt und der erhaltene Wert in Bruchteilen des Gesamt-Urangehalts der untersuchten Probe angegeben.

Der Auftrag zur Durchführung solcher Leachtests mit hochaktiven Proben erforderte die Entwicklung von Arbeitstechniken und Apparaturen in einer 10 cm-Bleizelle, die die Verarbeitung von Proben bis ca. 20 Curie erlaubte. Darüber hinaus mußten die Leachlösungen vom größten Teil der Spaltprodukte vor der Uranbestimmung befreit werden.

Dieser Bericht beschäftigt sich ausschließlich mit apparativen und radiochemischen Arbeiten, die von September 1967 bis März 1968 im Institut für Reaktorbauelemente von der chem. Arbeitsgruppe durchgeführt wurden. Die für die fluorimetrische Uranbestimmung

zusätzlich erforderlichen Untersuchungen, die Bestimmung selbst mit einer Diskussion der erhaltenen Werte, sowie die Ergebnisse der gammaspektrometrischen Messungen mit einem Ge (Li) - Detektor sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

## 2. Die Löseanordnung, apparative Details

Beim Leachtest an nicht bestrahlten Partikeln werden diese in einem Rundkolben behandelt und schließlich nach Entleerung in einem Filter ausgewaschen. Bei den hochaktiven Proben war in unserer Zelle, in der noch andere Arbeiten durchgeführt werden sollten, ein derartiges Vorgehen nicht möglich, da es unweigerlich zu einer deutlichen Kontamination geführt hätte. So schien es uns vorteilhaft, für Transport und Lösen den gleichen Teil zu verwenden. Nach einer Reihe von Vorversuchen - unter anderem auch mit einem Dreihalsrundkolben als Lösegefäß, entschieden wir uns, die Proben, deren Mengen mit ca. 0,1 g wesentlich niedriger lagen als bei den inaktiven Tests, in mit Duranfritten abgeschlossene Duranrohre einzufüllen und zu transportieren. Diese Frittenrohre werden in die Löseanordnung eingesetzt, Säure zugegeben, behandelt und nach dem Leach und dem Nachwaschen wieder herausgenommen.

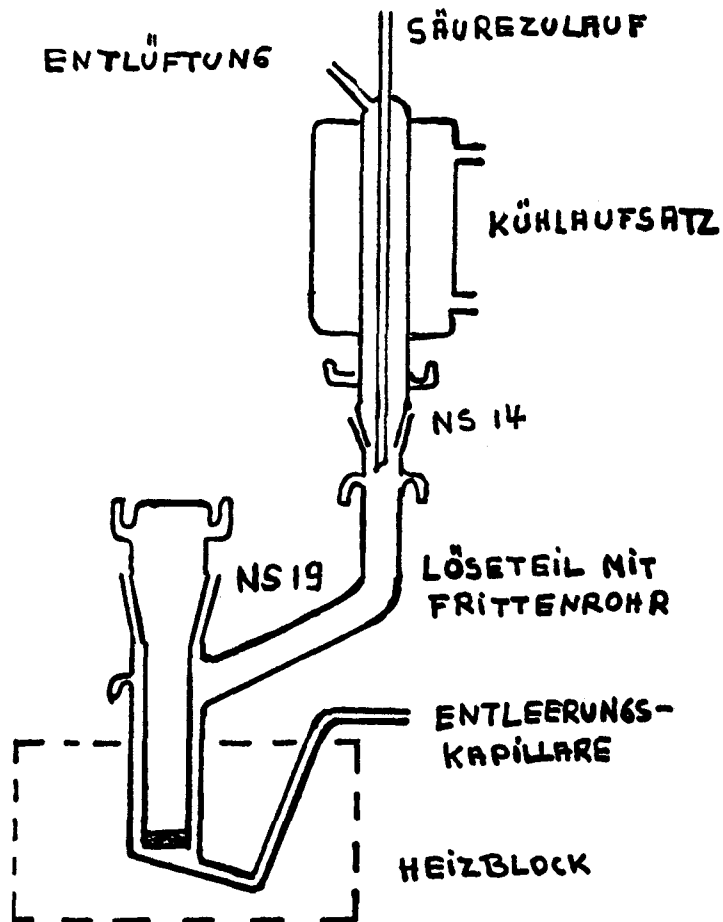


Abb. 1. Löseanordnung

Die Löseanordnung ist in Abb. 1 gezeigt; sie besteht aus dem eigentlichen Löseteil aus Duran 50, der das Frittenrohr aufnimmt und zur Entleerungskapillare hin einen abgeschrägten Boden besitzt, mit aufgesetztem Rückflußkühler an den der Säurezulauf und die Entlüftungsleitung angeschlossen sind.



Von den Frittenrohren wurden verschiedene Ausführungen erprobt (Abb.2)

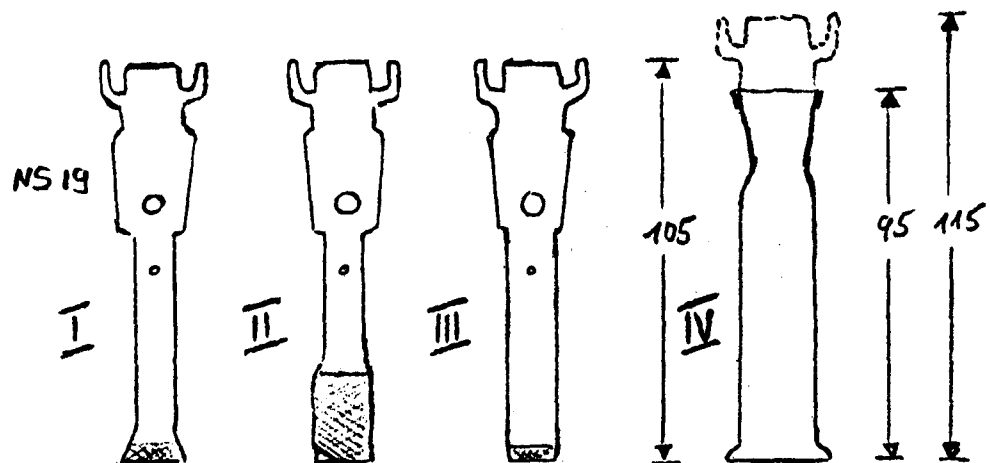


Abb. 2

Grundsätzlich ist der Aufbau gleich: im Schliffteil befindet sich eine Bohrung von 5-6 mm  $\phi$  zum Einfüllen der Partikeln, darunter eine kleinere Öffnung ( $\phi$  ca. 1,5 mm) zum Druckausgleich während des Lösens und Entleerens. Auf der Fritte, die das Rohr abschließt, liegen die Partikeln; sie ermöglicht die Diffusion des Lösungsmittels und des Gelösten.

Die Frittenrohre wurden in drei Varianten eingesetzt: I erhält eine D1-Fritte  $\phi$  10 mm, II einen sogenannten Frittenschuh aus D2-Material und der später erprobte Typ III wieder eine einfache Fritte, diesmal aber D0.

Ursprünglich zum Zurückhalten schwerlöslicher Rückstände beim Auflösen bestrahlter Kernbrennstoffproben entwickelt, wurden die Rohre vom Typ I und II mit gutem Erfolg verwendet, bis sie gegen Ende der Versuche vom Typ III ersetzt wurden, der sich im Uranrückhaltevermögen und auch in der mechanischen Stabilität als überlegen erwies.

Während des Transportes ruht das Frittenrohr in einem Schutzrohr (IV) mit Normalschliff, wobei durch eine Teflonmanschette abgedichtet wird. Durch die Verwendung von Teflonmanschetten bei allen Schliffverbindungen der Apparatur werden Störungen durch Fette vermieden.

Aus Sicherheitsgründen wurde statt eines Luft- oder Ölbad ein Glycerinbad verwendet, das bei einem Defekt an der Apparatur die radioaktive Lösung ohne Verspritzen aufnehmen kann, so daß eine Kontamination der auch für andere Arbeiten benötigten Zelle weitgehend vermieden wird.

Die Temperatur wird doppelt geregelt: Grob durch einen Leistungsbegrenzer (Elektrohahn), fein durch ein Kontaktthermometer im Aluminiumblock, der das Glycerinbad aufnimmt. Die Innentemperaturen - gemessen innerhalb des Löseteils - betragen 92-96°, was Heizbadtemperaturen von 105-111° entspricht.

In Abb. 3 ist diese Apparatur bei geöffneter Zelle zu sehen. Man erkennt rechts vorne neben dem Heizblock ein Rohrstück mit fernbedienbarer Klemme zum unten beschriebenen Fixieren des Frittenrohrs mit Schutzrohr vor dem Einsetzen in den Löseteil. (vgl.S. 7)

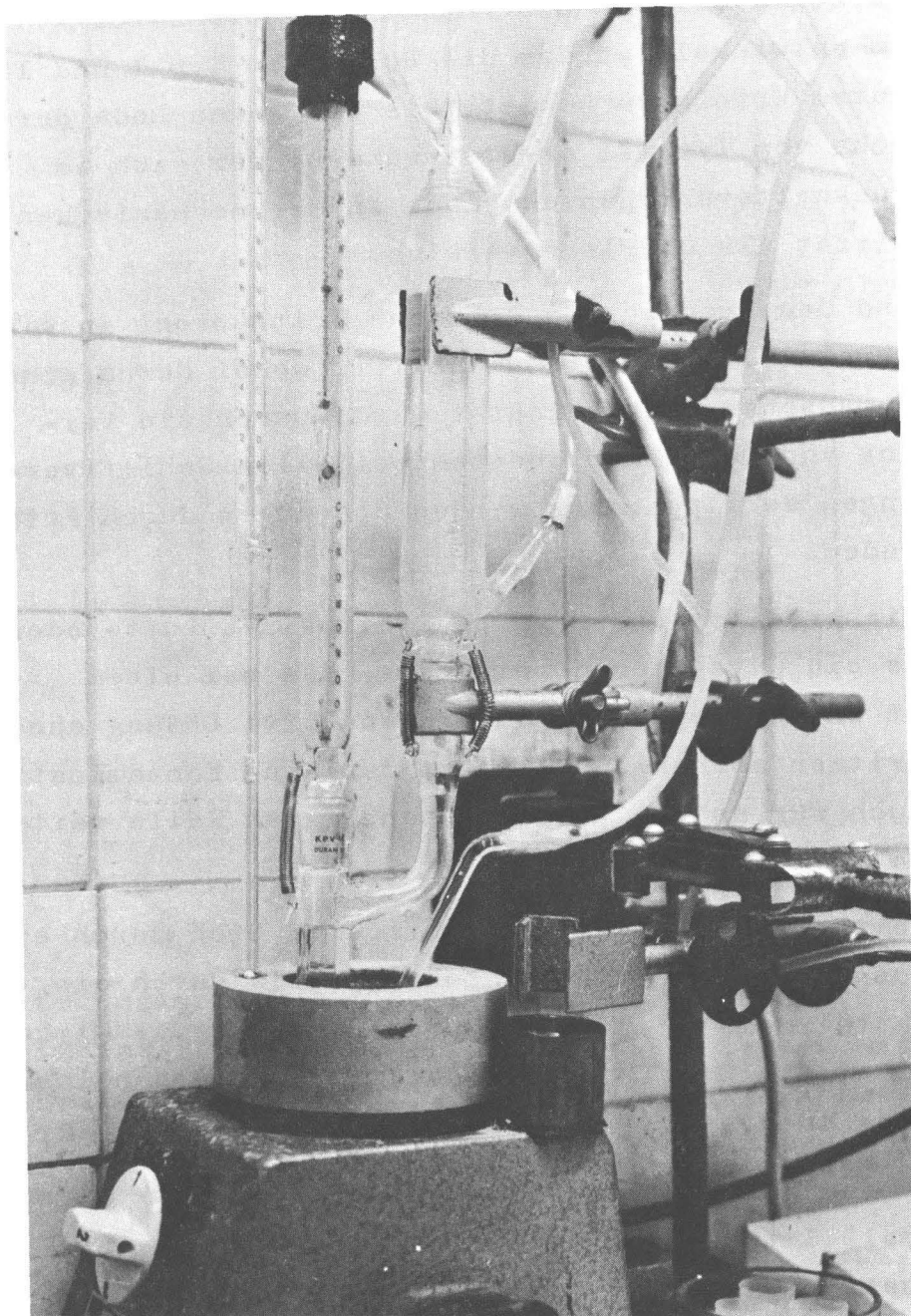


Abb. 3 Leachapparatur, Gesamtansicht

3. Betrieb der Löseanordnung3.1 Einbringen der Probe, Leach, Probe entfernen

Abb. 4 zeigt das Schema der gesamten Anordnung innerhalb und außerhalb der Zelle. Mit der Probe wird nun wie folgt verfahren:

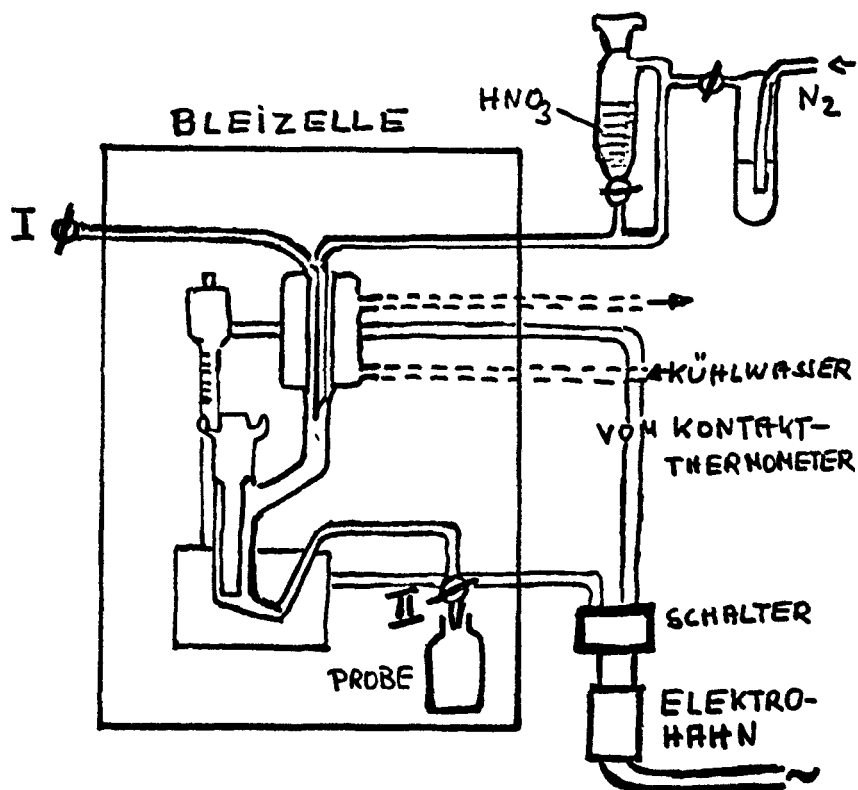


Abb. 4

- a) Nach dem Herausnehmen des Frittenrohrs mit Schutzrohr aus dem Transportbehälter wird das Schutzrohr am Stativ der Löseapparatur eingeklemmt, dann das beschichtete Partikel enthaltende Frittenrohr herausgenommen, in den Löseteil eingesetzt und mit einer Spiralfeder gesichert. Zu diesem Zeitpunkt wird die Heizung eingeschaltet.

- b) Nun läßt man aus dem Zulaufbehälter außerhalb der Zelle mit leichtem Überdruck (Entlüftungshahn I geöffnet, Hahn II geschlossen) ca. 3-4 ml 4n HNO<sub>3</sub> (Lsg.I) in den Löseteil laufen.
- c) Der Leachprozess dauert 8 Stunden, dann schaltet man die Heizung ab und drückt sofort die radioaktive, salpetersaure Lösung langsam (leichter Überdruck vom Zulaufbehälter her, Entlüftungshahn I geschlossen, Entleerungshahn II offen) in eine Polyäthylenflasche.
- d) Nach 2 Minuten werden von außen nochmals 3-4 ml der Lösung I wie unter a) zugegeben. Die Säuremenge richtet sich nach der unter a) zugegebenen. Bei diesem Nachwaschen sollte die Außentemperatur des Heizbads (Thermometeranzeige) noch ca. 100° betragen. Man läßt 5 Minuten im Gefäß und entleert wie unter c) beschrieben.
- e) Nach weiteren 5 Minuten wird nochmals mit 1 ml Lösung I nachgespült, dann nimmt man das Frittenrohr heraus, setzt ins Schutzrohr ein und überführt nach Lösen der Klemme in den Lernerbehälter, der dann ausgefahren und gegebenenfalls außen dekontaminiert wird.

### 3.2 Reinigung

Da sich die Urangehalte von Leachproben um zwei Größenordnungen unterscheiden können, ist eine gründliche Nachreinigung des Löseteils notwendig.

Nach kurzem Aufheizen wird, wie oben im Detail beschrieben, mit 5 ml 4n HNO<sub>3</sub> und aufgesetztem NS-Stopfen 30 min bei Leachtemperatur behandelt und in eine Polyäthylenflasche entleert. Danach wird 2 mal mit 5 ml dest. Wasser gewaschen.

Die zur Kontrolle mit einem Dosisleistungsmeßgerät überprüften Waschlösungen (die Meßwerte sollen maximal 1% der Werte der Leachlösung nicht übersteigen) können danach zum WASTE gegeben werden.

Die Löseapparatur ist nun wieder uranfrei und für eine weitere Probe vorbereitet.

### 3.3 Vorbereitung zur Dekontamination

In der Polyäthylenflasche mit der Leachlösung sind ca. 7-9 ml 4n HNO<sub>3</sub>. Man gibt die gleiche Menge 12n HCl zu, verschraubt und schüttelt durch. Die resultierende Lösung ist 2n an Salpetersäure und 6n an Salzsäure. Sie wird ausgeschleust (gammaskopimetrisch mit Li - gedriftetem Ge-Detektor), gemessen und dann - wie unter 4.2 beschrieben - auf den Ionenaustauscher gegeben und dekontaminiert.

### 3.4 Ergänzendes

#### 3.4.1 Behandlung der Frittenrohre

Die Frittenrohre müssen vor dem Gebrauch von Eisen (im mg-Bereich) und Spuren Uran befreit werden. Sie werden dazu zunächst mit 1n HCl, danach mit 4n HNO<sub>3</sub> gründlich ausgekocht, mit deionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Vermeidung von Verun-

reinigungen werden sie bis zum Beladen mit beschichteten Partikeln in Polyäthylenfolie eingeschiegelt.

#### 3.4.2 Uranausbeute

In einer Reihe von Versuchen mit jeweils 4 ml Uranlösung (Urankonzentrationen von 2,5; 25 und 50  $\mu\text{g/ml}$ ) wurde die Ausbeute bei dem oben angegebenen Verfahren bestimmt.

Unabhängig von den Ausgangskonzentrationen und der Reaktionszeit wurde für die anfangs verwendeten Frittenrohre des Typs I und II eine mittlere Ausbeute von  $92 \pm 4\%$  gefunden (Mittel aus 6 Versuchen). Der gegen Ende der Versuchsreihe verwendete Typ III mit Fritte DO ergab  $95 \pm 4\%$  als Mittel aus 5 Versuchen mit vier verschiedenen Frittenrohren.

#### 4. Dekontamination der Lösungen

Das zur Dekontamination angewandte Ionenaustauschverfahren wurde bereits an anderer Stelle (1) diskutiert; es führt bei Leachlösungen mit gealtertem Spaltproduktgemisch zu Dekontaminationsfaktoren von  $\geq 3 \times 10^3$ . Hier sollen lediglich die experimentellen Daten mitgeteilt werden.

##### 4.1 Ionenaustauscher, Chemikalien

Ionenaustauscher

Als Harz wurde Anionenaustauscher DOWEX 1x10, 200-400 mesh, gewaschen, abdekantiert und mit HCl vorbehandelt, verwendet.

Das Harz wurde dabei in Kleinsäulen, der in Abb.5 skizzierten Form eingefüllt und mehrmals mit  $H_2O$  und 6n HCl behandelt.

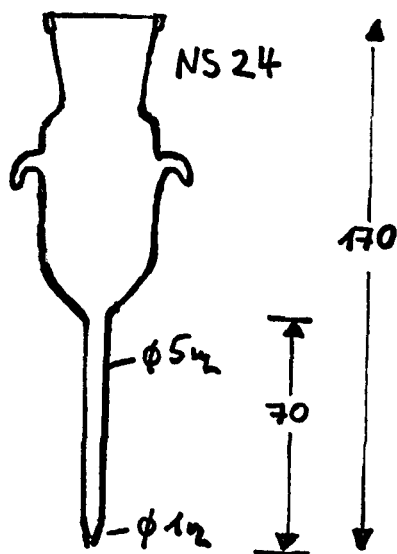


Abb. 5

Schließlich werden die Säulen nach abschließendem Behandeln mit 6n HCl wie die Frittenrohre in Polyäthylen eingesiegelt. So vorbehandelt bleiben die Säulen einige Monate gebrauchsfähig.



Chemikalien

- I 4n HNO<sub>3</sub> (p.a.) + 0,25 ml HF/1 Liter  
 II ca. 12n HCl; Handelsübliche mind. 36% ige Salzsäure von Analysenqualität wird mit Hilfe eines Anionenaustauschers von Eisen- und Uranspuren befreit. (Diese Säure wird bei der Herstellung der weiteren Salzsäure enthaltenden Lösungen nach Titration verwendet).  
 III 6n HCl/0.06n HF  
 IV 6n HCl  
 V 0.1n HCl  
 VI 0.2n HNO<sub>3</sub>

4.2 Dekontaminationsverfahren

(Vgl. die Übersicht Abb.6)

4.2.1 Einführendes

Nach dem Aufgeben der Lösung auf den Ionenaustauscher kann der Betrieb bei Normaldruck oder durch leichten Überdruck erfolgen. Die Dekontamination mit dem Ionenaustauscher dauert bei Normaldruck mit Säulen von 45 mm Länge etwa 11 Stunden (Flußrate ca. 0,1 ml/min).

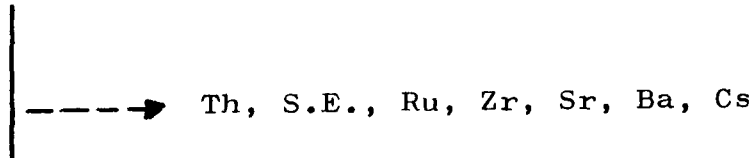
Bei Über- oder Unterdruck kann eine maximale Flußrate von 0,2 ml/min eingeregelt werden. Dadurch vermindert sich die benötigte Zeit auf ca. 5 Stunden.

Anordnungen für Über-, bzw. Unterdruckbetrieb solcher Kleinsäulen sind bereits ausführlich beschrieben worden (1,2).

Um jede Störung bei der nächsten Probe zu vermeiden, wird die verwendete Säule nach der Uranelution verworfen.

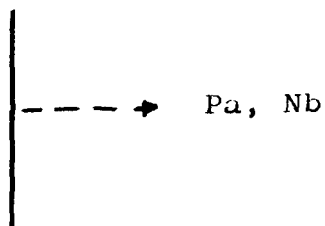
Salpetersaure Spaltproduktlsg.+Salzsäure, Einstellen  
der Lösung auf 2n HNO<sub>3</sub>/6n HCl

U, Th, Pa, S.E., Ru, Zr, Nb, Sr, Ba, Cs,



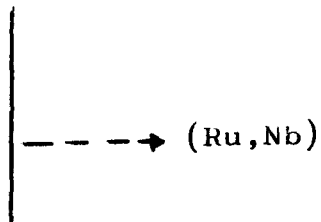
Nachwaschen und Elution

6n HCl/0.06n HF/1x20, 1x10 ml



Nachwaschen

6n HCl/2x20 ml



Uranelution

0.1n HCl/4 ml

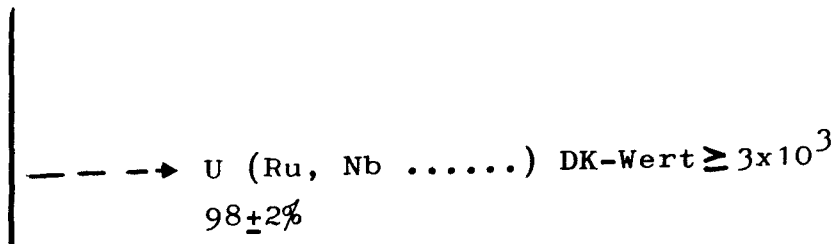


Abb. 6 Ionenaustauscherverfahren zur Dekontamination  
des Urans in Spaltproduktlösungen

- 4.2.2 a) Zugeben des nach 3.3 hergestellten Säuregemischs auf die Säule (notfalls in Portionen von 10-15 ml), wobei gewartet werden muß, bis die Lösung vollständig den Ionenaustauscher passiert hat.  
(I+II)
- b) Waschen und Elution mit 20 ml 6n HCl/0.06n HF (III)
- c) Waschen mit 10 ml 6n HCl/0.06n HF (III)
- d) Waschen mit 20 ml 6n HCl (IV)
- e) Waschen mit 20 ml 6n HCl (IV)
- Die Waschlösung e) muß vollständig durchgelaufen sein, dann wird das Uran eluiert:
- f) Uranelution: 4 ml 0,1 n HCl
- Eine Elutionskurve für den verwendeten Säulentyp ist in Abb. 7 wiedergegeben.

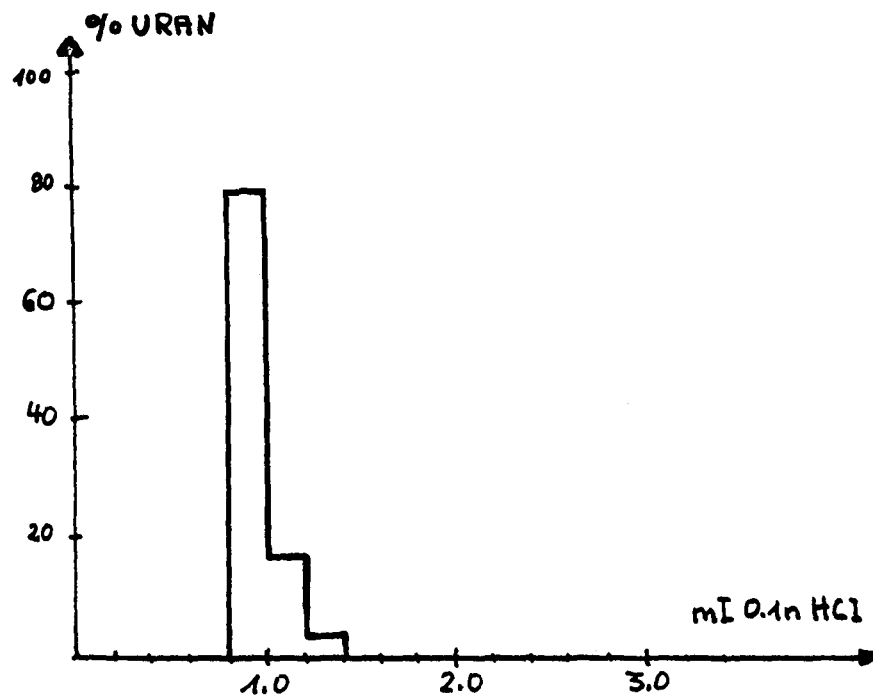


Abb. 7 Uranelutionskurve für 0,1n HCl, Säule DOWEX 1x10, 200-400 mesh,  $\varnothing$  0,5, Länge 4,5 mm, Uranmenge 250  $\mu$ g

g) Die Uranfraktion wird nun in einem - wie die Frittenrohre vorbehandelten - Quarz- oder Teflonschälchen zur Trockne gebracht, in der Wärme mit 4 ml 0,2n  $\text{HNO}_3$  aufgenommen und sorgfältig in eine Polyäthylenflasche überführt. Man spült das Schälchen mit 1 ml 0,2n  $\text{HNO}_3$  nach und gibt zur Lösung in die Flasche. Diese Lösung kann ohne zusätzliche Reinigungsoperationen unmittelbar zur fluorimetrischen Uranbestimmung verwendet werden.

#### 4.3 Ergänzendes

##### 4.3.1 Übergang zu größeren Partikelmengen

Beim Behandeln größerer Partikelmengen (bis ca. 2 Gramm) in etwa der gleichen Anordnung und mit Frittenrohren vom Typ III muß mit einem Gesamtvolumen der Leach- und Waschlösungen von über 20 ml gerechnet werden. Das erfordert eine Modifikation beim Beladen der Austauschersäule: Man gibt das resultierende Säuregemisch portionsweise - etwa in zwei Portionen zu 10-15 ml auf die Säule, dadurch werden Uranverluste beim Ionenaustausch vermieden.

##### 4.3.2 Uranverluste, Gesamtausbeute 3 und 4

Unter 3.4.2 wurde der Mittelwert für die Uranausbeute nach dem Lösen mit 92 (bzw. 95) % angegeben. Beim Ionenaustausch treten bei sorgfältigem Arbeiten nur sehr geringe Verluste auf. Als Mittelwert aus drei Versuchen mit jeweils 280  $\mu\text{g}$  Uran wurde eine Ausbeute von  $98_{\pm 1}\%$  festgestellt.

Die Uranbestimmungen wurden nach einem spektral-photometrischem Verfahren in Anlehnung an eine Arbeit von GARDNER et al (3) durchgeführt.

Im Normalfall kann man somit beim beschriebenen Verfahren mit einer Gesamtausbeute von mindestens 90% rechnen.

#### 5. Apparative Modifikationen

Eine einfachere und robustere Version der Löseapparatur für größere Partikelmengen zum Betrieb in einer nur für Leachversuche vorgesehenen Zelle wurde Anfang 1968 erprobt. Über diese Versuche wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Hier sei nur erwähnt, daß der Rückflußkühler ohne weiteres durch einen solchen aus rostfreiem Stahl ersetzt werden kann. Merkliche Eisenanteile wurden im Kondensat nicht festgestellt. Bei Ersatz des Löseteils durch einen aus rostfreiem Stahl **trat jedoch** bei stellenweise starker Verdünnung der 4n  $\text{HNO}_3$  durch rücklaufendes Kondenswasser merkliche Korrosion auf, was den Fremdionenanteil in der Lösung stark erhöhte. Um dieses zu umgehen, wurde ein Löseteil aus Duran vorgesehen. Da die Leachtests einschließlich der apparativen Anpassungen wegen der hohen Aktivitäten ( $> 20 \text{ Ci}$ ) in Zukunft vom Institut für Reaktorwerkstoffe, Abteilung Heiße Zellen durchgeführt werden, stellten wir diese Experimente im März 1968 ein.

6. Zusammenfassung

Es wird eine Leachanordnung für ca. 0,1 g beschichtete Partikeln mit hohem Abbrand in einer 10 cm-Bleizelle im Detail beschrieben. Das Transportrohr für die Proben ist dabei zugleich Teil des Lösegefäßes, was eine merkliche Kontamination des Zelleninneren unterbindet.

Die Zugabe der Säuren und **das Nachwaschen der Apparatur** erfolgt von außerhalb der Zelle.

Weiter wird das Dekontaminationsverfahren für die erhaltenen radioaktiven Lösungen im mCi-Bereich- mit einem Ionenaustauscher DOWEX 1-ausführlich erläutert und die Uranausbeute für Lösen und Dekontamination angegeben.

Abschließend wird auf apparative Entwicklungen für wesentlich größere Aktivitäten und Probenmengen hingewiesen.

## LITERATURVERZEICHNIS

1. M.Stoeppler,           VERSUCHE ZUR DEKONTAMINATION  
VON URAN-VI-LÖSUNGEN MIT IONEN-  
AUSTAUSCHERN IN HCl/HNO<sub>3</sub> -  
SYSTEMEN  
Tagungsvortrag Radioanalytical  
Conference, Starý Smokovec  
23.-26 April 1968, soll demnächst  
publiziert werden.
  
2. L.Wish et al           QUANTITATIVE RADIOCHEMICAL  
CARRIER-FREE PROCEDURES, USNRDL-  
469, 1960
  
3. Gardner et al        THE SPECTROPHOTOMETRIC DETER-  
MINATION OF TRACE AMOUNTS OF  
URANIUM, La-3551, 1966