



Institut für Sicherheitsforschung  
und Reaktortechnik

***Probenaufschluß und Festphasenextraktion  
zur Anreicherung und Trennung von  
Actinoiden aus radioaktiven Abfällen***

*Sandra Gertrud Maischak*







***Probenaufschluß und Festphasenextraktion  
zur Anreicherung und Trennung von  
Actinoiden aus radioaktiven Abfällen***

*Sandra Gertrud Maischak*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3760**

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-3760

D 82 (Diss. RWTH Aachen, 2000)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

## **Probenaufschluß und Festphasenextraktion zur Anreicherung von Actinoiden aus radioaktiven Abfällen**

Im Rahmen der zerstörenden Charakterisierung von radioaktiven Abfällen müssen die zu analysierenden Actinoiden von Matrixbestandteilen möglichst elementspezifisch abgetrennt werden. Das Mikrowellendruckaufschlußverfahren stellt eine zeitsparende Aufschlußmethode für radioaktive Abfallproben dar. Mit dieser Methode werden feste Proben unter Zusatz von verschiedenen Säuren in Teflon-druckautoklaven aufgeschlossen. Es wurden unterschiedliche Mikrowellenprogramme für alle gängigen radioaktiven Abfallmatrizes wie Zement, Ionenaustauscherharze, Filterstäube, Schlämme und mineralische Strahlsände entwickelt, die Aufschlußzeiten von ca. 1,5 Stunden, inklusive Abkühlzeit, erlauben.

Die Abtrennung der Actinoiden aus den flüssigen Proben erfolgte mit Hilfe der Festphasenextraktion. Für die Durchführung der Versuche wurden einerseits kommerziell erhältliche Extraktionsharze, wie Actinide-, TRU-, UTEVA- und TEVA Resin™, der Firma Eichrom, benutzt. Andererseits wurde speziell zur Actinoiden Lanthanoiden-Trennung ein selbst hergestelltes Extraktionsharz mit Cyanex 301 verwendet. Mit einer zweistufigen Trennung konnten 99,4 % der Lanthanoiden abgetrennt werden. Ein Trennungsgang mit Hilfe der Eichromharze wurde erfolgreich auf die Abfallmatrizes angepaßt und mit Hilfe eines Laborroboters automatisiert. Besonders sinnvoll ist es, eine vorherige Matrixabtrennung mit Actinide Resin™ durchzuführen. Durch die  $\alpha$ -Analytik der Actinoidenfraction ist eine grobe Qualifizierung der Probe möglich. Das Extraktionsmittel, das zusammen mit den Actinoiden von der Säule eluiert wurde, konnte durch ein neu entwickeltes Verfahren mit Hilfe eines Mikrowellendruckaufschlusses oxidativ zerstört werden.

Die abschließende Bestimmung der Actinoiden wurde mit Hilfe der  $\alpha$ -Spektrometrie durchgeführt. Als geeignete Probenpräparation, zur Herstellung von Proben mit möglichst dünner Schichtdicke, erwies sich die Elektrodeposition. Diese konnte soweit optimiert werden, daß Präparate hergestellt wurden, deren Halbwertsbreiten im  $\alpha$ -Spektrometer 18 keV betrugen.

## **Sample digestion and solid-phase extraction for the enrichment of actinides from radioactive waste**

For the destructive characterization of radioactive waste, the actinides to be analysed must be separated from matrix components, if possible, in an element-specific manner. Microwave pressure digestion is a time-saving digestion method for radioactive waste samples. This method serves to digest solid samples in teflon pressure autoclaves with the addition of various acids. Different microwave programs have been developed for all common radioactive waste matrices such as cement, ion exchange resins, filter dusts, sludges and mineral blasting sands permitting digestion times of approx. 1.5 hours including time for cooling.

The partitioning of the actinides from the liquid samples was carried out with the aid of solid-phase extraction. For the experiments, on the one hand, commercially available extraction resins such as Actinide, TRU, UTEVA and TEVA resin™ from Eichrom were used. On the other hand, an extraction resin with Cyanex 301 produced in-house was employed specifically for actinide-lanthanide partitioning. It was possible to separate 99.4 % of the lanthanides by a two-stage partitioning process. A partitioning run using the Eichrom resins was successfully adapted to the waste matrices and automated with the aid of a laboratory robot. It is particularly meaningful to perform a prior matrix partitioning with Actinide resin™. A rough qualification of the sample is possible by the  $\alpha$ -analysis of the actinide fraction. The extractant, which was eluted from the column together with the actinides, was destroyed oxidatively by means of a newly developed technique using microwave pressure digestion.

The final determination of the actinides was performed with the aid of  $\alpha$ -spectrometry. Electrodeposition proved to be a suitable method for the preparation of samples with minimum possible layer thickness. This preparation technique was optimized so as to provide samples with half-widths of 18 keV in the  $\alpha$ -spectrometer.



# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                                           |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>A</b> | <b>Einleitung .....</b>                                                                                   | <b>1</b>  |
| A.1      | Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit .....                                                                | 3         |
| <b>B</b> | <b>Stand der Technik .....</b>                                                                            | <b>5</b>  |
| B.1      | Trennung von Actinoiden – ein Literaturüberblick .....                                                    | 5         |
| B.1.1    | Flüssig-Flüssig-Extraktion .....                                                                          | 5         |
| B.1.1.1  | Cyanex 301 zur Actinoiden Lanthanoiden-Trennung .....                                                     | 8         |
| B.1.2    | Extraktionschromatographie .....                                                                          | 10        |
| B.1.2.1  | Begriffe und Formeln in der Extraktionschromatographie .....                                              | 11        |
| B.1.2.2  | Eigenschaften des TRU Resin™ .....                                                                        | 12        |
| B.1.2.3  | Eigenschaften des UTEVA Resin™ .....                                                                      | 14        |
| B.1.2.4  | Eigenschaften des TEVA Resin™ .....                                                                       | 16        |
| B.1.2.5  | Eigenschaften des Actinide Resin™ .....                                                                   | 17        |
| B.1.2.6  | Bisherige Forschungsergebnisse .....                                                                      | 20        |
| B.2      | Grundlagen der Aktivitätsmessungen .....                                                                  | 22        |
| B.2.1    | Alpha-Spektrometrie .....                                                                                 | 22        |
| B.2.2    | Liquid Scintillation Counting (LSC) .....                                                                 | 24        |
| B.2.3    | Gamma-Spektrometrie .....                                                                                 | 24        |
| <b>C</b> | <b>Experimenteller Teil .....</b>                                                                         | <b>25</b> |
| C.1      | Geräte und Reagenzien .....                                                                               | 25        |
| C.2      | Allgemeine Arbeitsvorschriften .....                                                                      | 27        |
| C.2.1    | Herstellung von Reagenzien .....                                                                          | 27        |
| C.2.2    | Durchführung der Mikrowellendruckaufschlüsse .....                                                        | 28        |
| C.2.3    | Durchführung der säulenchromatographischen Trennungen mit Eichchromsäulen .....                           | 30        |
| C.2.4    | Herstellung von Extraktionsharzen mit Cyanex 301 .....                                                    | 34        |
| C.2.4.1  | Reinigung des Cyanex 301 .....                                                                            | 34        |
| C.2.4.2  | Reinigung der Polymerharze .....                                                                          | 36        |
| C.2.4.3  | Imprägnierung der Polymerharze .....                                                                      | 36        |
| C.2.5    | Charakterisierung der Beladung der Extraktionsharze durch Titration .....                                 | 36        |
| C.2.6    | Ermittlung von Verteilungskoeffizienten .....                                                             | 37        |
| C.2.7    | Durchführung von säulenchromatographischen Trennungen mit selbst<br>hergestellten Extraktionsharzen ..... | 37        |
| C.3      | Probenvorbereitung zur Aktivitätsmessung .....                                                            | 38        |
| C.3.1    | Alpha-Spektrometrie .....                                                                                 | 38        |
| C.3.2    | LSC .....                                                                                                 | 40        |
| C.3.3    | Gamma-Spektrometrie .....                                                                                 | 41        |

|            |                                                                                         |            |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>D</b>   | <b>Hauptteil.....</b>                                                                   | <b>43</b>  |
| <b>D.1</b> | <b>Mikrowellendruckaufschlüsse von radioaktiven Abfallproben.....</b>                   | <b>43</b>  |
| D.1.1      | Aufschluß von Zement .....                                                              | 45         |
| D.1.2      | Aufschluß von Filterstäuben.....                                                        | 48         |
| D.1.3      | Aufschluß von Schlacken .....                                                           | 49         |
| D.1.4      | Aufschluß von Ionenaustauscherharzen .....                                              | 51         |
| D.1.5      | Aufschluß von Proben aus einer Uranerzaufarbeitungsanlage .....                         | 53         |
| D.1.6      | Zusammenfassung der Ergebnisse der Mikrowellendruckaufschlüsse .....                    | 54         |
| <b>D.2</b> | <b>Vorstellung des neu entwickelten Trennschemas zur Actinoidentrennung.....</b>        | <b>56</b>  |
| D.2.1      | Ergebnisse der säulenchromatographischen Trennungen mit Eichchromsäulen .....           | 57         |
| D.2.1.1    | Ergebnisse mit Actinide Resin™ .....                                                    | 57         |
| D.2.1.1.1  | Zerstörung des Extraktionsmittels DIPEX .....                                           | 60         |
| D.2.1.2    | Ergebnisse mit TEVA Resin™ .....                                                        | 63         |
| D.2.1.3    | Ergebnisse mit UTEVA Resin™ .....                                                       | 67         |
| D.2.1.4    | Ergebnisse mit TRU Resin™ .....                                                         | 72         |
| D.2.1.5    | Automatisierung des Trennungsgangs .....                                                | 75         |
| D.2.2      | Ergebnisse der mit Cyanex 301 imprägnierten Harze .....                                 | 77         |
| D.2.2.1    | Vergleich der einzelnen Polymerharze .....                                              | 78         |
| D.2.2.2    | Versuche mit Cyanex 301 und TBP beladenem SiO <sub>2</sub> -P .....                     | 83         |
| D.2.2.3    | Säulenchromatographische Trennungen der mit Cyanex 301 beladenen Extraktionsharze ..... | 87         |
| <b>D.3</b> | <b>Bewertung der alpha-spektrometrischen Ergebnisse .....</b>                           | <b>91</b>  |
| <b>E</b>   | <b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>                                                | <b>95</b>  |
| <b>F</b>   | <b>Literatur .....</b>                                                                  | <b>99</b>  |
| <b>G</b>   | <b>Anhang .....</b>                                                                     | <b>109</b> |
| G.1        | Mikrowellenprogramme .....                                                              | 109        |
| G.2        | Programme für den Laborroboter.....                                                     | 114        |
| G.3        | Abbildungsverzeichnis .....                                                             | 120        |
| G.4        | Tabellenverzeichnis .....                                                               | 122        |
| G.5        | Abkürzungen und Bezeichnungen .....                                                     | 123        |

## A Einleitung

Die sichere Entsorgung radioaktiver Abfälle ist nur bei genauer Kenntnis der Abfallzusammensetzung sowie der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Abfälle möglich. Daher hat das Bundesamt für Strahlenschutz im Auftrage des Bundes Endlagerungsbedingungen für die Endlagerung radioaktiver Abfallgebinde festgelegt, die von den radioaktiven Abfällen erfüllt werden müssen. Die Kontrolle der Einhaltung dieser Endlagerungsbedingungen erfolgt durch Gebindeprüfung direkt oder durch Verfahrensqualifikationen indirekt. Heute werden radioaktive Abfälle nach qualifizierten Verfahren, die von den zuständigen Aufsichtsbehörden genehmigt wurden, für die Endlagerung konditioniert. Andernfalls wird die Qualität dieser Abfälle stichprobenartig geprüft. Diese Entsorgungsstrategie wird seit ca. 15 Jahren verfolgt. Für ältere Abfälle, die mit nicht qualifizierten Verfahren konditioniert wurden oder deren Dokumentation unzureichend ist, ist eine umfangreiche Überprüfung der Abfallgebinde notwendig. Dies macht genauere Prüfungen bei Abfällen mit wechselndem Nuklidvektor, wie sie z.B. in Forschungseinrichtungen anfallen, notwendig. Ein zentraler Punkt bei der Charakterisierung radioaktiver Abfälle ist daher die genaue Bestimmung des Nuklidinventars.

Für die Charakterisierung der vorhandenen Radionuklide in Abfallgebinden werden zwei verschiedene Prüfmethoden unterschieden. Bei den zerstörungsfreien Prüfmethoden wird ein komplettes Abfallgebinde untersucht. Dabei werden folgende Methoden verwendet:

- a) Messung der Oberflächendosisleistung zur Bestimmung der  $\gamma$ -Dosis als auch der Neutronendosis.
- b) Transmissions- $\gamma$ -Spektrometrie zur Bestimmung der Dichteverteilung im Abfallgebinde.
- c) Emissions- $\gamma$ -Spektrometrie zur Bestimmung der  $\gamma$ -emittierenden Radionuklide mit einer Energie  $\geq 59$  keV.
- d) Passive Neutroneninterrogation zur Bestimmung von Spontanspaltern (Actinoide).
- e) Aktive Neutroneninterrogation zur Bestimmung von spaltbaren Nukliden (Actinoide).

Die Bestimmung von Radionukliden mit  $\gamma$ -Energien  $< 500$  keV mit der Emissions- $\gamma$ -Spektrometrie ist problematisch, da die Abschirmungseffekte, hervorgerufen durch die Abfallmatrix, bei kleineren Energien die Messung stark beeinflussen. Der Compton-Effekt harter  $\gamma$ -Strahler hat einen zusätzlichen Einfluß auf die Messung. Reine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Emitter können mit diesen Methoden ebenfalls nicht bestimmt werden. Die Methoden d) und e) sind noch in der Entwicklung und haben zur Zeit unzureichende Nachweisgrenzen. Die Actinoiden sind zumeist reine  $\alpha$ -Strahler und müssen daher mittels zerstörender Prüfmethode charakterisiert werden. Hierzu muß dem Abfall eine Probe entnommen werden, wobei die Integrität des ursprünglichen Abfallgebundes zerstört wird. Die Abfallproben werden dann durch matrix- und nuklidabhängige Aufschlußverfahren in eine Lösung überführt. Die in diesen Lösungen enthaltenen Actinoiden müssen sowohl von Matrixbestandteilen als auch untereinander (Elementauftrennung) getrennt werden, um eine  $\alpha$ -spektrometrische Bestimmung zu ermöglichen. Sowohl zur Überführung des Abfalls in Lösung als auch zur Actinoidentrennung sind verschiedene Verfahren anwendbar.

Die Abtrennung der Actinoiden aus radioaktiven Abfällen ist nicht nur zu deren Charakterisierung sinnvoll. Die langlebigen Transurane, zu denen die Actinoiden Neptunium, Plutonium, Americium und Curium gehören, stellen in den Langzeitsicherheitsberechnungen die höchste radiotoxische Gefährdung in einem Endlager dar. Können diese abgetrennt werden („Partitioning“), kann das gesamte Gebinde, da dessen Sicherheitsrisiko zur Langzeitlagerung erheblich gesenkt wurde, unter einfacheren und kostengünstigeren Bedingungen entsorgt werden. In einem weiteren Schritt können die abgetrennten Actinoiden durch Beschuß mit Neutronen in kurzlebige oder stabile Nuklide überführt werden („Transmutation“). Da die Lanthanoiden aufgrund ihrer hohen Neutronenabsorptionsquerschnitte die Effizienz einer solchen Transmutation erheblich verringern, ist es unerlässlich, diese vor einer Transmutation der Actinoiden abzutrennen.

## A.1 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

Verschiedene radioaktive Abfallmatrizes, wie z.B. Zement, Schlacken, Stäube, Ionenaustauscherharze, Verdampferkonzentrate usw., sollten zur Charakterisierung der enthaltenen  $\alpha$ -Strahler in Lösungen überführt werden. Die Proben sollten einem einfachen Lösungsverfahren unterzogen werden. Der Mikrowellendruckaufschluß ermöglicht einen schnellen und sauberen Aufschluß von verschiedenartigsten Proben. Dazu war jedoch eine Verfahrensentwicklung und Anpassung an die unterschiedlichen Probenmatrizes nötig.

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, die Actinoiden aus den Abfalllösungen von Matrixbestandteilen und auch untereinander zu trennen. Zur Problemlösung wurde die Festphasenextraktion oder auch Extraktionschromatographie benutzt. Die Entwicklung eines automatisierten Trennungsganges unter Verwendung eines Laborroboters mit Hilfe von Extraktionsharzen stand dabei im Vordergrund. Des weiteren sollten Extraktionsharze und daraus Extraktionsssäulen zur Trennung von Lanthanoiden-Actinoiden-Gemischen hergestellt werden. Zur Charakterisierung der Actinoiden unter Einsatz der  $\alpha$ -Spektrometrie war die Entwicklung und Anpassung geeigneter Präparationsverfahren erforderlich.



## B Stand der Technik

### B.1 Trennung von Actinoiden – ein Literaturüberblick

Die Actinoidentrennung hat ihren Ursprung in der Entdeckung der Radioaktivität. Crookes und Becquerel fanden heraus, daß eine Lösung, die Uran enthält, bei der Zugabe von Carbonat einen Niederschlag bildet, der die  $\beta$ -,  $\gamma$ -Radioaktivität enthielt, während das Uran in Lösung blieb [1]. Rutherford und Soddy machten ähnliche Beobachtungen bei Thorium [2]. Marie und Pierre Curie begannen ein Programm zur Trennung der einzelnen Komponenten der Pechblende. 1898 entdeckten sie das Element Polonium, das 400 mal radioaktiver als Uran ist [2]. Die Trennmethode, die diese Pioniere benutzten, war die Fällung, die bis zum Ende des zweiten Weltkrieges die dominierende Technik darstellte. Danach wurde die Flüssig-Flüssig-Extraktion die Haupttechnik zur Actinoidentrennung. Großtechnisch wird diese heutzutage in der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen eingesetzt. Mit Hilfe von Tributylphosphat (TBP) als Extraktionsmittel werden hierbei Uran und Plutonium recycelt [3]. Auch Kationenaustauscherharze wurden zur Actinoidentrennung verwendet. Hierbei wurden die adsorbierten Actinoiden mit Citraten reextrahiert [1]. Eine verbesserte Trennung wurde durch die Verwendung von  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure erzielt. Auch die verschiedenen Oxidationsstufen der Actinoiden können für eine solche Trennung genutzt werden.

#### B.1.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion wird ein organisches Extraktionsmittel, das gute Komplexbildungseigenschaften mit den Actinoiden zeigt, in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Eine solche Lösung wird mit der wäßrigen Actinoidenlösung in Kontakt gebracht. Die Actinoiden werden nach dem Nernstschen Verteilungssatz in die organische Phase extrahiert. Der Verteilungskoeffizient  $D$  ist dabei folgendermaßen definiert:

$$D = \frac{c_{\text{org.}}}{c_{\text{wäß.}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

$c_{\text{org.}}$  = Konzentration der Actinoiden in der organischen Phase

$c_{\text{wäß.}}$  = Konzentration der Actinoiden in der wäßrigen Phase

Das Extraktionsmittel muß eine hohe spezifische Selektivität besitzen, welche durch den Trennfaktor SF beschrieben wird.

$$SF = \frac{D(\text{Actinoiden})}{D(\text{Verunreinigungen})} \quad (\text{Gl. 2})$$

Nach Abtrennung der organischen Phase können die Actinoiden aus dieser meist mit verdünnten Säuren, durch Veränderung ihrer Oxidationsstufe oder durch einen anderen Komplexbildner reextrahiert werden (Strippen). Dabei können die Extraktionsmittel durchaus unterschiedliche Affinität zu den einzelnen Actinoiden zeigen, so daß eine weitere Trennung möglich ist. Großtechnisch werden solche Verfahren in der Regel in Prozessen mit Gegenstromanlagen z.B. gepulsten Kolonnen oder Mixer-Settler-Apparaturen realisiert.

Noch heute ist Tributylphosphat (TBP) das wichtigste Extraktionsmittel [4, 5], das im PUREX-Prozeß eingesetzt wird [2, 3]. Actinoidenkationen in der vier- und sechswertigen Oxidationsstufe werden von 1,0-1,4 M TBP, gelöst in Kerosin, aus stark salpetersauren Lösungen (3-4 molar) extrahiert. Dabei bilden sich Komplexe der Form  $M \cdot A_n \cdot 2TBP$  ( $M$  = Metallkation,  $A$  = Anion, meistens Nitration). Dies bedeutet, daß TBP vierwertiges Plutonium bzw. sechswertiges Uran und auch sechswertiges Neptunium extrahiert, während fünfwertiges Neptunium und dreiwertiges Americium und Curium in der wäßrigen Lösung bleiben. Plutonium kann anschließend durch Reduktion in seine dreiwertige Oxidationsstufe von Uran getrennt werden. Die Abtrennung von Uran und Plutonium liegt dabei zwischen 98 und 99 %. Dieser Prozeß blieb in den letzten 40 Jahren nahezu unverändert und ist auch heute noch der wichtigste Prozeß zur Wiederaufarbeitung von Uran und Plutonium aus Brennelementen. Beim PUREX-Prozeß fällt ein hochaktiver flüssiger Abfall an, der neben Spuren von Uran und Plutonium nahezu alle Spaltprodukte (Cäsium, Strontium, Lanthanoiden etc.), Aktivierungsprodukte (z.B.  $^{60}\text{Co}$  oder  $^{63}\text{Ni}$ ) und die sogenannten Minoren Actinoiden Neptunium, Americium und Curium enthält. Um das Gefährdungspotential dieses Abfalls zu reduzieren, wurden in den letzten zwei Dekaden verschiedene Verfahren entwickelt, um die Minoren Actinoiden zu separieren (Partitioning).

Eines der bekanntesten Verfahren ist der TRUEX-Prozeß [6 - 9]. In diesem Prozeß werden 0,2 M Octylphenyl-N,N-diisobutyl-carbamoyl-phosphinoxid (CMPO) und 1,2 M TBP eingesetzt, um alle TRansUrane (TRU) in der drei-, vier- und sechswertigen Oxidationsstufe aus salpetersauren Abfallösungen (3 M  $\text{HNO}_3$ ) zu extrahieren [10 - 16]. Dabei werden auch die dreiwertigen Lanthanoiden wie Europium, Cer oder Praseodym extrahiert. Lediglich Neptunium in der fünfwertigen Oxidationsstufe verbleibt bei diesem Prozeß in der wäßrigen Lösung.

Im DIAMEX-Prozeß, der in Frankreich entwickelt wurde, werden ebenfalls die TRU-Elemente extrahiert [17, 18]. Die verwendeten Diamide wie z. B. Dimethyldibutyltetradecylmalonamid (DMDBTDMA) extrahieren ebenfalls die dreiwertigen Lanthanoiden. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die sehr geringe Löslichkeit des Extraktionsmittels in salpetersauren Lösungen sowie dessen gute radiolytische und thermische Stabilität.

Im TRPO-Prozeß, der in China entwickelt wurde, wird ein gemischtes Trialkylphosphinoxid ( $R_3P=O$  mit  $R = C_6-C_8$ ) verwendet [19, 20]. Dieses Extraktionsmittel extrahiert die vier- und sechswertigen Actinoiden. Im Gegensatz zu TBP zeigt es eine bessere radiolytische Stabilität und ist sehr preiswert.

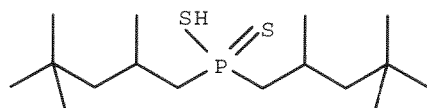
Im TALSPEAK-Prozeß werden die Lanthanoiden von dreiwertigen Actinoiden aus einer wäßrigen Lösung, der man Milchsäure- und Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) zuge setzt hat, mit Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) abgetrennt [21 - 23]. Die Lanthanoiden werden dabei in einem pH-Bereich von 2,5-3 extrahiert. Dieser Vorgang muß in mehreren Extraktionsstufen durchgeführt werden.

Diese vorgestellten fünf Prozesse sind die wichtigsten Entwicklungen für das Partitioning. Es gibt noch zahlreiche weitere organische Verbindungen, die mit den Actinoiden und Lanthanoiden Komplexe bilden und als Extraktionsmittel eingesetzt werden können [1, 2, 24]. Mit fast allen vorgestellten Extraktionsmitteln werden die Actinoiden und Lanthanoiden jedoch gleichermaßen extrahiert und nicht getrennt. Da sich die Actinoiden und Lanthanoiden in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nur geringfügig unterscheiden, stellt die Actinoiden Lanthanoiden-Trennung ein generelles Problem dar. Zu diesen Gemeinsamkeiten gehören ihre charakteristische Dreiwertigkeit und ihr ähnlicher Ionenradius, der mit steigender Atomzahl sinkt (Lanthanoiden- bzw. Actinoidenkontraktion).

### B.1.1.1 Cyanex 301 zur Actinoiden Lanthanoiden-Trennung

Alle bisher vorgestellten Extraktionsmittel, wie TBP, CMPO oder Diamid enthalten nach der Definition von Pearson [25] harte Donormoleküle zu denen vor allem der Sauerstoff zählt. Diese Verbindungsklasse bildet mit den harten Metallkationen der Actinoiden und Lanthanoiden ionische Bindungen ohne eine Selektivität aufzuweisen. Die Actinoiden sind jedoch im Gegensatz zu den Lanthanoiden besser befähigt unter Einbeziehung der 5f-Elektronen kovalente Hybridbindungen einzugehen [25]. Verbindungen mit weichen Donormolekülen sind in der Lage solche kovalenten Bindungen einzugehen [24]. Zur Gruppe der weichen Donormoleküle gehören Lewisbasen mit Stickstoff- und Schwefelgruppen.

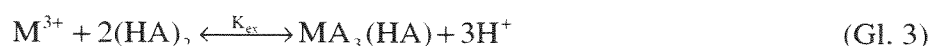
Bei einigen Schwefelverbindungen wurden Trennungen der Actinoiden von Lanthanoiden beobachtet [26 - 34]. Eine besonders geeignete Verbindung ist das Cyanex 301. Mit Cyanex 301 wird die Verbindung Bis(2,4,4-trimethyl-pentyl)dithiophosphinsäure bezeichnet (siehe Abb. 1).



**Abb. 1:** Struktur des Cyanex 301

Kommerziell erhältliches Cyanex 301, das ca. 15 % Verunreinigungen enthält, wurde hinsichtlich seiner Trennfähigkeit von Actinoiden und Lanthanoiden zunächst ohne weitere Reinigung getestet [35]. Es extrahierte aus einer 1 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung bei pH 0,5-1,5 Americium und Europium, ohne daß eine Trennung erzielt werden konnte. Erst durch den Zusatz von Makromengen Neodym- und Praseodymnitrat (0,2-0,7 mol/L) ließen sich bei pH > 4 Trennfaktoren für D<sub>Am</sub>/D<sub>Eu</sub> von 500-600 erzielen.

Mit gereinigtem Cyanex 301 wurden noch bessere Trennergebnisse erzielt [36 - 38]. Bei der Extraktion von Tracermengen Americium und Uran wurden Abtrennfaktoren von 5900 erhalten. Der dazugehörige Extraktionsmechanismus, mit Cyanex 301 = HA, sieht folgendermaßen aus:



Gleichung 3 macht deutlich, daß das Extraktionsgleichgewicht stark pH-Wert abhängig ist.

*Modolo et al.* untersuchten ebenfalls die Trennfähigkeit von gereinigtem und ungereinigtem Cyanex 301 [39]. Man fand heraus, daß mit ungereinigtem Cyanex 301 keine Trennung von Actinoiden und Lanthanoiden stattfindet. Die Untersuchungen zeigten, daß die Verunreinigung in Form von Monothiophosphinsäure das Europium extrahiert. Mit gereinigtem Cyanex 301 wurden vor allem bei pH-Werten zwischen 3 und 4 hervorragende Trennungen erzielt. Der Zusatz von Trägermengen inaktivem Europium erhöhte den Trennfaktor nochmals, da im wesentlichen das inaktive Europium noch vorhandene Reste von Monothiophosphinsäure komplexiert. Durch Alterung bildet sich Monothiophosphinsäure nach, die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Dadurch verschlechtern sich die Trenneigenschaften, die durch Zusatz von inaktivem Europium wieder verbessert werden konnten. Die radiolytische Stabilität wurde ebenfalls getestet. Bis zu einer Dosis von  $10^5$  Gy wurde keine Zersetzung des Cyanex 301 beobachtet. Erst bei einer Dosis von  $10^6$  Gy zersetzten sich ca. 80 % des Cyanex 301.

Mit Cyanex 301 können die Actinoiden am besten in einem pH-Bereich  $> 3$  extrahiert werden. Für die Prozeßführung bei der Abtrennung der Actinoiden aus radioaktiven Abfalllösungen ist es günstiger, wenn die Abtrennung in einem pH-Bereich  $< 2$  erfolgen könnte, da der pH-Wert ansonsten mit einem Puffersystem stabilisiert werden müßte. Daher wurden von *Modolo et al.* Dithiophosphinsäureverbindungen synthetisiert, die weitaus saurer als Cyanex 301 sind [40, 41]. Gute Ergebnisse mit hohen Trennfaktoren  $D_{\text{Am}}/D_{\text{Eu}} > 20$  wurden mit der Verbindung Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure (BCPDTP) und TBP bzw. Tetraoctylphosphinoxid (TOPO) als Synergist erzielt. Mit Hilfe dieses Extraktionsmittels, das aus der Substanzklasse der aromatischen Dithiophosphinigen Säuren stammt, ist es erstmals gelungen, die schwierige Actinoiden Lanthanoiden-Trennung mit hoher Selektivität im stark sauren Bereich (bis  $1,5 \text{ M HNO}_3$ ) durchzuführen. Unter dem Namen ALINA-Prozeß wurde dieses Verfahren bereits im Labormaßstab getestet. Hierbei wurde eine beim DIAMEX-Prozeß anfallende Actinoiden-Lanthanoiden-Fraktion in einer 16-stufigen Miniaturzentrifugalextraktoratterie getrennt. Der Produktstrom enthielt 97 % Am und nur 3 % der Lanthanoiden.

## B.1.2 Extraktionschromatographie

Die Extraktionschromatographie oder auch Festphasenextraktion ist eine Kombination eines chromatographischen Verfahrens und der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Hierbei werden verschiedene organische Extraktionsmittel auf ein Polymerharz wie z.B. Polymethacrylat oder Polystyrol aufgebracht. Dabei kommen verschiedene Imprägnierungsmethoden in Frage. Es gibt die sogenannte "wet" (nasse) und "dry" (trockene) Imprägnierung [42]. Diese beiden Methoden sind in Abb. 2 dargestellt. Bei der nassen Methode wird das Extraktionsmittel in einem organischen Lösungsmittel gelöst und mit dem Polymerbett zusammengefügt. Dieses läßt man einige Zeit quellen. Danach wird es mit dem Lösungsmittel gewaschen. Dabei verbleiben noch Reste des Lösungsmittels im entstandenen Extraktionsharz. Diese geben dem Extraktionsmittel die Möglichkeit, verstärkt an die Oberfläche des Polymerharzes zu diffundieren und sich als Micelle zu orientieren. Bei der trockenen Imprägnierung wird das Lösungsmittel vollständig entweder durch Verdampfen oder Destillieren entfernt. Das Extraktionsharz wird nicht gewaschen. Die Extraktionsmittelmoleküle sind mehr oder weniger homogen über das dreidimensionale Netzwerk verteilt und nur die Moleküle an der Oberfläche können ihre funktionelle Gruppe zur wäßrigen Phase ausrichten.

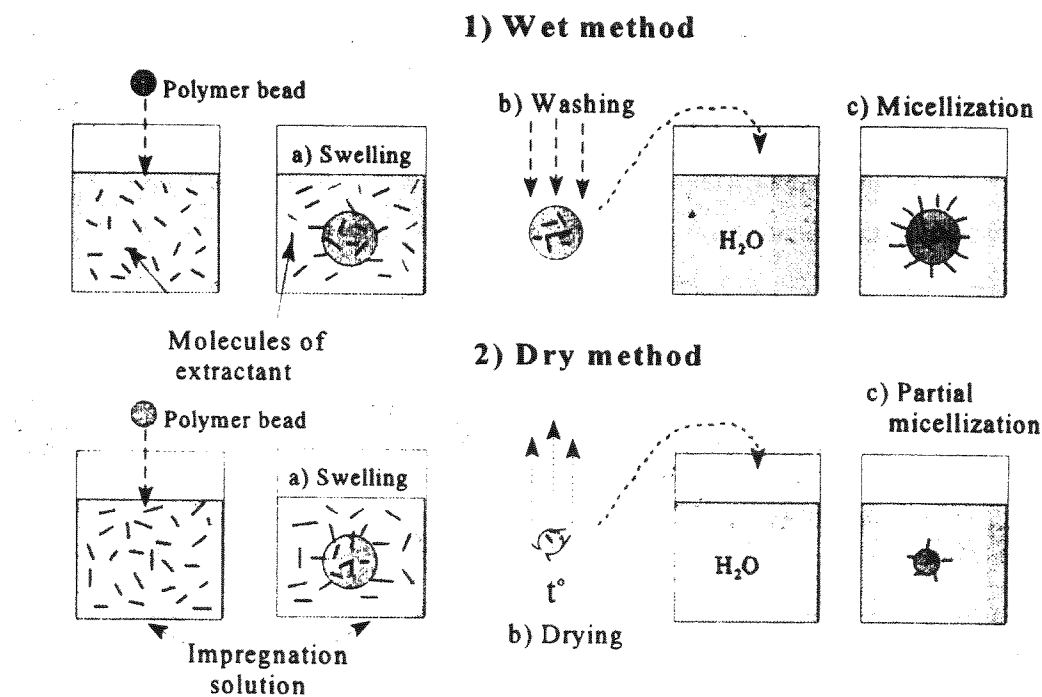


Abb. 2: Schematische Beschreibung der trockenen (1) und nassen (2) Imprägnierungsmethode [42]

Die in dieser Arbeit verwendeten Extraktionsharze wurden ausschließlich nach der trockenen Imprägnierungsmethode hergestellt. Solche Materialien werden in Salpetersäure aufgeschlämmt und in eine Säule überführt. Das Extraktionsharz enthält nun Poren, die mit dem organischen Extraktionsmittel gefüllt sind. In diese stationäre Phase werden die Radionuklide wie bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion extrahiert. Mit einer geeigneten Säure werden die Radionuklide wieder in eine wässrige mobile Phase eluiert. Verschiedene Extraktionsmittel binden unterschiedliche Radionuklide und durch verschiedene Säuren werden die Radionuklide unterschiedlich schnell eluiert. Auf diesem Wege ist eine säulenchromatographische Trennung der Radionuklide möglich.

Von *Horwitz et al.* wurden verschiedene Extraktionsharze mit Extraktionsmitteln entwickelt, die auch schon in der Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzt wurden [43]. Solche Extraktionsharze werden von der Firma Eichrom Europe, Paris, Frankreich kommerziell vertrieben. Dabei spielen die Harze Actinide Resin™, TRU Resin™, UTEVA Resin™ und TEVA Resin™ für eine Actinoidentrennung die wichtigste Rolle. In den nachfolgenden Kapiteln werden diese Extraktionsharze eingehend vorgestellt. Zunächst sollen jedoch einige wichtige Begriffe und Formeln in der Festphasenextraktion behandelt werden.

### B.1.2.1 Begriffe und Formeln in der Extraktionschromatographie

Es gibt einige Begriffe, die für die Extraktionschromatographie wichtig sind und im späteren Verlauf dieser Arbeit oft gebraucht werden. Sie werden daher im folgenden Kapitel kurz erläutert. Die Extraktionsharze ermöglichen die Extraktion einiger Radionuklide, die sich mit geeigneten Säuren und geeigneter Säurekonzentration wieder eluieren lassen. Solch ein Trennverlauf ist in Abb. 3 graphisch dargestellt. Dies bezeichnet man auch als Elutions- bzw. Durchbruchskurve.

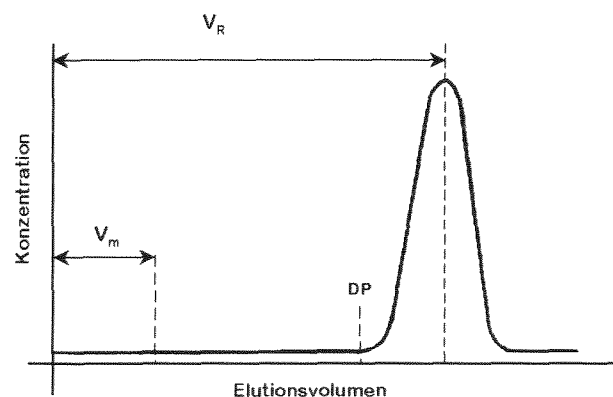


Abb. 3: Durchbruchskurve

Diese Kurve besitzt die Form einer Gauß-Kurve. Der Punkt, an dem der Peak beginnt, wird als *Durchbruchspunkt* (DP) bezeichnet. Des weiteren läßt sich das Elutions- bzw. *Retentionsvolumen* ( $V_R$ ) ablesen. Dieses wird durch das Maximum des Peaks repräsentiert. Eine weitere wichtige Größe ist der chromatographische Verteilungskoeffizient  $k'$ . Diese Konstante ist proportional dem Verteilungskoeffizienten  $D$  aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion und kann sowohl mit Hilfe des stationären Volumens ( $V_s$ ) als auch mit Hilfe des Retentionsvolumens und eines zweiten Volumens ( $V_m$ ) berechnet werden.

$$k' = D \frac{V_s}{V_m} = \frac{V_R - V_m}{V_m} \quad (\text{Gl. 4})$$

Bei  $V_m$  handelt es sich um das Elutionsvolumen der mobilen Phase, welches auch identisch zum freien Säulenvolumen (FCV) ist. Das FCV ist ein Maß für die mobile Phase, die in der gesamten Säule vorhanden ist. Dieses Volumen ist generell harzspezifisch. Bei den Extraktionsharzen der Firma Eichrom, die in dieser Arbeit verwendet wurden, beträgt das FCV 65 % des Bettvolumens einer präparierten Säule.

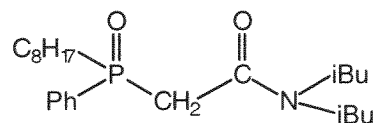
$$V_m = 1 \text{ FCV} = 0,65 \text{ mL / mL Bett} \quad (\text{Gl. 5})$$

Somit ist  $k'$  ein Ausdruck für das freie Säulenvolumen bezogen zum Peak-Maximum der Durchbruchskurve und ein Maß für das Extraktions- oder Rückhaltevermögen einer Säule.

Zur Berechnung eines Trennfaktors können analog zur Flüssig-Flüssig-Extraktion die verschiedenen  $k'$ -Werte zueinander in Verhältnis gesetzt werden (siehe Gl. 2).

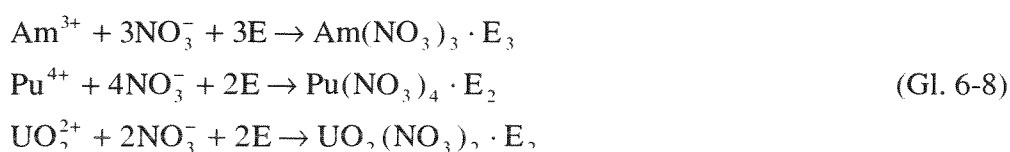
### B.1.2.2 Eigenschaften des TRU Resin™

Das TRU Resin™ ist eines der ersten Extraktionsharze, die von *Horwitz et al.* entwickelt wurden [44, 45]. In Anlehnung an den TRUEX-Prozeß wurden hier CMPO und TBP auf Amberchrom CG 71ms, einem aus Polymethacrylat bestehendem Polymerharz mit besonders kleiner Korngröße (50-100 µm), aufgebracht.

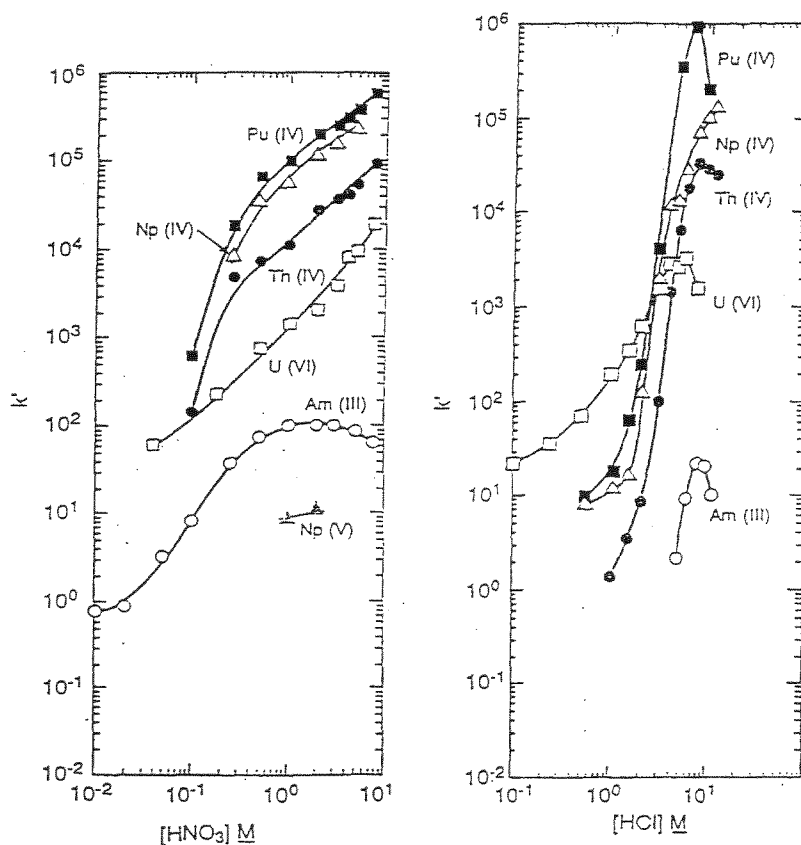


**Abb. 4:** Struktur des CMPO

Dieses Harz ist in der Lage, drei-, vier- und sechswertige Actinoiden zu extrahieren. U(VI), Pu(IV) und Np(IV) weisen einen so hohen  $k'$ -Wert auf, daß sie nur mit einem Komplexbildner wie Ammoniumoxalat eluiert werden können. Die Anwesenheit von Fe(III)-Ionen hat einen großen Einfluß auf die Extraktion von Am(III). Je mehr Fe(III) vorhanden ist, um so kleiner wird der Verteilungskoeffizient für Am(III). Phosphor-, Oxal- oder Schwefelsäure beeinflussen die Extraktion der vierwertigen Actinoiden wie Np(IV). Dies kann durch die Zugabe von Al(III) verhindert werden, da es mit Phosphat-, Oxalat- und Sulfationen Komplexe bildet. In den nachfolgenden Gleichungen ist die Komplexbildung der Actinoiden Americium, Plutonium und Uran mit dem Extraktionsmittel (E) aufgezeigt.



Wie stark die Anbindung eines Radionuklids an das Extraktionsmittel ist, hängt vor allem von der Säurekonzentration ab. Dies ist in den folgenden Diagrammen (Abb. 5) dargestellt.



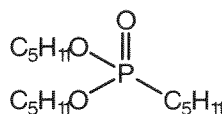
**Abb. 5:** Abhängigkeit von  $k'$  von der Säurekonzentration bei 23-25 °C bei TRU Resin™ [45]

Der Vergleich der beiden Diagramme zeigt deutlich, daß auch die Art der Säure einen Einfluß auf die Extraktion besitzt. Solche Diagramme werden verwendet, um eine geeignete Auswahl der Säure und deren Konzentration für eine mögliche Trennung zu treffen. In den meisten bisher durchgeführten Arbeiten wurden die Trennungen jedoch ausschließlich mit Standardlösungen durchgeführt. Die Anwendung der TRU Resin<sup>TM</sup> Säule auf reale Proben erfolgte bisher nur anhand von Bodenproben [46, 47] und bei Ausscheidungsuntersuchungen [44].

Abschließend werden nun noch einige Angaben über die Kapazität der TRU Resin<sup>TM</sup> Säule gemacht [48]. Diese beträgt theoretisch 6,8 mg Americium pro mL Säulenbett. Für Experimente wird üblicherweise ein Säulenbett von 2 mL verwendet, was einer Kapazität von 14 mg entspricht. Die eigentliche Arbeitskapazität der Säule sollte 20 % der theoretischen Kapazität nicht überschreiten, was ca. 3 mg Americium, ca. 400 MBq <sup>241</sup>Am oder, aufgrund seiner längeren Halbwertszeit, ca. 23 MBq <sup>243</sup>Am, entspricht. Die theoretische Kapazität für die vier- und sechswertigen Actinoiden, wie Pu(IV), Np(IV) und U(VI) liegt sogar ca. 50 % höher. Die Arbeitskapazität für Americium, Plutonium und Neptunium wird auch bei hochradioaktiven Abfallproben nicht erreicht. Lediglich bei sehr konzentrierten Uranproben könnte es zur Übersättigung kommen.

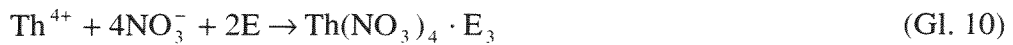
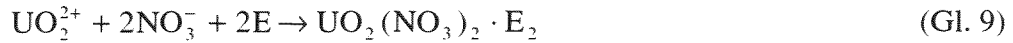
### B.1.2.3 Eigenschaften des UTEVA Resin<sup>TM</sup>

Dieses ebenfalls von *Horwitz et al.* entwickelte Extraktionsharz besteht aus Dipentylpentylphosphonat (DPPP), aufgebracht auf Amberchrom CG 71ms [49].



**Abb. 6: Struktur des DPPP**

Das Uran in der vier- und sechswertigen Oxidationsstufe kann sehr gut bei Säurekonzentrationen ab 1 M HNO<sub>3</sub> extrahiert werden und sowohl mit verdünnter Salpetersäure als auch Salzsäure eluiert werden. Auch vierwertiges Thorium und Neptunium können mit dieser Säule abgetrennt werden. Allerdings werden sie bei einer anderen Säurekonzentration eluiert. Für eine solche Elution ist z.B. eine 6 M HCl geeignet, während das Uran mit 0,1 M HCl eluiert werden kann. Die Extraktionsgleichungen für Uran und Thorium mit DPPP (E) sehen folgendermaßen aus:



Das unterschiedliche Extraktionsverhalten von Thorium und Uran lässt sich auch aus Abb. 7 entnehmen. Dieses Trennverfahren wurde mit verschiedenen Matrixelementen getestet und die Wiederfindungsraten für Uran lagen bei 95 %. Studien mit ca. 30 Matrixelementen ergaben, daß diese nicht von der Säule extrahiert werden [49]. Bis jetzt wurden solche Säulen hauptsächlich zur Abtrennung von Uran aus Bodenproben eingesetzt [50, 51].

Die theoretische Kapazität einer 2 mL UTEVA Resin<sup>TM</sup>-Säule liegt bei 74 mg Uran [52]. Auch hier sollte die Arbeitskapazität 20 % nicht überschreiten, was 15 mg Uran, 200 Bq für das langlebige Urannuklid  $^{238}\text{U}$  oder 12,5 GBq für das kurzlebige  $^{232}\text{U}$  entspricht.

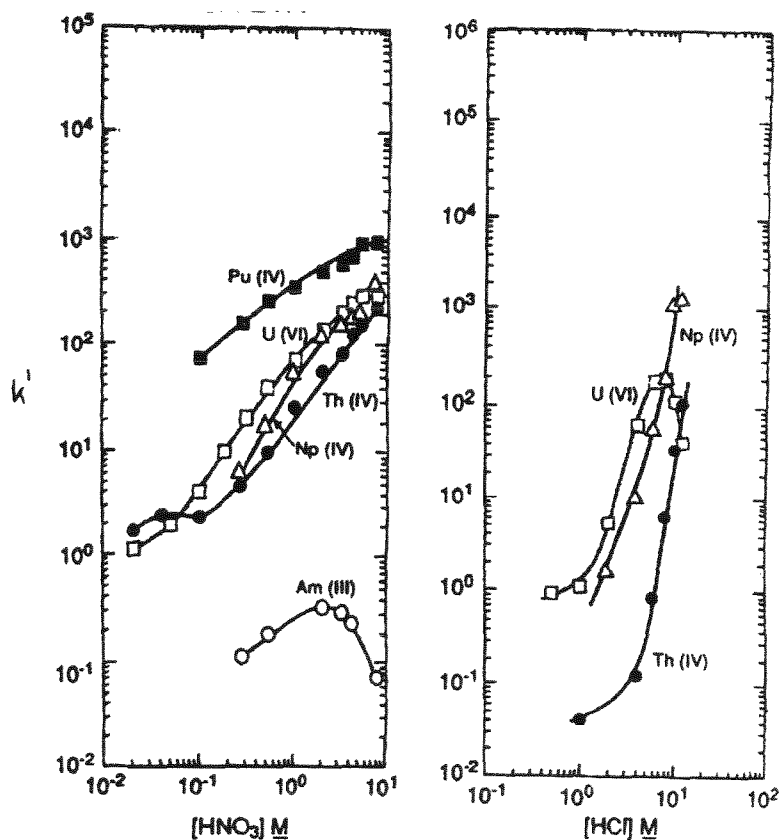
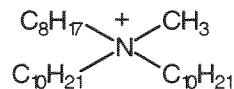


Abb. 7: Abhängigkeit von  $k'$  von der Säurekonzentration bei 23 °C bei UTEVA Resin<sup>TM</sup> [49]

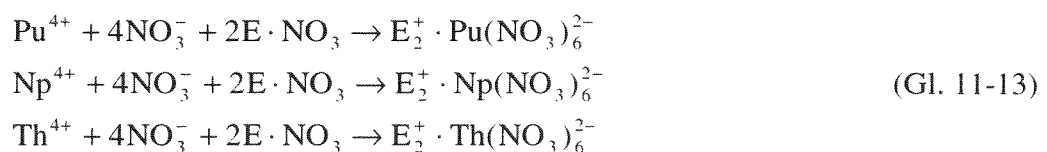
### B.1.2.4 Eigenschaften des TEVA Resin™

Die TEVA Resin™ Säule besteht aus einem flüssigen quaternären aliphatischen Amin, das auch als Anionenaustauscher verwendet wird, imprägniert auf Amberchrom CG 71ms [43]. Bei dem Amin handelt es sich um Aliquat 336, eine Mischung aus Trioctyl- und Tridekanylmethylammoniumchlorid.



**Abb. 8: Bestandteil des Aliquat 336**

Wie schon der Name der Säule, (TEVA = TEtraVAlent), erwarten läßt, extrahiert dieses Harz am besten vierwertige Actinoiden gemäß den folgenden Komplexbildungsgleichungen.



Auch anionisches Technetium (VI) kann mit TEVA Resin™ gut abgetrennt werden, wie aus den nachstehenden Diagrammen (Abb. 9) zu entnehmen ist.

Thorium und Uran beeinflussen die Extraktion von Neptunium. Mit zunehmender Konzentration verschlechtert sich die Extraktion von Neptunium. Das gleiche gilt für Oxalsäure. Dieser Effekt kann mit der Zugabe von Al(III) unterdrückt werden. Phosphor- und Schwefelsäure haben keinen großen Einfluß auf die Extraktion. Dieses Harz wurde zur Analytik von Bodenproben [47, 53] aber auch zur Analytik von Urinproben verwendet [51].

Die theoretische Kapazität einer 2 mL TEVA Resin™ Säule beträgt für Thorium und Plutonium 54 mg. Bei einer maximalen Arbeitskapazität von 20 % wären das dementsprechend 10,8 mg.  $^{239}\text{Pu}$  kann in Aktivitäten bis zu 25 MBq und  $^{242}\text{Pu}$  bis zu 1,6 MBq abgetrennt werden. Aufgrund seiner sehr langen Halbwertszeit von  $1,405 \cdot 10^{10}$  Jahren erreicht die Säule ihre Kapazität für  $^{232}\text{Th}$  bereits bei 44 Bq, während das meist als Tracer benutzte  $^{229}\text{Th}$  die Säulenkapazität erst mit 85 MBq überschreitet.

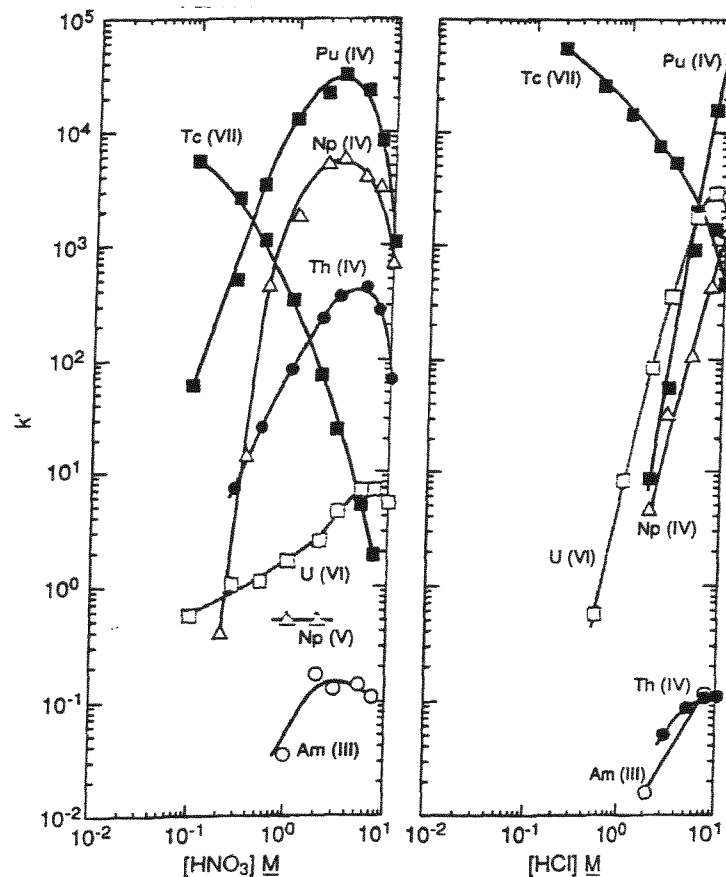


Abb. 9: Abhängigkeit von  $k'$  von der Säurekonzentration bei 23 °C bei TEVA Resin™ [43]

### B.1.2.5 Eigenschaften des Actinide Resin™

Das Extraktionsharz Actinide Resin™ ist eine Weiterentwicklung von Diphonix-Resin™ (DIPHOsphinic-Ion-EXchange), das daher zunächst vorgestellt werden soll [54 - 63]. Dieses Harz enthält eine geminal substituierte Diphosphonsäure, die chemisch an ein Styrol-Divinylbenzol-Polymer-Netzwerk gebunden ist. Außerdem enthält das Harz eine hydrophile Sulfonsäuregruppe im Netzwerk.

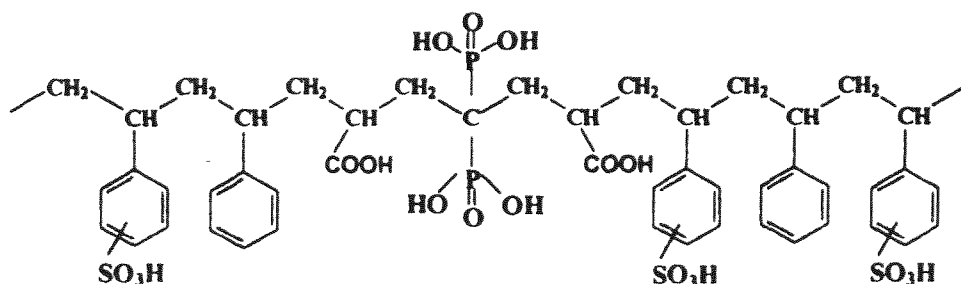
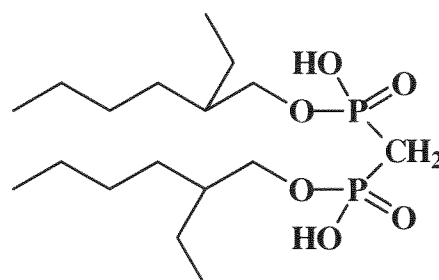


Abb. 10: Diphonix-Resin™

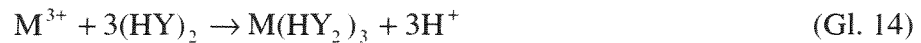
Aufgrund dieser beiden Gruppen kann Diphonix Resin<sup>TM</sup> als ein Dualmechanismus-Polymer angesehen werden. Die Sulfonsäuregruppe erlaubt eine schnelle unspezifische Extraktion von allen möglichen Metallkationen und die Diphosphonsäuregruppe ist verantwortlich für die Spezifität einiger ausgewählter Metallkationen [64]. Hier werden die Vorteile eines Ionenaustauschers und mit denen des Extraktionsmittels kombiniert. Dieses Harz, das eher ein Ionenaustauscherharz und kein klassisches Extraktionsharz ist, zeigt insbesondere Affinität für Actinoiden, im speziellen für jene in der vier- oder sechswertigen Oxidationsstufe, auch aus sehr sauren Lösungen. Es werden ebenfalls Al(III), Cr(III) und besonders Fe(III) extrahiert [55]. Bei der Abtrennung von Actinoiden aus Umwelt- und Bioproben von Matrixbestandteilen, wie Phosphaten, Fluoriden, Oxalaten aber auch Fe(III) und Al(III) können einige Probleme auftreten: Fe(III) oder Al(III) konkurrieren mit Am(III) und müssen entweder komplexiert oder in ihrer Oxidationsstufe verändert werden. Außerdem werden die Actinoiden so stark adsorbiert, daß sie nur mit einem weiteren Komplexbildner eluiert werden können. Hierzu wird die wasserlösliche 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphinige Säure (HEDPA), die dieselbe funktionelle Gruppe wie Diphonix Resin<sup>TM</sup> enthält, in Konzentrationen von 0,5 mol/L verwendet [54]. Diese Säure muß anschließend zerstört werden, weil sie bei der weiteren Trennung der Actinoiden stören würde. Eine andere Möglichkeit wäre die Naßoxidation des Säulenharzes. Beides ist sehr zeitaufwendig und arbeitsintensiv. Anwendung hat dieses Ionenaustauscherharz bereits bei der Uranbestimmung aus radioaktiven Abfällen [65] und bei der Analytik von Bodenproben [47] gefunden.

Von *Horwitz et al.* wurde dieses Ionenaustauscherharz weiterentwickelt und es entstand das Extraktionsharz Actinide Resin<sup>TM</sup> [66]. Es handelt sich dabei um das Extraktionsmittel Bis(2-ethylhexyl)methandiphosphonige Säure (DIPEX) auf Amberchrom CG 71ms.

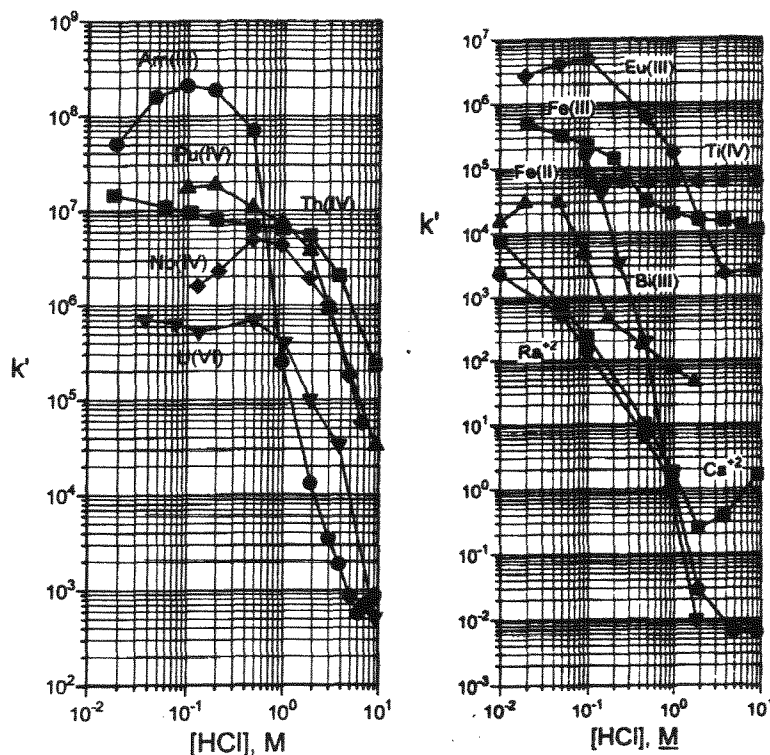


**Abb. 11: Struktur von DIPEX**

Die Eigenschaften des DIPEX wurden in Flüssig-Flüssig-Extraktionsversuchen eingehend studiert [67 - 74]. Mit diesem Extraktionsmittel können die Actinoiden als gesamte Gruppe von Matrixbestandteilen abgetrennt werden. Dabei liegt das DIPEX<sup>3</sup> (HY) als Dimeres vor und extrahiert die Metallkationen gemäß folgender Komplexbildungsreaktion.



Das Actinide Resin<sup>TM</sup> zeigt grundsätzlich die gleichen Eigenschaften wie Diphonix Resin<sup>TM</sup>. Auch hier muß Fe(III) in die Oxidationsstufe II überführt werden, damit es nicht mit Am(III) konkurriert. Eu(III) wird ebenfalls sehr gut von diesem Extraktionsharz adsorbiert. Der  $k'$ -Wert für Aluminium ist deutlich kleiner und daher läßt es sich besser abtrennen (siehe Abb. 12).



**Abb. 12:** Abhängigkeit von  $k'$  von der Säurekonzentration bei 23 °C bei Actinide Resin<sup>TM</sup> [66]

Grundsätzlich liegen alle Verteilungskoeffizienten für Actinide Resin<sup>TM</sup> wesentlich höher als bei Diphonix Resin<sup>TM</sup>. Hier liegt der Verteilungskoeffizient für Americium bei 0,1 M HCl bei  $10^6$  mL/g während er für Actinide Resin<sup>TM</sup> sogar  $> 10^8$  mL/g beträgt. Daher lassen sich die Actinoiden nicht mit HDEPA eluieren. Das DIPEX kann jedoch im Gegensatz zum Diphonix

Resin™, da es nicht chemisch am Polymerharz gebunden ist, mit Isopropanol vom Polymerharz gelöst werden. Anschließend kann der DIPEX-Actinoiden-Komplex durch mehrfache Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Natriumvanadat als Katalysator zerstört werden [66]. Danach können die Actinoiden zur weiteren Trennung über die anderen Eichromsäulen abgetrennt werden. Actinide Resin™ eignet sich insbesondere für die Actinoidenanreicherung aus Proben mit hohen Volumina bis zu 4 L [75].

### B.1.2.6 Bisherige Forschungsergebnisse

Zum Thema der Actinoidenabtrennung wurde bereits eine Forschungsarbeit in Jülich durchgeführt [76], auf der die vorliegende Arbeit aufbaut. Im Mittelpunkt dieser Forschungsarbeit stand ein Trennungsgang, der von *Horwitz et al.* vorgestellt wurde und in Abb. 13 dargestellt ist [43].

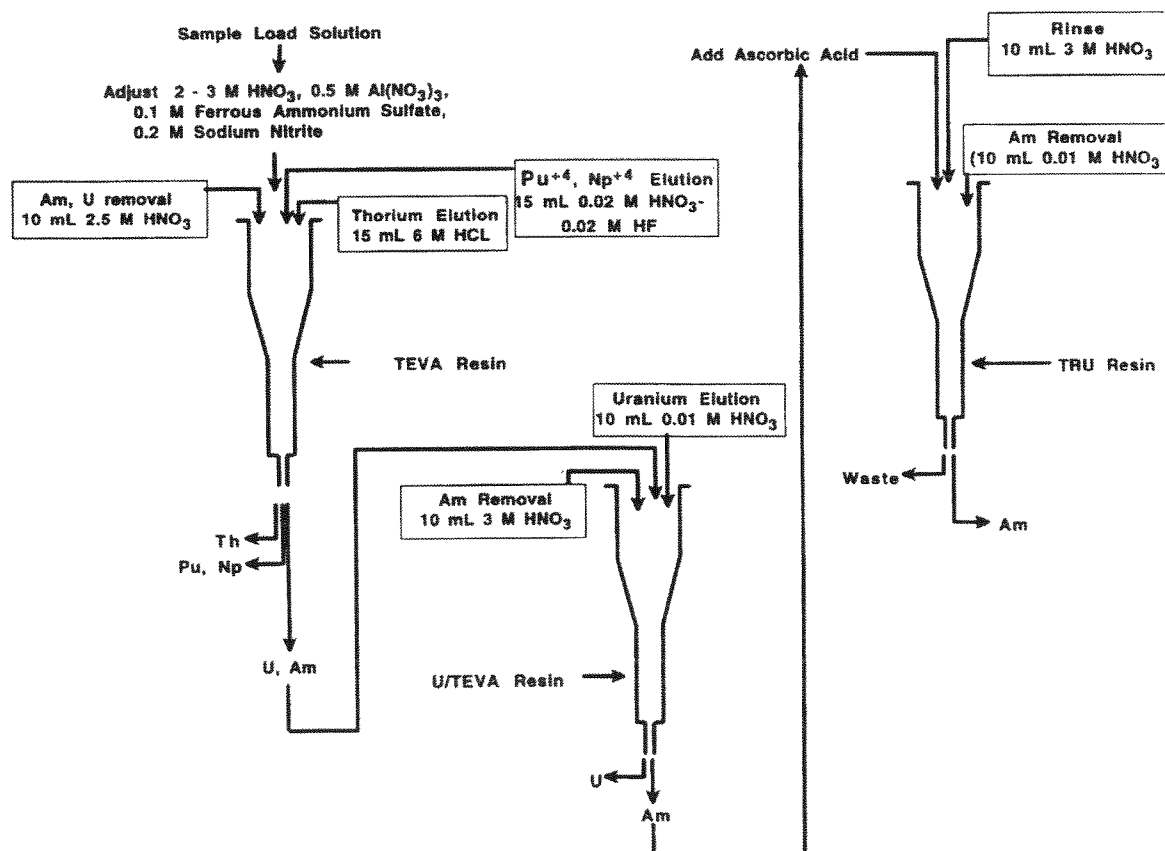


Abb. 13: Schema einer Actinoidentrennung mit Hilfe von drei Säulen [43]

Das primäre Ziel dieser Forschungsarbeit war es, eine säulenchromatographische Trennung der Radionuklide  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{233}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$  durchzuführen. Dazu standen die Extraktionsharze TRU Resin<sup>TM</sup>, UTEVA Resin<sup>TM</sup> und TEVA Resin<sup>TM</sup> der Firma Eichrom zur Verfügung. Angestrebt war eine dreistufige Trennung. Auf der TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule sollte  $^{239}\text{Pu}$  von den anderen beiden Radionukliden abgetrennt werden. Das  $^{233}\text{U}$  wurde auf der UTEVA Resin<sup>TM</sup> Säule von  $^{243}\text{Am}$  getrennt, welches auf der TRU Resin<sup>TM</sup> Säule von Fremdionen gereinigt werden kann. Zur Elution der Radionuklide wurden verschiedene Säuren (Salpetersäure, Salzsäure und Oxalsäure) in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet. Die Oxidationsstufe des  $^{239}\text{Pu}$  wurde mit Hilfe der Reagenzien Hydroxylaminhydrochlorid, Eisen(II)sulfamat und Natriumnitrit eingestellt. Dabei wird Fe(II) zu Fe(III) oxidiert. Um einen frühen Durchbruch von  $^{243}\text{Am}$ , verdrängt durch entstandenes Fe(III) im Überschuß, auf der TRU Resin<sup>TM</sup> Säule zu verhindern, wird Ascorbinsäure als Reduktionsmittel hinzugefügt. Eine Trennung konnte jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden. Das  $^{239}\text{Pu}$  verblieb nicht vollständig auf der TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule und konnte daher nur unzureichend von den anderen beiden Radionukliden abgetrennt werden. Da nur vierwertiges Plutonium auf dieser Säule extrahiert wird, lag die Vermutung nahe, daß nicht alles Plutonium vierwertig vorlag und damit die Einstellung der Oxidationsstufe nicht vollständig war. Zahlreiche Variationen der Zugabe der oben erwähnten Reagenzien führten zu keinem Erfolg. Die Versuche auf den anderen beiden Säulen verliefen planmäßig.

Es wurden weitere Versuche durchgeführt, um eine vollständige Trennung auf der TRU Resin<sup>TM</sup> Säule zu erzielen. Alle drei Radionuklide wurden extrahiert und konnten so von Fremdionen gereinigt werden. Das  $^{243}\text{Am}$  sollte mit 4 M HCl eluiert werden, während die anderen beiden Nuklide auf der Säule verbleiben sollten. Nach 10 mL konnte  $^{243}\text{Am}$  tatsächlich vollständig eluiert werden, es fanden sich jedoch auch ca. 2 %  $^{239}\text{Pu}$  in dieser Fraktion. Eine Trennung von  $^{233}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$  konnte auf dieser Säule auch nicht durchgeführt werden. Mit 0,5 M  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  eluiert man beide Nuklide in einer Fraktion. Dies ist für die spektroskopische Bestimmung ausreichend, wenn die Aktivitätsunterschiede der verschiedenen Uran- und Plutonium-Nuklide nicht groß sind.

Wie bereits erwähnt kann  $^{233}\text{U}$  auf der UTEVA Resin<sup>TM</sup> Säule extrahiert und mit 0,1 M  $\text{HNO}_3$  wieder eluiert werden. Weitere Versuche zeigten auch, daß die Radionuklide  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{243}\text{Am}$  sofort durchbrechen. Aufgrund dieser Tatsache kann das  $^{233}\text{U}$  vollständig auf dieser Säule abgetrennt werden. Die beiden anderen Nuklide können auf die TRU Resin<sup>TM</sup> Säule überführt

werden. Dort kann das  $^{243}\text{Am}$  abgetrennt werden, allerdings mit der Einschränkung, daß man ca. 2 %  $^{239}\text{Pu}$  in dieser Fraktion findet.

Der Einfluß von Zementaufschlußlösung auf diese Trennungen wurde ebenfalls untersucht. Es zeigte sich ein negativer Effekt bei der Extraktion des  $^{243}\text{Am}$  auf der TRU Resin<sup>TM</sup> Säule. Es wurde zwar extrahiert, brach aber schon beim Waschen mit Salpetersäure durch. Dies lag daran, daß in der Zementlösung Fe(III) vorhanden war, welches jedoch durch eine erhöhte Zugabe von Ascorbinsäure zu Fe(II) reduziert werden konnte. Des weiteren störte die Zementlösung erheblich die Extraktion des  $^{239}\text{Pu}$  auf der TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule. Das  $^{239}\text{Pu}$  brach fast vollständig durch, was durch die Anwesenheit von Reduktionsmitteln in der Zementaufschlußlösung hervorgerufen werden könnte. Bei den Versuchen mit der UTEVA Resin<sup>TM</sup> Säule zeigte sich kein Einfluß der Zementlösung.

## B.2 Grundlagen der Aktivitätsmessungen

### B.2.1 Alpha-Spektrometrie

Die Messungen der Actinoiden-Aktivitäten erfolgt mit der  $\alpha$ -Spektroskopie. Dabei wird der  $\alpha$ -Strahler auf einem geeigneten Probenträger in einer evakuierten  $\alpha$ -Kammer unter einen ionenimplantierten Halbleiterdetektor gebracht, an den eine konstante Spannung angelegt ist. Treffen ionisierende Teilchen auf den Detektor, werden Ladungspaare erzeugt. Die Höhe der entstehenden Spannungsimpulse ist der Energie der  $\alpha$ -Teilchen proportional. Die Impulse werden über einen Vorverstärker und einen Hauptverstärker dem Vielkanalanalysator zugeführt. Dieser ordnet jedem Impuls entsprechend seiner Pulshöhe einen Kanal zu, so daß eine Proportionalität zwischen der Energie der  $\alpha$ -Teilchen und der Kanalzahl besteht. Der Vielkanalanalysator ermöglicht die Aufnahme von Spektren mit 4096 Kanälen (4k). Die Nachweisgrenzen der  $\alpha$ -Spektrometrie liegen im Ultraspurenbereich bei ca. 5 mBq. Bei solchen Proben sind jedoch Meßzeiten von einigen Tagen notwendig. Die theoretische Effizienz einer Detektorkammer ist durch ihre  $2\pi$ -Geometrie auf 50 % beschränkt, was mit einer Gitterionisationskammer nahezu erreicht werden kann. Kammern mit ionenimplantierten Halbleiterdetektoren erreichen Effizienzen von bis zu 25 %.

Um ein  $\alpha$ -Spektrum mit einer ausreichenden Energieauflösung zu erhalten, müssen verschiedene Bedingungen erfüllt sein: Die zu messenden Actinoiden sollten mit möglichst dünner und homogener Oberfläche auf dem Meßpräparat verteilt sein. Im Vakuum besitzt die

$\alpha$ -Strahlung ein Linienspektrum. Die Peaks werden aber durch Wechselwirkung mit Materie, bei der das  $\alpha$ -Teilchen Energie verliert, verbreitert. Ideal wäre daher eine monoatomare Schicht. Außerdem muß der  $\alpha$ -Strahler fest an der Oberfläche des Präparats haften, damit es zu keiner Kontamination der Meßkammer oder des Detektors kommt. Für die spektrometrische Bestimmung von  $\alpha$ -Strahlern sollte die Halbwertsbreite der Peaks deutlich unter 40 keV liegen. Die Elektrodeposition ist eine geeignete Methode, um solche Präparate herzustellen. Bei einer Elektrodeposition wird eine Wasserelektrolyse durchgeführt. Eine elektrolytische Abscheidung der Actinoiden findet nicht statt. Es bildet sich vielmehr ein pH-Gradient zwischen Anode und Kathode, so daß es zur Ausfällung der Actinoidenhydroxide auf der Kathodenoberfläche kommt.



Die ersten Elektrodepositionen wurden aus einer Kaliumhydroxid-Lösung auf einem Platinplättchen durchgeführt [77]. Später führte man das Verfahren mit Ammoniumchlorid-Salzsäure Lösungen bei einem pH = 1 ebenfalls auf Platinplättchen durch [78]. Bei einer Stromstärke von 2 A wurde 15 Minuten lang elektrodeponiert. Diese Methode eignete sich nur für Tracermengen an Actinoiden. Makromengen konnten so nicht abgeschieden werden. Die Weiterentwicklung ging dahin, daß mit Ammoniumsulfat-Lösungen bei einem pH-Wert von ca. 2 die wesentlich preiswerteren Edelstahlplättchen verwendet werden konnten [79]. Bei anderen Elektrolytlösungen störte Fe(III) die Abscheidung der Actinoiden, weil es ebenfalls abgeschieden wird [80]. Dies kann durch Zugabe von Oxalsäure unterdrückt werden. Die Oxalsäure vermindert wiederum die Abscheidung der Actinoiden, da sie mit ihnen Komplexe bildet. Das Fe(III) wird vom Sulfat der Ammoniumsulfatlösung soweit komplexiert, daß es keinen Einfluß auf die Elektrodeposition nimmt [81]. Des weiteren wird auch über die Elektrodeposition aus einer Ammoniumchlorid-Ammoniumoxalatlösung berichtet [82, 83]. Der Vorteil ist, daß eine Korrosion der Kathode vermieden wird und Edelstahlplättchen verwendet werden können.

Präparate mit ausreichend geringer Halbwertsbreite können ebenfalls durch Kofällung mit Bariumsulfat [84], Cerhydroxid [85] und Neodymfluorid [86, 87] hergestellt werden.

### B.2.2 Liquid Scintillation Counting (LSC)

Sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Strahler können mit der Flüssigszintillationsmeßtechnik quantitativ bestimmt werden. Die Probe wird mit einem Lösungsvermittler, dem sogenannten Szintillationscocktail, versetzt. Dieser enthält unter anderem organisches Lösungsmittel und einen Szintillator. Die Energie, die z.B. von dem  $\beta$ -Strahler abgegeben wird, wird vom Szintillator aufgenommen, wobei dieser in einen angeregten Energiezustand übergeht. Fällt der Szintillator nun in seinen Grundzustand zurück, gibt er dabei die Energie in Form von Photonen (Lichtblitze) ab. Diese werden von einer Photokathode angezogen, wo sie Elektronen heraus schlagen. Durch einen Photomultiplier wird die Zahl der Elektronen vervielfacht, die schließlich auf den Detektor treffen. Die  $\beta$ -Strahler zeigen ein kontinuierliches Spektrum und können über ihre Maximalenergie charakterisiert werden. Die Zählausbeute liegt für  $\beta$ -Strahler  $> 300$  keV bei 100 % und nimmt mit sinkender Maximalenergie des  $\beta$ -Strahlers ab.

### B.2.3 Gamma-Spektrometrie

Die  $\gamma$ -Spektrometrie ist die einfachste radiolytische Meßmethode, da die  $\gamma$ -Strahlung eine elektromagnetische Strahlung ist, die ein wesentlich größeres Durchdringvermögen als die Teilchenstrahlung der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Strahler besitzt. Es ist daher möglich, auch Proben in fester Form zu messen. Die  $\gamma$ -Strahlung trifft auf einen mit Stickstoff gekühlten Germanium-reinstdetektor, an dem eine elektrische Spannung angelegt ist. Dort erzeugen die  $\gamma$ -Quanten freie Ladungsträger, deren Anzahl proportional zur Energie des  $\gamma$ -Strahlers ist. Die so entstehenden Signale werden über einen Verstärker dem Vielkanalanalysator zugeführt. Dieser ordnet die verschiedenen Signale unterschiedlichen Kanälen zu. Dabei entsteht eine charakteristische Impulshöhenverteilung, das  $\gamma$ -Spektrum. Ein solches Linienspektrum wird über die Liniintensitäten quantitativ ausgewertet. Der Detektor sollte eine gute Bleiabschirmung besitzen, um den Untergrund, der aus der Umgebungsstrahlung durch natürliche Zerfallsprodukte hervorgerufen wird, möglichst gering zu halten.

## C Experimenteller Teil

### C.1 Geräte und Reagenzien

Es standen folgende Geräte zur Verfügung:

|                          |                                                                                                                                     |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mikrowelle:              | MLS 1200 mega mit Druck- und Temperatursensor und Bedienungselement mega 20 der Firma MLS GmbH, Leutkirch                           |
| Rondell:                 | HPR 1000/6                                                                                                                          |
| Gefäße:                  | Teflon Druckgefäße (PTFE-TFM Gefäße) mit einem Anpressdruck von 1 t pro Rotorkammer<br>Referenzgefäß mit Druck und Temperatursensor |
| Laborroboter:            | XL Probenvorbereitungssystem ASPEC XL der Firma Abimed (Gilson), Langenfeld                                                         |
| $\alpha$ -Spektrometer:  | $\alpha$ -Analyst der Firma Canberra-Packard GmbH, Dreieich                                                                         |
| Detektoren:              | Ionenimplantierte Halbleiterdetektoren der Firma EG & G Ortec, München                                                              |
| $\gamma$ -Spektrometer:  | Reinstgermaniumdetektorsystem der Firma EG & G Ortec, München                                                                       |
| LSCounter:               | Tri-Carb 2770 TR/SL der Firma Canberra-Packard GmbH, Dreieich                                                                       |
| Low-Level-Counter:       | 10 Channel Low-Level-Counter der Firma Berthold, München                                                                            |
| Gitterionisationskammer: | 1. IN 114 der Firma Eurisys Meßtechnik, München<br>2. GIK 800 von Münchner Apparatebau, München                                     |
| ICP-AES:                 | Typ 3520 B der Firma ARL Instruments, Ecublens, Schweiz                                                                             |
| Kugelschwingmühle:       | Firma Retsch GmbH & Co. KG, Haan                                                                                                    |
| Titrimo:                 | Typ 736 GP der Firma Metrohm, Filderstadt                                                                                           |
| Titroprozessor:          | Typ 636 der Firma Metrohm, Filderstadt                                                                                              |
| pH-Meter:                | Typ 691 der Firma Metrohm, Filderstadt                                                                                              |
| pH-Elektrode:            | Nr. 6.0234.110 der Firma Metrohm, Filderstadt                                                                                       |

## Verwendete Chemikalien:

|                                 |                  |                     |
|---------------------------------|------------------|---------------------|
| Eisenpulver                     | Amidosulfonsäure | Ascorbinsäure       |
| Natriumnitrit                   | Natriumnitrat    | Ammoniumchlorid     |
| Oxalsäure                       | Schwefelsäure    | Benzol              |
| Ammoniumcarbonat                | Isopropanol      | Tetrafluoroborsäure |
| Wasserstoffperoxid (35%ig)      | Methanol         | Natriumsulfat       |
| Petrolether (Fraktion 40-60° C) | Ethanol          | Flußsäure           |
| Tributylphosphat (TBP)          | Methylenchlorid  | Aluminiumnitrat     |
| Borsäure                        | Perchlorsäure    | Cernitrat           |
| Hydroxylaminhydrochlorid        |                  |                     |

Diese Chemikalien wurden von der Firma Merck, Darmstadt in p.A.-Qualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Salpetersäure (65 %ig) und Salzsäure (32 %ig) kamen von Riedel de Haën, Seelze und wurden vor Gebrauch durch „Subboiling“ mit einer Apparatur der Firma Kürner Analysentechnik, Rosenheim gereinigt.

Folgende Extraktionschromatographieharze der Firma Eichrom Europe, Paris, Frankreich wurden verwendet: UTEVA-, TRU-, TEVA- und Actinide Resin™. Die Korngrößen für UTEVA-, TRU- und TEVA Resin™ betragen 50-100 µm., für Actinide Resin™ 100-150 µm.

Cyanex 301 (Bis [2,4,4trimethyl-pentyl] dithiophosphinsäure) wurde von der Firma CYTEC Industries, New Jersey, USA erhalten. Die erhaltene hochviskose grüne Flüssigkeit enthält zu 75-80 % Cyanex 301.

Die Nuklide  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Gd}$ ,  $^{229}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  und  $^{244}\text{Cm}$  in salpetersaurer Lösung wurden von Isotopendienst M. Blaseg GmbH, Waldburg bezogen.

Das Polymerharz Amberlite XAD-7 mit einer Korngröße von 20-60 mesh waren von Aldrich. Amberchrom 71C hat eine Korngröße von 90-100 µm und wurde von der Firma Supelco, Deisenhofen geliefert. Das Polymerharz  $\text{SiO}_2\text{-P}$  hat eine Korngröße von 37-74 µm und wurde am Institut IRI in Japan von *Wei et al.* hergestellt [88]. Alle Harze wurden, wie unter C.2.4.2 beschrieben, vor der Verwendung gereinigt.

Europiumnitrat wurde von der Firma Aldrich, Steinheim bezogen.

Den Szintillationscocktail Insta-Gel Plus lieferte die Canberra-Packard GmbH, Dreieich.

## C.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### C.2.1 Herstellung von Reagenzien

Zur Einstellung der gewünschten Oxidationsstufe der Radionuklide werden Chemikalien mit begrenzter Haltbarkeit benötigt. Eisen(II)sulfamat muß daher auf folgende Weise wöchentlich frisch hergestellt werden.

#### Eisen(II)sulfamat (0,6M)

*Reagenzien:*

1,75 g Fe-Pulver

14,25 g Amidosulfonsäure

*Reaktionsschema:*



*Durchführung:*

In einem Becherglas werden 40 mL bidestilliertes Wasser und Amidosulfonsäure vorgelegt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt und unter Rühren auf dem Magnetrührer auf ca. 70° C erhitzt. Das Fe-Pulver wird nun portionsweise hinzugegeben. Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten und das Fe-Pulver aufgelöst ist. Man läßt die gelb-grüne Lösung abkühlen, wobei die überschüssige Amidosulfonsäure als farblose Kristalle ausfällt. Die überstehende Lösung wird in einen Meßkolben abdekantiert und mit bidest. Wasser auf 50 mL aufgefüllt.

Folgende Reagenzien müssen täglich frisch angesetzt werden.

Eisen(II)sulfamatlösung (0,1 M):                      0,6 M Eisen(II)sulfamatlösung wird im Verhältnis 1:5 mit Wasser verdünnt.

Hydroxylaminhydrochloridlösung (2,5 M): 1 g in 5 mL Wasser gelöst.

Natriumnitritlösung (2,5 M):                      0,9 g in 5 mL Wasser gelöst.

### C.2.2 Durchführung der Mikrowellendruckaufschlüsse

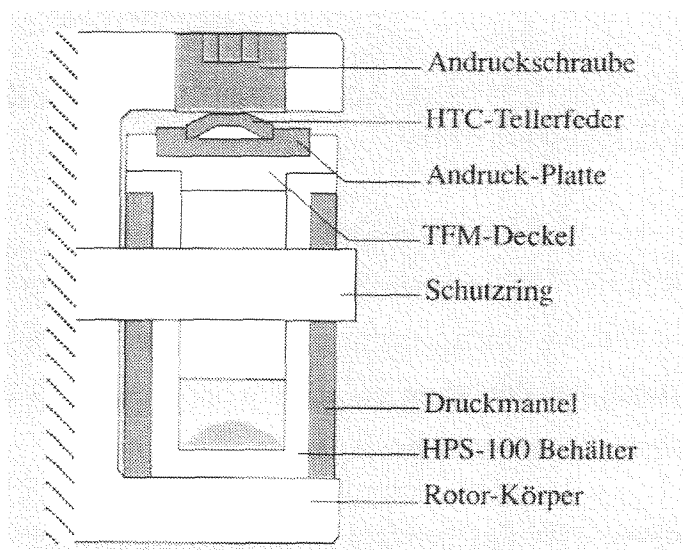
Abb. 14 zeigt die Mikrowelle, die für die Druckaufschlüsse verwendet wurde.



**Abb. 14: Mikrowelle für den Druckaufschluß mit Rondell und Teflonautoklaven**

Es werden jeweils 0,1-1,5 g Probenmaterial direkt in die Teflonautoklaven für die Mikrowelle eingewogen. Um eine statische Aufladung der Behälter und des Probenmaterials zu vermeiden, was dazu führen würde, daß Probenpartikel an der Wand der Teflonautoklaven haften würden und nicht von Lösungsmittel benetzt werden könnten, werden vor dem Befüllen statische Aufladungen mit einer Antistatipistole entfernt. Danach erfolgt die Zugabe der verschiedenen Reagenzien, wobei Wasserstoffperoxid immer zum Schluß zugegeben wird. Falls hier schon eine Reaktion einsetzt, muß zunächst das Ende der Gasentwicklung abgewartet werden, bevor die Gefäße geschlossen werden. Jedem Gefäß wird ein Magnetrührstäbchen zugefügt. Der Deckel des Referenzgefäßes ist mit einem Temperatur- und Drucksensor bestückt, um die Temperatur- und Druckentwicklung während des Aufschlusses zu kontrollieren. In das Rondell werden sechs verschlossene Teflonautoklaven eingesetzt. Die Tellerfedern der Autoklavendeckel werden mit je 20 N unter Verwendung eines Drehmomentschlüssels

angezogen. Dies entspricht einer Druckbelastung von 100 bar. In Abb. 15 ist ein solches Teflonautoklav mit Deckel und Tellerfeder dargestellt. Das Rondell wird mit dem Schutzring versehen, in die Mikrowelle gesetzt und der Temperatur- und Drucksensor angeschlossen. Je nach Probenmatrix wird ein bestimmtes Mikrowellenprogramm ausgewählt.



**Abb. 15: Teflonautoklav für die Mikrowelle**

Nach dem Abkühlen werden die Teflonbehälter geöffnet. Falls ein Rückstand vorhanden ist, wird ein zweiter Aufschluß im selben Gefäß durchgeführt. Dazu wird der Rückstand abfiltriert und mit neuen Reagenzien aufgeschlossen. Alternativ ist es möglich, der gesamten Probe (Lösung und Rückstand) ein weiteres Reagenz für den zweiten Aufschluß hinzuzufügen. Zur Säuberung werden die Gefäße mit 10 mL halbkonzentrierter Salpetersäure gefüllt und in der Mikrowelle 20 Minuten auf 150° C erhitzt. Bei der Verwendung von neuen Probenmatriizes werden sie anschließend noch mit konz. Salzsäure ausgedämpft.

Bei den verwendeten Probenmaterialien handelte es sich zum einen um selbst hergestellte simulierte Abfallmatriizes wie Zementproben, die aus folgenden Reagenzien zubereitet wurden: 15 g Portlandzement, 1,5 g Seesand und 5 mL dest. Wasser. Es wurden auch Zementproben mit verschiedenen Aktivitäten von  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{232}\text{Th}$  hergestellt. Alle Proben mußten mindestens drei Monate aushärten, bevor sie in einer Kugelschwingmühle gemahlen werden konnten. Dazu mußten die radioaktiven Proben vorher in einer Handschuhbox in einem Metallbecher zerstoßen werden. Des weiteren wurden Ionenaustauscherharze mit Actinoiden beladen und in der Mikrowelle aufgeschlossen. Eine zweite Gruppe von Proben waren reale Abfälle: Schlacken und Filterstäube, die beim Aufschmelzen von radioaktiv kontaminierten Metallteilen entstehen, Zementproben wie sie bei der Verfesti-

gung von flüssigen radioaktiven Abfällen in der Wiederaufarbeitungsanlage Dounreay, Schottland anfallen und Rückstände aus der Uranaufarbeitung. Dazu gehören U/Th-Vorkonzentrate, U/Th-Schlämme, U/Ni-Schlamm, Anionenaustauscher LEWATIT M 500 und Strahlsand. Die Ergebnisse dieser Aufschlüsse werden ausführlich in Kapitel D.1 diskutiert.

### C.2.3 Durchführung der säulenchromatographischen Trennungen mit Eichromsäulen

Von Eichrom wurden ausschließlich die Säulenharze Actinide Resin<sup>TM</sup>, TRU Resin<sup>TM</sup>, TEVA Resin<sup>TM</sup> und UTEVA Resin<sup>TM</sup> in trockener Form bezogen. Es wurden keine fertig präparierten Säulen verwendet. Die zur Actinoidentrennung benötigten Säulen wurden selbst befüllt, indem das Säulenmaterial mit der Säure aufgeschlämmt wurde, mit der nachher auch die Säule konditioniert wurde. Die genauen Bedingungen sind in Tabelle 1 angegeben.

**Tabelle 1: Bedingungen für das Befüllen der Säulen mit Extraktionsharzen**

| Extraktionsharz              | Einwaage | Konditionierende Säure      |
|------------------------------|----------|-----------------------------|
| Actinide Resin <sup>TM</sup> | 1,0 g    | 2 <u>M</u> HCl              |
| TEVA Resin <sup>TM</sup>     | 0,7 g    | 2 <u>M</u> HNO <sub>3</sub> |
| UTEVA Resin <sup>TM</sup>    | 0,7 g    | 3 <u>M</u> HNO <sub>3</sub> |
| TRU Resin <sup>TM</sup>      | 0,7 g    | 2 <u>M</u> HNO <sub>3</sub> |

0,7 g Säulenmaterial entsprechen einem Säulenbettvolumen von 2 mL, da die Dichte aller Extraktionsharze ca. 0,35 mg/mL beträgt. Die Suspension, die beim Aufschlämmen der Extraktionsharze entsteht, wird in eine 3 mL oder 6 mL Plastiksäule überführt, die mit einer Teflonfritte versehen ist, damit das Säulenharz nicht ausgespült werden kann. Zunächst muß mit einer Spritze ein wenig Druck ausgeübt werden, damit die Säure ohne weitere Druckausübung selbständig abläuft. Danach wird das Harz noch zweimal mit 5 mL der jeweiligen Säure gespült und abschließend mit einer weiteren Teflonfritte versehen. Auf diese Weise präpariert, kann die Säule für Trennversuche eingesetzt werden.

Die Trennversuche werden so durchgeführt, daß die Proben auf die Säulen aufgetragen werden und die Säule unter Normaldruck gewaschen und auch eluiert wird. Dabei werden die Säulen mit unterschiedlichen Säuren in verschiedenen Säurekonzentrationen gewaschen. Die

einzelnen Nuklide werden ebenfalls mit unterschiedlichen Säuren eluiert. Die Trennungen werden auch mit einem Laborroboter durchgeführt, der alle Waschlösungen und Eluatsäuren mit einer Edelstahlkanüle aufträgt und dabei einen minimalen Druck auf die Lösungen in der Säule ausübt.

### 1. Trennung der Actinoiden von Matrixbestandteilen mit Actinide Resin™

- 1.1 eine Säule mit 1 g Actinide Resin™ in 2 M HCl füllen und ein Becherglas unter die Säule stellen
- 1.2 5 mL 2 M HCl in die Säule füllen (Konditionierung)  $\Rightarrow$  eluieren
- 1.3 die Probe auf die Säule auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 1.4 5 mL 2 M HCl zum Ausspülen des Probengefäßes benutzen und auf die Säule auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 1.5 5 mL 2 M HCl / 0,5 M HF auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 1.6 5 mL H<sub>2</sub>O auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 1.7 die Lösungen aus den Schritten 1.2-1.6 werden verworfen
- 1.8 ein neues sauberes Becherglas unter die Säule stellen
- 1.9 die Actinoiden werden mit 15 mL Isopropanol von der Säule eluiert
- 1.10 die Lösung bis zur Trockenheit eindampfen, am besten direkt in einem Teflonautoklaven für die Mikrowelle, in dem danach auch die Zerstörung des DIPEX durchgeführt wird
- 1.11 5 mL konz. HNO<sub>3</sub> und 1,5 mL 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hinzufügen, den Behälter mit einem Magnetührstäbchen versehen und in der Mikrowelle mit Programm 4 aufschließen
- 1.12 die Aufschlußlösung in ein Becherglas überführen und bis zur Trockne eindampfen
- 1.13 den Rückstand in 10 mL 3 M HNO<sub>3</sub> / 1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> aufnehmen
- 1.14 2 mL 0,6 M Eisen(II)sulfamatlösung hinzufügen und die Probe gut durchmischen
- 1.15 100 mg feste Ascorbinsäure hinzufügen und die Probe wiederum gut durchmischen

### 2. Trennung der Actinoiden Thorium und Neptunium mit TEVA Resin™

- 2.1 0,7 g TEVA Resin™ mit 3 M HNO<sub>3</sub> in eine Säule füllen und unter die Säule ein Becherglas stellen
- 2.2 5 mL 3 M HNO<sub>3</sub> in die Säule füllen (Konditionierung)  $\Rightarrow$  eluieren und Eluat verworfen
- 2.3 einen neuen sauberen Becherglas unter die Säule stellen
- 2.4 die gelöste Probe auf die TEVA Resin™ Säule auftragen und das Eluat auffangen

- 2.5 mit 5 mL 2,5 M  $\text{HNO}_3$  / 0,1 M Eisen(II)sulfamat den Probenbehälter ausspülen, auf die Säule auftragen und das Eluat auffangen  $\Rightarrow$  das Eluat aus 2.4 und 2.5 enthält Uran, Plutonium und Americium, diese Fraktion wird zur Seite gestellt
- 2.6 ein neues sauberes Becherglas unter die Säule stellen
- 2.7 15 mL 2,5 M  $\text{HNO}_3$  / 0,1 M Eisen(II)sulfamat hinzufügen  $\Rightarrow$  eluieren
- 2.8 5 mL 2,5 M  $\text{HNO}_3$  auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 2.9 die Eluate aus den Schritten 2.7 und 2.8 werden verworfen
- 2.10 einen neues sauberes Becherglas unter die Säule stellen
- 2.11 20 mL 9 M  $\text{HCl}$  auf die Säule auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 2.12 5 mL 6 M  $\text{HCl}$  auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 2.13 die Eluate aus Schritt 2.11 und 2.12 enthalten Thorium
- 2.14 einen neues sauberes Becherglas unter die Säule stellen
- 2.15 10 mL 0,02 M  $\text{HNO}_3$  / 0,02 M  $\text{HF}$  auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 2.16 das Eluat aus Schritt 2.15 enthält Neptunium
- 2.17 die Neptunium- und Thoriumfraktion werden bis zur Trockenheit eingedampft in 0,5 mL 2 M  $\text{HNO}_3$  aufgenommen; sollte ein Rückstand bleiben wird die Probe nochmals mit 1 mL konz.  $\text{HNO}_3$  und 0,5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zur Trockne eingedampft
- 2.18 aus diesen Proben wird ein Aliquot für die Elektrodeposition entnommen

### 3. Trennung von Uran (und Thorium) mit UTEVA Resin<sup>TM</sup>

- 3.1 0,7 g UTEVA Resin<sup>TM</sup> mit 3 M  $\text{HNO}_3$  in eine Säule füllen und ein Becherglas unter die Säule stellen
- 3.2 5 mL 3 M  $\text{HNO}_3$  auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren und das Eluat verwerfen
- 3.3 einen neues sauberes Becherglas unter die Säule stellen
- 3.4 die Uran-, Plutonium-, Americium - Fraktion aus Schritt 2.4 und 2.5 auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 3.5 mit 5 mL 3 M  $\text{HNO}_3$  den Probenbehälter spülen und auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 3.6 10 mL 3 M  $\text{HNO}_3$  auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 3.7 Eluat aus den Schritten 3.4-3.6 für die Plutonium, Americium - Trennung zur Seite stellen
- 3.8 5 mL 9 M  $\text{HCl}$  auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 3.9 20 mL 5 M  $\text{HCl}$  auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren

- 3.10 die Eluate aus Schritt 3.8 und 3.9 enthalten eventuell vorhandenes Thorium ansonsten wird diese Fraktion verworfen
- 3.11 einen neues sauberes Becherglas unter die Säule stellen
- 3.12 15 mL 0,1 M HCl auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 3.13 das Eluat aus Schritt 3.12 enthält Uran
- 3.14 die Uranfraktion wird bis zur Trockenheit eingedampft in 0,5 mL 2 M HNO<sub>3</sub> aufgenommen; sollte ein Rückstand bleiben wird die Probe nochmals mit 1 mL konz. HNO<sub>3</sub> und 0,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis zur Trockne eingedampft
- 3.15 aus dieser Proben wird ein Aliquot für die Elektrodeposition entnommen

#### 4. Trennung von Americium und Plutonium mit TRU Resin™

- 4.1 0,7 g TRU Resin™ mit 2 M HNO<sub>3</sub> in eine Säule füllen und ein Becherglas unter die Säule stellen
- 4.2 5 ml 2 M HNO<sub>3</sub> auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren und das Eluat verwerfen
- 4.3 die Americium / Plutonium Fraktion aus den Schritten 3.4-3.6 mit 1 mL 2,5 M Hydroxylaminhydrochloridlösung und 100  $\mu$ L 2,5 M Natriumnitrit versetzen
- 4.4 die Probe sofort auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 4.5 mit 5 mL 2 M HNO<sub>3</sub> den Probenbehälter ausspülen und auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 4.6 5 mL 2 M HNO<sub>3</sub> / 0,1 M NaNO<sub>2</sub> direkt auf die Säule auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 4.7 5 mL 0,5 M HNO<sub>3</sub> auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 4.8 die Eluate aus den Schritten 4.4-4.7 verwerfen
- 4.9 ein neues sauberes Becherglas unter die Säule stellen
- 4.10 5 mL 9 M HCl auf die Säule auftragen  $\Rightarrow$  eluieren
- 4.11 mit 20 mL 4 M HCl auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 4.12 das Eluat aus Schritt 4.11 enthält Americium
- 4.13 ein neues sauberes Becherglas unter die Säule stellen
- 4.14 10 mL 0,1 M Oxalsäure auf die Säule geben  $\Rightarrow$  eluieren
- 4.15 das Eluat aus Schritt 4.15 enthält Plutonium
- 4.16 die Americium- und Plutoniumfraktion werden bis zur Trockenheit eingedampft und in 0,5 mL 2 M HNO<sub>3</sub> aufgenommen; sollte ein Rückstand bleiben wird die Probe nochmals mit 1 mL konz. HNO<sub>3</sub> und 0,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis zur Trockne eingedampft
- 4.17 aus diesen Proben wird ein Aliquot für die Elektrodeposition entnommen

## C.2.4 Herstellung von Extraktionsharzen mit Cyanex 301

### C.2.4.1 Reinigung des Cyanex 301

Das Cyanex 301 muß zunächst gereinigt werden. Dazu wird es in sein Ammoniumsalz überführt und anschließend mit Salzsäure wieder hydrolysiert.

#### 1. Darstellung des Ammoniumsalzes

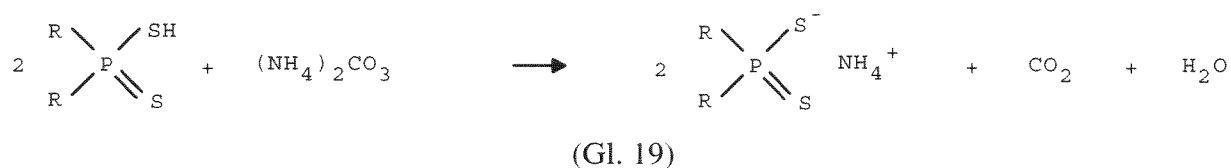
*Reagenzien:*

56,3 g (0,157 mol) Cyanex 301

15 g (0,315 mol) Ammoniumcarbonat

250 mL Benzol

*Reaktionsschema:*



mit R = 2,4,4-trimethylpentyl

*Durchführung:*

Das Cyanex 301 (eine grüne hochviskose Flüssigkeit) wird in ein 600 mL Becherglas, hohe Form, überführt und in 250 mL Benzol gelöst. Die Lösung wird unter Rühren auf 60-70 °C auf einem Magnetrührer erhitzt. Dabei darf kein Kontaktthermometer aus Edelstahl verwendet werden, da das Cyanex 301 mit Eisen reagiert. Es sollten daher auch nur Porzellanspatel benutzt werden. Nach Erreichen der Endtemperatur wird Ammoniumcarbonat über einen Zeitraum von ca. 15 Minuten portionsweise hinzugegeben. Danach wird noch ca. eine Stunde bei der angegebenen Temperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die Lösung wird heiß über einen Faltenfilter filtriert und von überschüssigem Ammoniumcarbonat befreit. Diese Lösung läßt man über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen. Am nächsten Morgen werden die ausgefallenen Kristalle über einen Büchnertrichter (Ø 11 cm) mit einem Schwarzbandfilter abgesaugt und ca. zwei Stunden an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Kristalle werden erneut in ein 600 mL Becherglas, hohe Form, überführt und wiederum in 250 mL Benzol bei 60-70 °C unter Rühren (ca. zwei Stunden) gelöst. Eventuell ist die Zugabe von ca. 2 mL Ethanol erforderlich, um das Ammoniumsalz vollständig zu lösen. Die noch grünliche Lösung wird wiederum auf Raumtemperatur abgekühlt und die ausgefallenen Kristalle erneut abfiltriert. Diese Umkristallisation wird noch zweimal wiederholt, dabei wer-

den bei jedem weiteren Vorgang ca. 30 mL Benzol weniger eingesetzt. Die Lösung sollte dann farblos bleiben und man erhält 21,2 g farblose Kristalle des Ammoniumsalzes von Cyanex 301, die so problemlos im Kühlschrank aufbewahrt werden können. Die Reinheit wurde mit  $^{31}\text{P}$ -NMR überprüft und war größer 99,5 % [39].

## 2. Überführung des $\text{NH}_4$ -Cyanex 301 in die Säure-Form

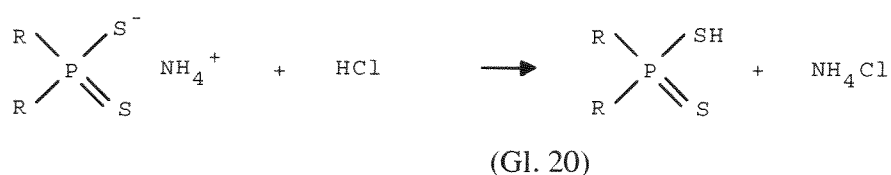
### *Reagenzien:*

10,6 g  $\text{NH}_4$ -Cyanex 301

200 mL 4,7 M HCl (ca. 10 facher Überschuß)

100 mL Petrolether (Fraktion 40-60° C)

### *Reaktionsschema:*



mit R = 2,4,4-trimethylpentyl

### *Durchführung:*

Das  $\text{NH}_4$ -Cyanex 301 wird in 400 mL Becherglas, hohe Form, überführt. Dazu werden 100 mL Petrolether gegeben und das Gemisch wird auf einem Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. Das Ammoniumsalz löst sich nur sehr schlecht. Nun erfolgt die Zugabe der Salzsäure und es wird weiter kräftig gerührt. Nach ca. 1,5 Stunden ist alles gelöst. Die beiden Phasen werden in einen Scheidetrichter überführt und getrennt. Die wäßrige Phase wird verworfen und die organische Phase wird erneut mit 100 mL Salzsäure ausgeschüttelt. Abschließend wird die organische Phase noch dreimal mit je 100 mL dest. Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird dabei leicht trübe, da sich ein geringer Teil des Cyanex 301 darin löst. Die organische Phase wird danach über Natriumsulfat einige Stunden getrocknet und in einen 250 mL Rundkolben abdekantiert. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer bei 150 mbar und einer Wasserbadtemperatur von 30 °C abdestilliert. Das Cyanex 301 wird über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Am nächsten Morgen haben sich farblose Kristalle gebildet, die im Kühlschrank aufbewahrt werden müssen und innerhalb weniger Tage verwendet werden sollten.

### C.2.4.2 Reinigung der Polymerharze

Die zur Imprägnierung verwendeten Polymerharze müssen ebenfalls gereinigt, das heißt, sie müssen vor allem von ihren Monomeren befreit werden. Dazu werden ca. 6 g SiO<sub>2</sub>-P, XAD-7 bzw. Amberchrom in einen Glasfiltertiegel gegeben und mit ca. 50 mL Methanol aufgeschlämmt. Man filtriert zunächst bei Normaldruck ab und wiederholt den Waschvorgang noch dreimal. Abschließend werden die letzten Reste Methanol unter Vakuum abgesaugt. Der gesamte Glasfiltertiegel wird in ein Becherglas gestellt, welches mit Aluminiumfolie abgedeckt wird. Das Harz wird so bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet.

### C.2.4.3 Imprägnierung der Polymerharze

Die Polymerharze werden mit Cyanex 301 nach der „trocknen Imprägnierungsmethode“ beladen. Dabei wird ein Verfahren angewendet wie es bei *Horwitz et al.* oder auch bei *Rovira et al.* beschrieben wurde [89, 90]. Dazu werden ca. 6 g des jeweiligen Extraktionsmittels in ca. 20 mL Methylenchlorid gelöst und zusammen mit 3 g Polymerharz in einen 100 mL Rundkolben gegeben (Massenverhältnis ca. 2:1). Bei einigen Harzen wird an dieser Stelle TBP als Synergist hinzugegeben. Der Kolbeninhalt wird mindestens zwei Stunden am Rotationsverdampfer durchmischt. Danach erst wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und ca. 200 mbar abdestilliert. Zur völligen Trocknung wird das Vakuum schließlich auf 4 mbar gesteigert.

### C.2.5 Charakterisierung der Beladung der Extraktionsharze durch Titration

Ungefähr 0,25 g der getrockneten Extraktionsharze werden in einer Lösung aus 10 mL dest. Wasser und 40 mL Ethanol aufgeschlämmt. Dabei löst sich das Extraktionsmittel wieder vom Polymerharz. Zunächst wird mindestens eine halbe Stunde gerührt, bevor diese Suspension mit Natriumhydroxid titriert wird. Aus dem Verbrauch der Lauge kann die Molarität des Cyanex 301, eine einprotonige Säure, errechnet werden.

## C.2.6 Ermittlung von Verteilungskoeffizienten

Zur Ermittlung der Verteilungskoeffizienten werden zunächst Standardlösungen hergestellt, die als Simulat von Lösungen dienen, die bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen nach deren Auflösung anfallen. Diese drei Standardlösungen unterscheiden sich durch den unterschiedlichen Zusatz von inaktivem Europium.

Lösung 1: 1 M NaNO<sub>3</sub>

Lösung 2: 0,001 M Eu / 1 M NaNO<sub>3</sub>

Lösung 3: 0,01 M Eu / 1 M NaNO<sub>3</sub>

Das Eu(III) wird als Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O eingewogen.

In ein 6 mL Plastikgefäß mit Stopfen werden jeweils 0,25 g Extraktionsharz eingewogen. Dazu gibt man jeweils 5 mL von einer der drei Standardlösungen und 50 bzw. 100 µL einer salpetersauren Actinoiden-Lanthanoiden-Lösung, die <sup>241</sup>Am, <sup>152</sup>Eu, <sup>153</sup>Gd, und <sup>139</sup>Ce mit vorher bestimmter Aktivität enthält. Verschiedene pH-Werte werden mit der Zugabe von 1 M bzw. 0,1 M NaOH eingestellt. Die Gefäße werden für eine Stunde mit einem Vibrafix geschüttelt. Danach wird abzentrifugiert und 1 mL zur γ-Messung entnommen. In der restlichen Lösung wird sofort der Gleichgewichts-pH-Wert gemessen. Bei der anschließenden γ-Messung muß darauf geachtet werden, daß die Nettozählraten mindestens 10000 counts betragen, um den Fehler der statistischen Auswertung relativ gering zu halten.

## C.2.7 Durchführung von säulenchromatographischen Trennungen mit selbst hergestellten Extraktionsharzen

Alle Versuche werden bei Raumtemperatur in einer Glassäule durchgeführt, wobei ein SiO<sub>2</sub>-P-Harz benutzt wird, das nur mit Cyanex 301 beladen ist, und eines, das mit Cyanex 301 und einem Zusatz von 10 % TBP beladen ist. Beide Harze sollen jeweils ein Actinoiden-Lanthanoiden-Gemisch trennen, das entweder nur 1 M NaNO<sub>3</sub> oder zusätzlich 0,001 M Europium enthält. Alle Lösungen werden auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Der Transport der Lösungen erfolgt mit einer HPLC-Pumpe (siehe auch Abb. 16) mit einem Fluß von 1 mL/min. Die Fraktionen werden in 3 mL-Schritten von einem Fraktionssammler gesammelt. Die Lanthanoiden werden im Gegensatz zum Americium dabei nicht von der Säule extrahiert. Erst nach einer Konversion des Lösungsmittels zu 0,1 M HNO<sub>3</sub> wird Americium eluiert. Die einzelnen Fraktionen werden γ-spektrometrisch vermessen.

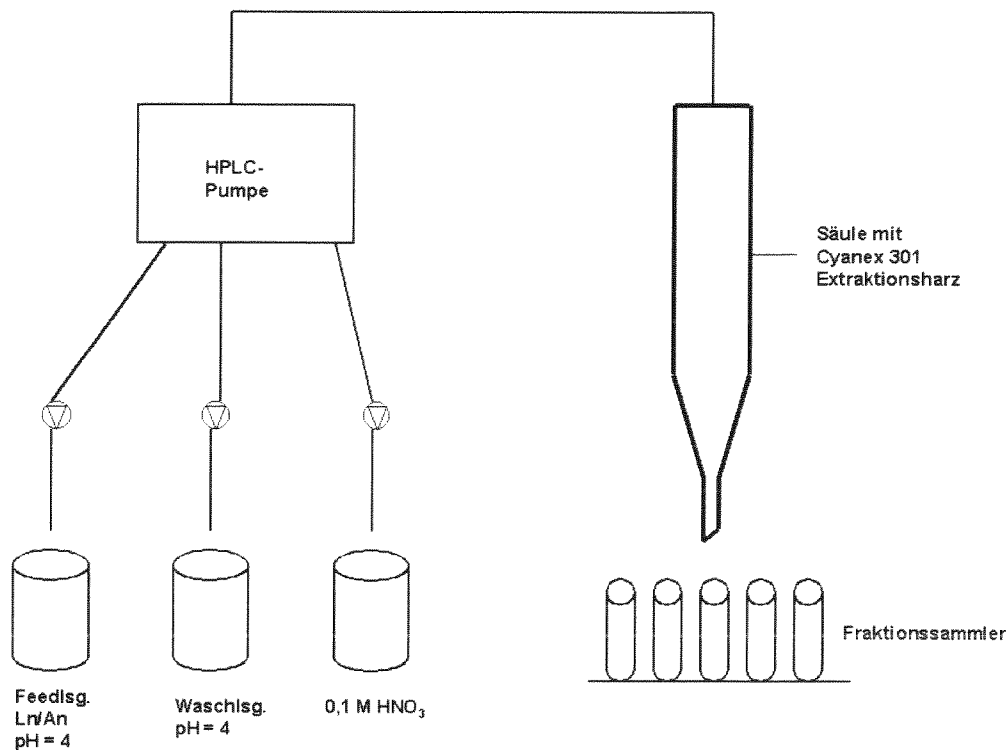


Abb. 16: Fließschema der Säulentrennung für Actinoiden und Lanthanoiden

## C.3 Probenvorbereitung zur Aktivitätsmessung

### C.3.1 Alpha-Spektrometrie

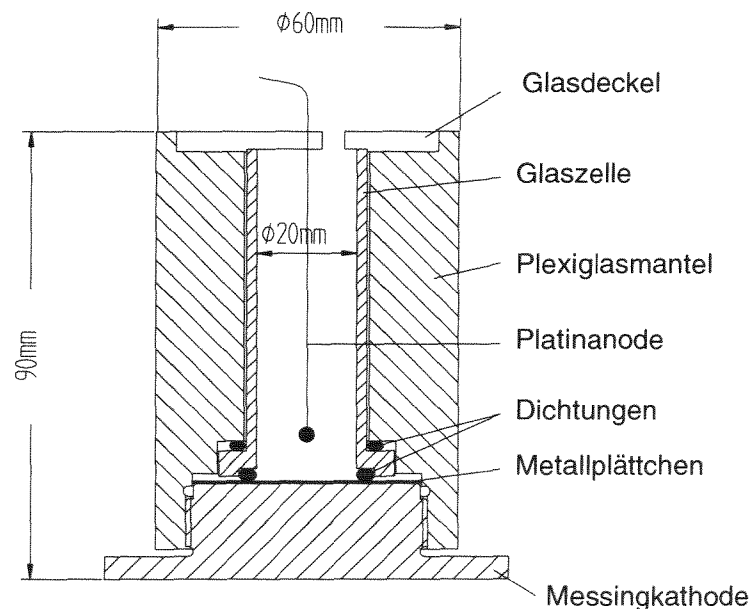
Für die  $\alpha$ -spektrometrischen Messungen werden Proben mit einer besonders dünnen Schicht auf einem Metallplättchen benötigt. Diese Proben werden auf verschiedene Weisen hergestellt.

#### Direktpräparation:

Ein Stahlplättchen mit einem Durchmesser von 45 mm und einem erhöhten Rand (2 mm) wird auf einer Heizplatte bei 100 °C erhitzt. Bis zu 100  $\mu$ L der salpetersauren Probe, deren Molarität nicht größer als 2 M HNO<sub>3</sub> sein sollte, werden langsam und tropfenweise auf das Plättchen gegeben und möglichst großflächig verteilt. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Flüssigkeit nur langsam verdampft und nicht spritzt. Ansonsten muß die Temperatur der Heizplatte erniedrigt werden. Wenn die Flüssigkeit vollständig verdampft ist, läßt man das Plättchen abkühlen und kann es anschließend zur Messung im  $\alpha$ -Spektrometer verwenden.

Elektrodeposition aus gesättigter Ammoniumchloridlösung ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung):

Bis zu 100  $\mu\text{L}$  der salpetersauren Probe, deren Molarität nicht größer als 2  $\text{M}$   $\text{HNO}_3$  sein sollte, werden zu 5 mL einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ( $\text{pH} = 1$ , mit konz. Salzsäure eingestellt) und 200  $\mu\text{L}$  einer Cernitratlösung (0,0125  $\text{M}$   $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in eine Elektrodepositionszelle (siehe Abb. 17) gegeben. Diese Elektrodepositionszelle ist ausgestattet mit einem Messingplättchen, das mit Nickel beschichtet ist ( $\varnothing = 50 \text{ mm}$ ) und als Kathode dient. Die Platinanode taucht in die Lösung ein und befindet sich 1 cm über der Kathode. Die beiden Elektroden werden mit einer Konstantstromquelle verbunden, deren Stromstärke auf 1,2 A eingestellt ist. Die Elektrodepositionszeit beträgt 45 Minuten. Bei eingeschaltetem Strom werden nun 1 mL 25 %ige  $\text{NH}_3$ -Lösung hinzugefügt. Die Stromzufuhr wird eine Minute nach der  $\text{NH}_3$ -Zugabe unterbrochen. Die Platinanode wird entfernt und die Flüssigkeit aus der Zelle entfernt. Die Zelle wird mit destilliertem Wasser gewaschen und das Metallplättchen herausgenommen. Das Metallplättchen wird mit Aceton abgespült, an Luft getrocknet und  $\alpha$ -spektrometrisch vermessen. Der Durchmesser der Elektrodepositionsfläche beträgt, bedingt durch den Zellendurchmesser, 2 cm. Damit ergibt sich eine Depositionsfläche von  $3,14 \text{ cm}^2$ . Der Stromfluß beträgt somit  $382 \text{ mA/cm}^2$ .



**Abb. 17:** Elektrodepositionszelle

Elektrodeposition aus einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung):

Zu 100 µL Probenlösung werden 0,5 mL konz. Schwefelsäure gegeben. Sollten noch organische Rückstände in der Probe vorhanden sein, können diese durch eine Umsetzung mit Wasserstoffperoxid entfernt werden. Dazu muß die Probe erhitzt werden bis das Wasserstoffperoxid vollständig abreagiert ist und keine Gasentwicklung mehr sichtbar ist. Danach muß die Probe eingedampft werden, um überschüssiges Wasserstoffperoxid vollständig aus der Probe zu entfernen. Die abgekühlte Probe wird in 2,5 mL dest. Wasser gelöst und 200 µL Cernitratlösung und ein Tropfen des Indikators Thymolsulfonphthalein werden hinzugegeben. Die violette Lösung wird mit Ammoniak bis zum goldgelben Umschlagpunkt titriert (pH = 2,2). Die Lösung wird in die Elektrodepositionszelle überführt, die mit einem Edelstahlplättchen als Kathode versehen ist. Das Edelstahlplättchen wurde vorher mit 8 M HNO<sub>3</sub> und einigen Tropfen HF angeätzt. Das Volumen der Probe sollte ca. 5 mL betragen. Ansonsten wird noch Wasser hinzugefügt. Die Platinanode wird in die Lösung getaucht und beide Elektroden werden mit der Konstantstromquelle verbunden. Die Elektrodeposition wird 120 Minuten bei einem Stromfluß von 1,2 A durchgeführt, bevor bei eingeschaltetem Strom 1 mL 25 %ige NH<sub>3</sub>-Lösung hinzugefügt wird. Eine Minute nach der Zugabe wird der Strom abgeschaltet. Die Platinanode wird entfernt und die Flüssigkeit aus der Zelle verworfen. Die Zelle wird mit destilliertem Wasser gewaschen und geöffnet. Das Metallplättchen wird mit Aceton abgespült, an der Luft getrocknet und α-spektrometrisch vermessen.

### C.3.2 LSC

Für die LSC-Messung werden bis zu 1 mL der Probe mit dest. Wasser auf ca. 2 mL aufgefüllt. Diese Probe wird in ein 20 mL Packardfläschchen aus Glas gegeben, mit 18 mL Insta-Gel aufgefüllt und geschüttelt. Die Proben werden im LSCounter eine Stunde gemessen. Die Proben sollten eine maximale Säurekonzentration von 2 mol/L nicht überschreiten, da sonst das Quenching der Probe zu hoch ist. Quenching bedeutet, daß es zu einer chemischen Reaktion mit dem LSC-Cocktail kommt, dessen Folge das Auslöschen des Meßsignals ist. Dieser chemische Quench kann auch zu Lumineszenzen führen und damit eine höhere Aktivität suggerieren. Proben mit größeren Säurestärken müssen daher stark verdünnt werden. Auch gefärbte Proben können durch Lichtabsorption Quenching hervorrufen und sind daher für LSC meistens ungeeignet.

### C.3.3 Gamma-Spektrometrie

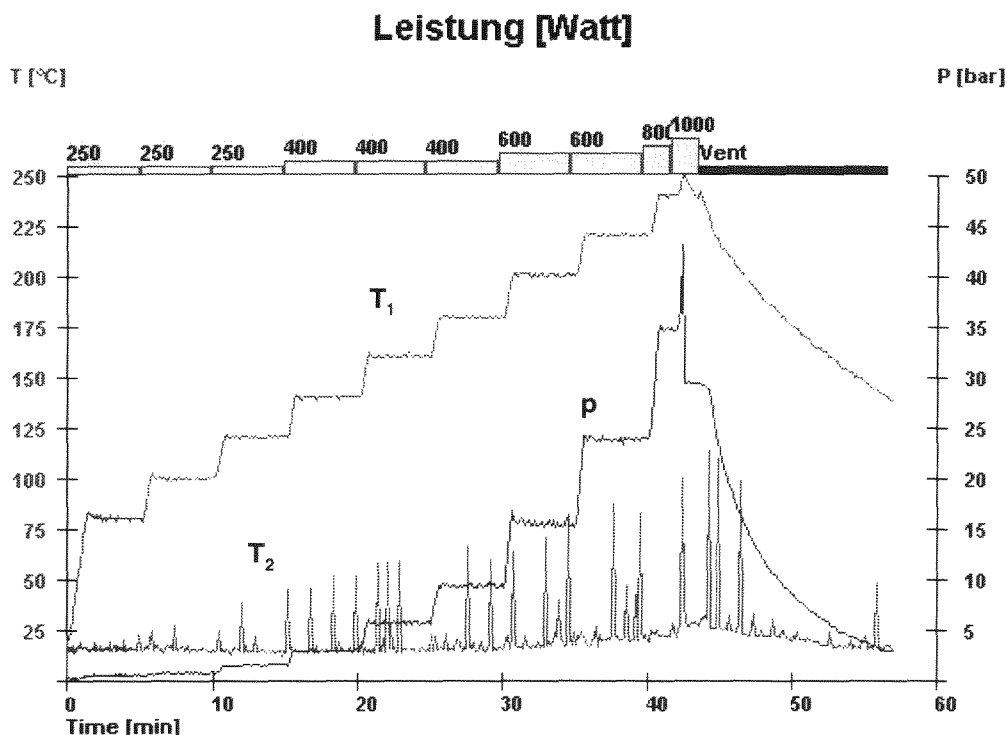
Für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten bei der Actinoiden Lanthanoiden-Trennung werden jeweils 1 mL der zu messenden Probe in ein 2 mL-Fläschchen gefüllt und in einer dafür vorgesehenen Halterung bei konstantem Abstand vor dem  $\gamma$ -Spektrometer platziert. Um den Fehler der statistischen Auswertung möglichst gering zu halten, wurde solange gemessen bis ca. 10000 counts pro Radionuklid gezählt wurden. Danach wurde für  $^{241}\text{Am}$  die Linie bei 59 keV, für  $^{153}\text{Gd}$  bei 98 keV, für  $^{152}\text{Eu}$  bei 122 keV und für  $^{139}\text{Ce}$  bei 164 keV ausgewertet. Bei den Säulenversuchen wurden Fraktionen von 3 mL in 6 mL Plastikfläschchen gesammelt und in einer entsprechenden Halterung direkt  $\gamma$ -spektrometrisch vermessen. Auch hier wurden die bereits angegebenen Linien zur Auswertung benutzt.



## D Hauptteil

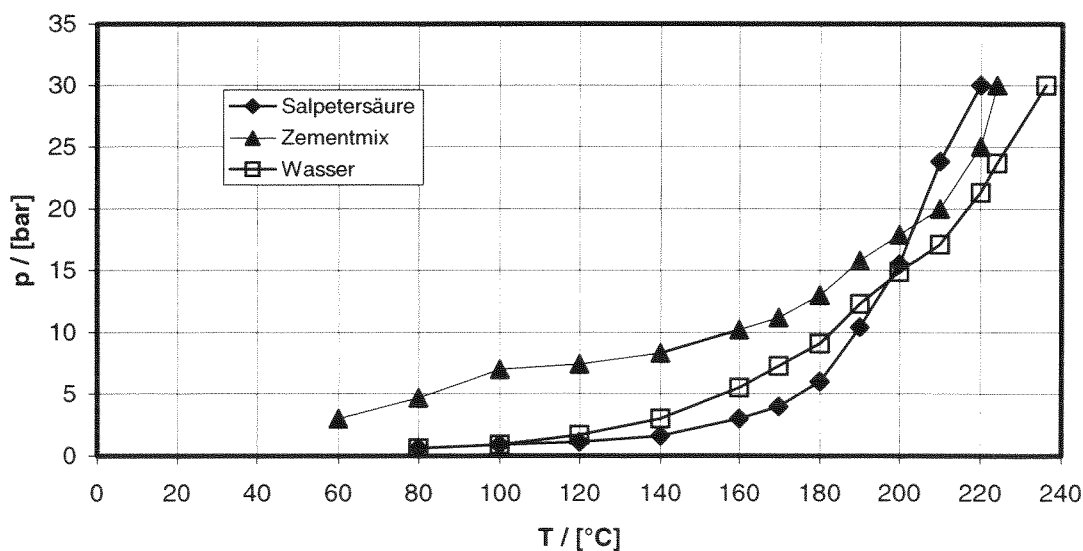
### D.1 Mikrowellendruckaufschlüsse von radioaktiven Abfallproben

Zunächst wurden von Wasser, konz. Salpetersäure und einer Zementprobe, die mit konz. Salpetersäure und Wasserstoffperoxid versetzt war, Temperatur-Druck-Kurven aufgenommen. Diese Daten waren wichtig für die Programmentwicklung der Mikrowellendruckaufschlüsse. Sie gaben an, welche Drücke bei welchen Temperaturen in den Teflongefäßen herrschten. So war es dann auch möglich, Versuche ohne den sehr empfindlichen Temperatursensor und nur mit dem Drucksensor durchzuführen. Die Teflongefäße halten einer Temperatur von maximal 250 °C stand; danach beginnen sie, sich zu verformen bzw. zu schmelzen. Bei einem Innendruck von über 100 bar öffnen sie sich kurzzeitig und lassen den entstandenen Überdruck ab. Dies muß bei Aufschlüssen mit radioaktiven Proben vermieden werden, da auf diese Weise die Mikrowelle kontaminiert werden könnte und ein unbekannter Teil der Probe verloren geht. In Abb. 18 ist das Druck- und Temperaturverhalten von Wasser in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung dargestellt. Die Kurven für Salpetersäure und Zement wurden nach dem gleichen Muster aufgenommen.



**Abb. 18:** Temperatur- und Druckverhalten von 10 mL Wasser in der Mikrowelle ( $T_1$  = Innentemperatur in den Druckautoklaven,  $T_2$  = Außentemperatur der Autoklaven, gemessen mit einem Infrarotsensor)

Im nachstehenden Diagramm (Abb. 19) kann gesehen werden, daß mit der Zementprobe, die auch Salpetersäure und Wasserstoffperoxid enthielt, bei den einzelnen Temperaturen ein höherer Druck erreicht wurde als bei Wasser. Die reine Salpetersäure verhielt sich zunächst wie Wasser. Ab einer Temperatur von 200 °C ergab sich jedoch ein höherer Druck in den Teflongefäßen. Dieser höhere Druck wird durch die Entstehung nitroser Gase hervorgerufen. Der höhere Druck, der durch die Zementprobe hervorgerufen wurde, läßt sich damit erklären, daß eine exotherme Reaktion, bedingt durch die Auflösung des Zements, an der Gasbildung im Autoklaven beteiligt ist. Dabei entstehen auch hier, allerdings verringert, nitrose Gase. Für die Verfahrensentwicklung bedeuten diese Daten, daß selbst bei 240 °C noch keine kritischen Drücke bei keinem der verwendeten Reagenzien in den Teflonautoklaven herrschen. Diese würden erst bei 100 bar öffnen und den Überdruck ablassen. Die Außentemperatur der Autoklaven, die in der Mikrowelle mit einem Infrarotsensor gemessen wurde, lieferte ebenfalls einen wichtigen Hinweis zur Programmentwicklung der Mikrowellenaufschlüsse. Bei einer Autoklaventemperatur von ca. 110 °C waren zumeist auch 250 °C in den Teflongefäßen erreicht. Daher wurde dieser limitierende Faktor zur Sicherheit immer bei den letzten Schritten der Mikrowellenprogramme verwendet.



**Abb. 19:** Temperatur- und Druckabhängigkeit von Wasser, konz. Salpetersäure und Zementlösung (je 10 mL)

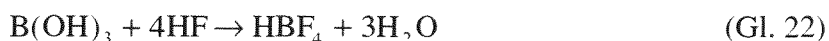
Die entwickelten Mikrowellenprogramme befinden sich unter G.1 im Anhang. Typisch für jedes Programm ist, daß zunächst einige Minuten mit niedriger Leistung erhitzt wird. Danach wird für eine kurze Zeitspanne keine Mikrowellenleistung abgegeben. Diese Pause verhindert, daß stark exotherme Reaktionen sofort zu einem hohen Druckanstieg innerhalb des Gefäßes führen, was zu einem unerwünschten Öffnen des Autoklaven führen könnte.

### D.1.1 Aufschluß von Zement

Es wurden jeweils ca. 100 mg der zermahlenen Zementproben in einen Teflonbehälter eingewogen. Danach erfolgte die Zugabe von 3,5 mL konz.  $\text{HNO}_3$  (65 %), 2 mL konz.  $\text{HF}$  (40 %) und 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %). Der anschließende Mikrowellenaufschluß mit Programm 5 (bzw. 10 oder 11) verlief nicht vollständig. Diese Mikrowellenprogramme dauern 42 Minuten, wobei als Höchstleistung drei Minuten lang 750 Watt abgegeben werden. Die Programme unterscheiden sich nur dadurch, daß entweder Druck- und Temperatursensor, nur der Drucksensor oder keiner von beiden Sensoren verwendet wurden. Bei jedem Versuch entstanden ca. 75 % Rückstand. Bei diesem weißen Niederschlag handelt es sich um schwerlöslichen Flußspat ( $\text{CaF}_2$ ). Dies bedeutet, daß Calciumoxid aufgeschlossen wird, jedoch sofort mit Fluoridionen zum  $\text{CaF}_2$  reagiert und ausfällt.



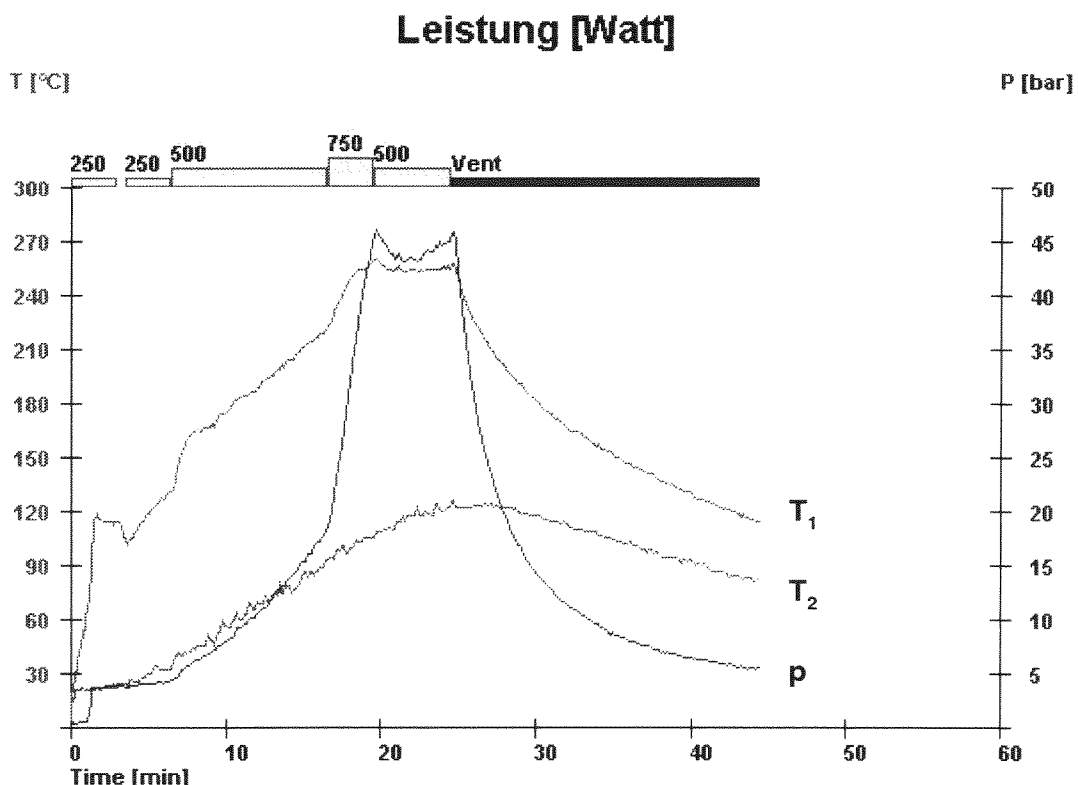
Ein zweiter Druckaufschluß mit Zugabe von 10 mL gesättigter Borsäurelösung zur Aufschlußlösung und ausgefallenem Rückstand löste diesen Rückstand vollständig auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit überschüssiger Flußsäure Tetrafluoroborsäure  $\text{HBF}_4$  entsteht.



Calciumkationen bilden mit  $\text{BF}_4^-$ -Ionen kein schwerlösliches Salz, so daß das  $\text{Ca}^{2+}$  in Lösung verblieben ist.

Die Durchführung der zweiten Aufschlüsse mit Programm 5 führte zu Drücken  $> 100$  bar in den Teflonbehältern, was zu deren automatischer Öffnung führte. Programm 6 (bzw. 9, das im Gegensatz zu Programm 6 ohne Druck- und Temperatursensor durchgeführt wird) ist kürzer und es wird eine geringere Mikrowellenleistung von maximal 400 Watt abgegeben. Auf diese Weise kann ein vollständiger Aufschluß erzielt werden.

Da die entstehende Tetrafluoroborsäure  $\text{HBF}_4$  den vollständigen Aufschluß des Zements ermöglichte, lag es nahe, den Aufschluß direkt mit  $\text{HBF}_4$  anstelle von  $\text{HF}$  durchzuführen. Dies hätte auch den Vorteil, daß die Verwendung von Flußsäure, die vor einer Säulentrennung abgetrennt oder komplexiert werden muß, völlig vermieden werden kann. In einem neuen Versuch wurden 2 mL  $\text{HBF}_4$  (40 %) anstelle der Flußsäure zugegeben, welche den Aufschluß direkt im ersten Schritt vollständig verlaufen ließen. In Abb. 20 ist das Temperatur- und Druckverhalten dieses Aufschlusses dargestellt. Es zeigte sich jedoch bei den späteren Säulentrennungen, daß sich solche Aufschlußlösungen nicht für die Säulenchromatographie eignen. Schon nach kurzer Zeit werden die Poren einer Säule vollständig zugesetzt. Es war nicht mehr möglich auf eine solche Säule weitere Lösung aufzutragen oder sie zu eluieren. Auch mit Druckausübung auf die Säule konnte dies nicht erreicht werden. Wurde aber ein zweiter Aufschluß mit gesättigter Borsäurelösung durchgeführt, traten diese Probleme bei der Säulentrennung nicht auf. Zwar waren dann auch zwei Aufschlüsse notwendig, die Verwendung von Flußsäure konnte jedoch vollständig vermieden werden.



**Abb. 20:** Temperatur- und Druckverhalten eines Zementaufschlusses in der Mikrowelle

Der Aufschluß der Dounreay-Zementproben wurde mit dem vorher beschriebenen Verfahren unter Verwendung von Tetrafluoroborsäure durchgeführt. Hier zeigte sich nach dem ersten Aufschluß noch eine Trübung in der Lösung, die nach dem Borsäureaufschluß nicht mehr vorhanden war. Der Aufschluß konnte also erfolgreich mit einem realen Probenmaterial durchgeführt werden.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten von Actinoiden aus Zementproben, wurden Proben verwendet, die mit bekannter Aktivität hergestellt worden waren (siehe C.2.2.). Diese Proben wurden vollständig mit einem Mikrowellendruckaufschluß gelöst. Danach wurde die Radionuklidkonzentration mittels LSC bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 2 dargestellt. Dabei handelte es sich um drei verschiedene Zementproben. Die eine enthielt nur  $^{233}\text{U}$  (CU-200), die anderen beiden waren Gemische aus den Nukliden  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{233}\text{U}$  (Mix 1) (bzw.  $^{236}\text{U}$ ) und zusätzlich  $^{232}\text{Th}$  und  $^{237}\text{Np}$  (Mix 3).

**Tabelle 2: Wiederfindungsraten der Actinoiden aus verschiedenen simulierten Zementproben**

| Probe  | Enthaltende Nuklide                                                                                          | Durchschnittliche Wiederfindungsraten nach dem Aufschluß, gemessen mit LSC |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| CU-200 | $^{233}\text{U}$                                                                                             | $95 \pm 2 \%$                                                              |
| Mix 1  | $^{233}\text{U}$ ,<br>$^{241}\text{Am}$ ,<br>$^{239}\text{Pu}$ ,                                             | $97 \pm 3 \%$                                                              |
| Mix 3  | $^{236}\text{U}$ ,<br>$^{241}\text{Am}$ ,<br>$^{239}\text{Pu}$ ,<br>$^{237}\text{Np}$ ,<br>$^{232}\text{Th}$ | $97 \pm 3 \%$                                                              |

Die Wiederfindungsraten liegen bei allen Proben bei ca. 96 %. Von den gemischten Proben kann nur eine Gesamtaktivität aus dem LSC-Spektrum angegeben werden und mit der errechneten Gesamtaktivität in Bezug gesetzt werden. Eine Bewertung der einzelnen Nuklide ist im LSC-Spektrum nicht möglich. Es kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß es zu keinen nennenswerten Aktivitätsverlusten während des Mikrowellenaufschlusses kommt. Diese zufriedenstellenden Ergebnisse zeigen, daß die entwickelte Aufschlußmethode für den Auf-

schluß von zementierten Abfällen verwendet werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche verschiedene Zementproben auf diese Weise aufgeschossen und analysiert.

### D.1.2 Aufschluß von Filterstäuben

Es wurde jeweils 1 g der Filterstäube in die Teflongefäße eingewogen, um die für die Nachweise notwendige Radionuklidkonzentration in den Proben zu erreichen. Dann wurden 10 mL konz.  $\text{HNO}_3$ , 3 mL  $\text{HCl}$  (32 %), 4 mL  $\text{HBF}_4$  (40 %) und 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %) hinzugefügt und das Mikrowellenprogramm 5 durchgeführt. Die Staubaufschlüsse zeigten ein ähnliches Temperatur- und Druckverhalten wie die Zementproben. Im Unterschied hierzu wurde zusätzlich Salzsäure (32 %) hinzugefügt, da eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ergeben hatte, daß die Hauptkomponente dieser Stäube Zink ist. Dessen Oxide lassen sich am besten mit Zugabe von Salzsäure aufschließen [91]. Der erste Aufschluß verlief unvollständig, die Lösung war leicht getrübt. Daher wurden 10 mL gesättigte Borsäurelösung hinzugegeben und das Programm 6 ausgeführt. Ein solcher Borsäureaufschluß läuft bei Temperaturen unterhalb von  $150^\circ\text{C}$  und bei einem minimalen Druckanstieg ab (Abb. 21). Danach konnte eine klare farblose Lösung für weitere Versuche eingesetzt werden.

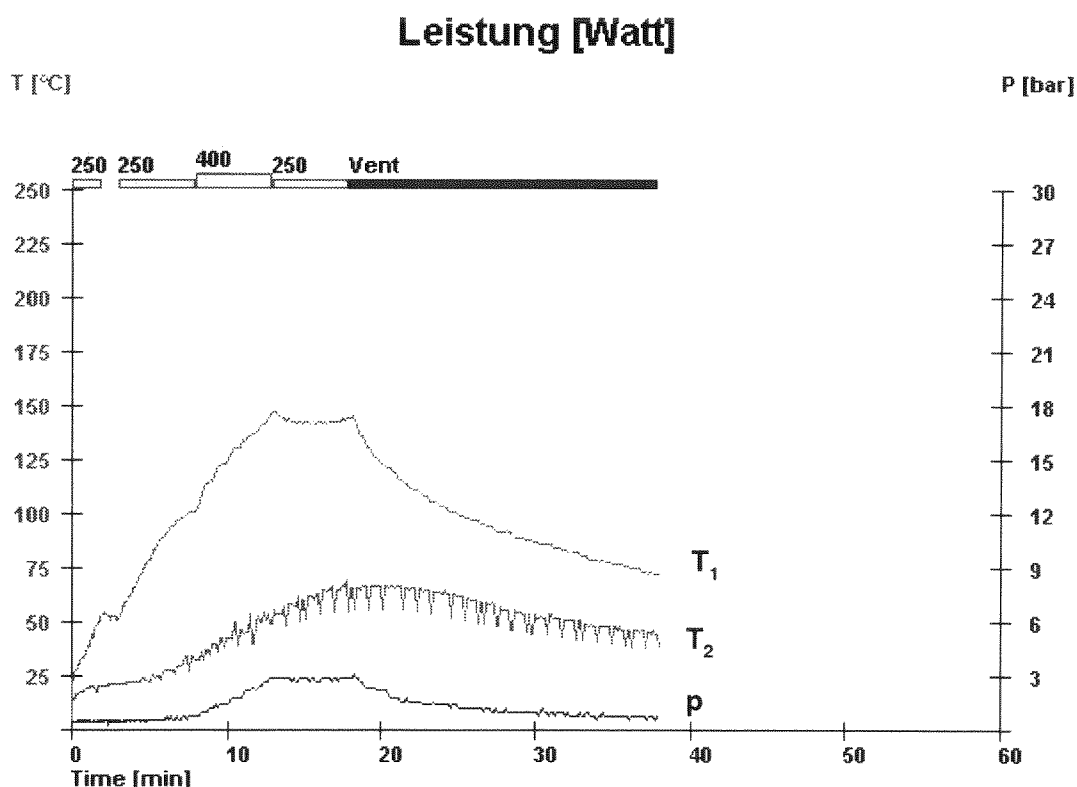
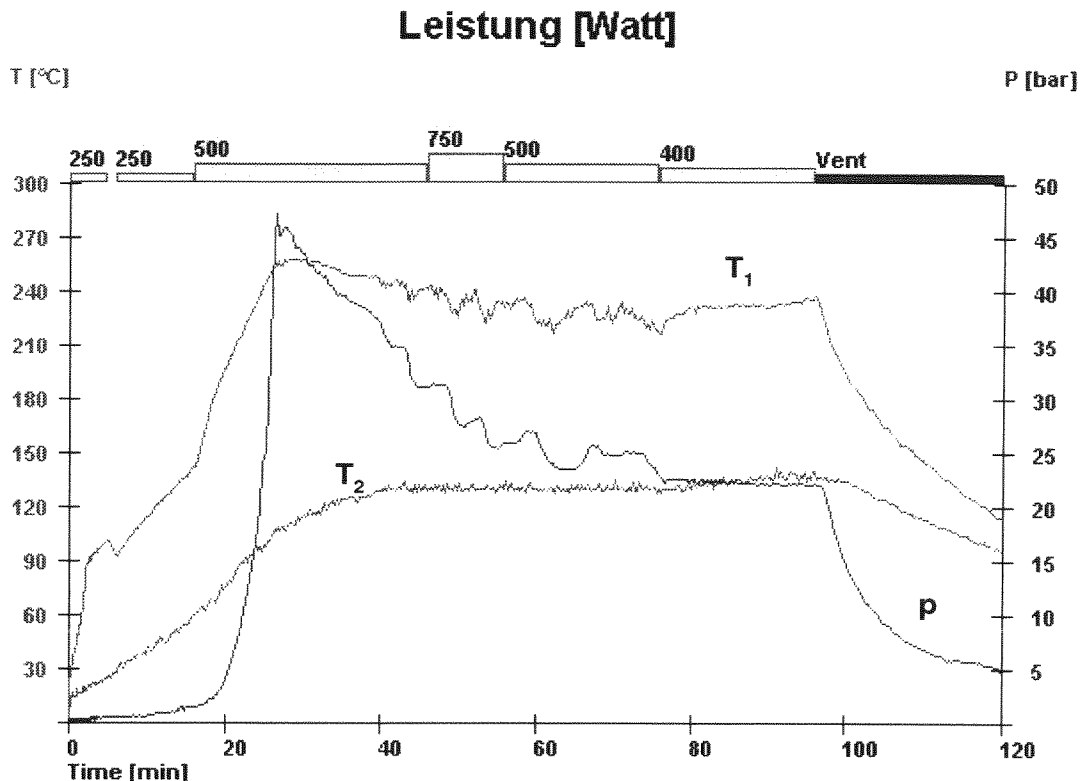


Abb. 21: Temperatur- und Druckverhalten eines Borsäureaufschlusses von Filterstaub in der Mikrowelle

### D.1.3 Aufschluß von Schlacken

Verschiedene Schlacketypen sollten mit der Mikrowelle aufgeschlossen werden. Da die Aktivitätskonzentration in den Proben sehr niedrig war, mußten jeweils 1,5 g eingewogen werden, um eine nachweisbare Nuklidkonzentration zu erhalten. Eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) der Schlacken ergab, daß sie hauptsächlich die Elemente Silizium und Eisen enthielten, in kleineren Anteilen aber auch Aluminium, Wolfram, Mangan, Kalium, Zink und Barium. Zunächst wurden die Schlacken mit den gleichen Reagenzien wie die Stäube aufgeschlossen. Dabei verblieb je nach Schlacke 60-70 % ungelöster Rückstand nach dem Borsäureaufschluß. Die Proben wurden abfiltriert und der Rückstand wurde erneut mit 10 mL konz.  $\text{HNO}_3$ , 4 mL  $\text{HClO}_4$  (70 %) als zusätzliches Oxidationsmittel (anstelle von  $\text{HCl}$ ), 4 mL  $\text{HBF}_4$  (40 %) und 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %) mit dem langen und intensiven Programm 1 aufgeschlossen (Abb. 22). Dieses Programm dauert 120 Minuten mit einer maximalen abgegebenen Leistung von 750 Watt über einen Zeitraum von 10 Minuten. Auch dieser dritte Aufschluß verlief trotz hoher Temperaturen und hohen Drücken nicht vollständig. Die zulässige Außentemperatur der Autoklaven wurde sogar auf 130 °C heraufgesetzt. Die abfiltrierten Rückstände machten ca. 25 % des eingewogenen Probenmaterials aus.

Es wurde ein vierter Aufschluß der Rückstände mit den gleichen Reagenzien wie im dritten Aufschluß mit dem kürzeren Programm 3 durchgeführt. Dieses Programm 3 dauert 100 Minuten und über einen Zeitraum von drei Minuten wird eine maximale Leistung von 750 Watt abgegeben. Der anschließende Borsäureaufschluß führte schließlich zu 15 % Rückstand, der aber nach Messungen mit einem Low-Level-Counter weniger als 5 % der Gesamtkaktivität der Probe enthielt. An dieser Stelle wurden nun keine weiteren Aufschlüsse mehr durchgeführt, da sich jetzt schon ein großes Volumen an Aufschlußlösung angesammelt hatte, die zur Weiterbehandlung der Proben wieder eingedampft werden mußte. Zusätzliche Aufschlußversuche mit Phosphorsäure brachten keine Verbesserung. Dieser Zusatz verursachte sogar einen weiteren Rückstand, wenn die Aufschlußlösung eingedampft wurde.



**Abb. 22: Temperatur- und Druckverhalten eines Schlackeaufschlusses in der Mikrowelle**

Bei diesem Probenmaterial sind deutlich die Grenzen des Mikrowellendruckaufschlusses zu sehen. Es zeigte sich jedoch, daß die Proben mit konz. Salpetersäure und der kontinuierlichen Zugabe von Wasserstoffperoxid in der Siedehitze an einem Rückflußkühler vollständig aufzuschließen waren. Jedesmal wenn zugegebenes Wasserstoffperoxid abreagiert war, konnte die Auflösereaktion mit der erneuten Zugabe von Wasserstoffperoxid aufrecht erhalten werden. Der unbefriedigende Aufschluß von Schlacken in der Mikrowelle mit konz. Salpetersäure und Wasserstoffperoxid hatte seine Ursache darin, daß eine kontinuierliche Zugabe von Wasserstoffperoxid bei diesem Mikrowellensystem nicht möglich war.

Für die weiteren Untersuchungen der Schlackeproben reichten die fünf Mikrowellenaufschlüsse aus, da sich 95 % der Gesamtaktivität in Lösung befand. Der Zeit- und Arbeitsaufwand bei diesen Proben war jedoch gegenüber dem Aufschluß in der Siedehitze am Rückflußkühler erheblich höher.

### D.1.4 Aufschluß von Ionenaustauscherharzen

Jeweils 200 mg von fünf verschiedenen Ionenaustauschertypen wurden mit 6 mL  $\text{HNO}_3$  und 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Programm 12 (bzw. 4, ohne Druck- und Temperatursensor) aufgeschlossen. Dieses Programm dauert 38 Minuten, wobei eine maximale Mikrowellenleistung von 650 Watt über einen Zeitraum von fünf Minuten abgegeben werden. Auf dieselbe Weise wurde ein Ionenaustauscherharz MR 72, das in Kernkraftwerken zur Dekontamination des Kreislaufwassers verwendet wird und im Rahmen eines EU-Projekts [92] erhalten wurde, behandelt. Die Ergebnisse dieser Aufschlüsse sind in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3: Ergebnisse der Mikrowellenaufschlüsse von Ionenaustauscherharzen**

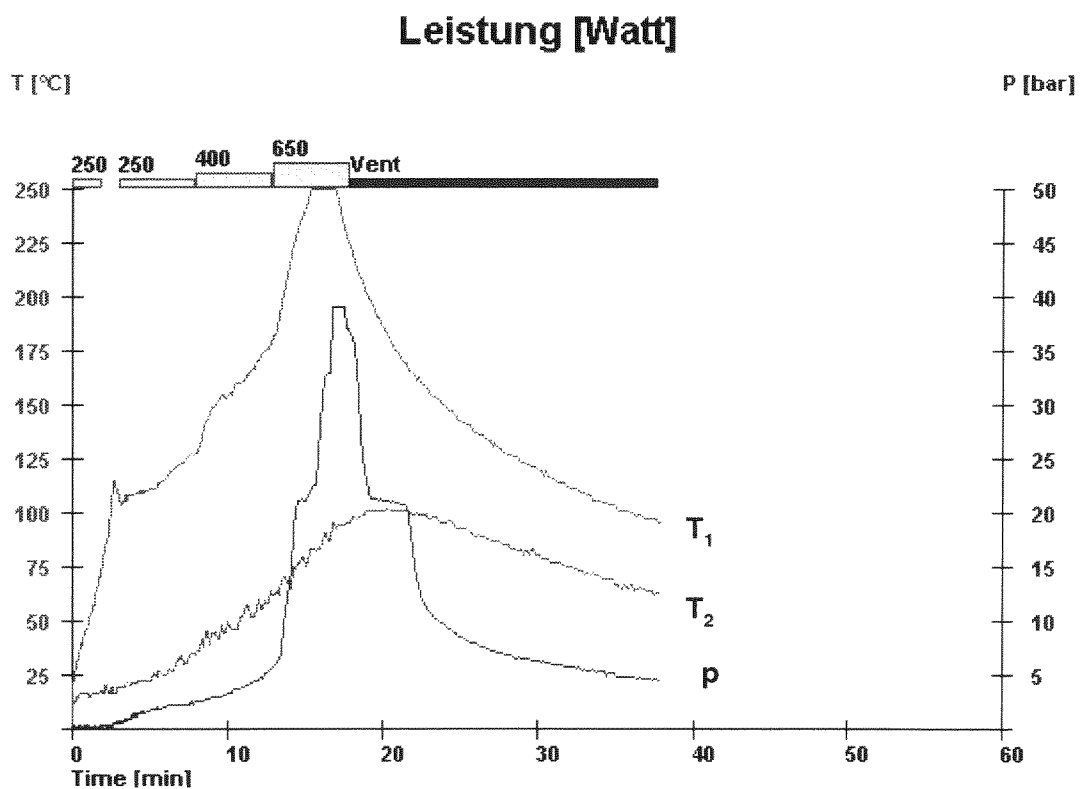
| Ionenaustauscher  | Ionenaustauschertyp                         | Ergebnis des Aufschlusses                |
|-------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|
| Dowex 50WX8       | $\text{H}^+$ -Form, stark sauer             | vollständig, klare farblose Lösung       |
| Amberlite IRA-400 | $\text{Cl}^-$ -Form, stark basisch          | nicht vollständig, leicht getrübe Lösung |
| Dowex 3           | Schwach basisch                             | nicht vollständig, leicht getrübe Lösung |
| Amberlite IRC-50  | $\text{H}^+$ -Form, schwach sauer           | vollständig, klare farblose Lösung       |
| Duolite C464      | Schwach sauer                               | vollständig, klare farblose Lösung       |
| MR 72             | Gemischter Anionen- und Kationenaustauscher | vollständig, klare farblose Lösung       |

Die basischen Ionenaustauscher ließen sich nicht auf Anhiob aufschließen, während alle anderen, insbesondere MR 72 als reale Probe, kein Problem darstellten. Die beiden basischen Ionenaustauscher ließen sich nach mehrmaligen Aufschlüssen mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid schließlich auch in eine Lösung überführen. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten nach einem Aufschluß wurde MR 72 mit Actinoiden bekannter Aktivität beladen. Nach den Aufschlüssen wurden mittels LSC die Wiederfindungsraten bestimmt. Diese waren für alle Proben  $> 90 \%$ , wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist. Diese hohen Wiederfindungsraten wurden auch durch die Ergebnisse der  $\alpha$ -Spektrometrie bestätigt.

**Tabelle 4: Wiederfindungsraten der Actinoiden bei Mikrowellenaufschlüssen des Ionenaustauscherharzes MR 72**

| Radio-nuklid      | Eingesetzte Aktivität [Bq] | mit LSC gemessene Aktivität [Bq] | mit $\alpha$ -Spektrometrie gemessene Aktivität [Bq] | durchschnittliche Wiederfindungsrate [%] |
|-------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| $^{233}\text{U}$  | 18,3                       | 16,3                             | 17,0                                                 | 91                                       |
| $^{237}\text{Np}$ | 19,3                       | 17,4                             | 17,9                                                 | 91                                       |
| $^{239}\text{Pu}$ | 19,7                       | 18,0                             | 18,4                                                 | 92                                       |
| $^{241}\text{Am}$ | 20,0                       | 18,7                             | 19,1                                                 | 95                                       |
| $^{232}\text{Th}$ | 19,7                       | 18,9                             | 19,2                                                 | 97                                       |

Für den Aufschluß der meisten Ionenaustauscherharze, die als radioaktive Abfälle vorkommen können, ist das kurze Programm 12 völlig ausreichend (siehe auch Abb. 23). Nur bei basischen Harzen, die als reale Proben selten vorkommen [93], müssen weitere Aufschlüsse mit vorhandenen Rückständen durchgeführt werden.



**Abb. 23: Temperatur- und Druckverhalten eines Aufschlusses von Ionenaustauscherharz in der Mikrowelle**

### D.1.5 Aufschluß von Proben aus einer Uranerzaufarbeitungsanlage

Es sollten verschiedene reale Proben aus einer Uranerzaufarbeitungsanlage aufgeschlossen und auf ihren Uran- und Thoriumgehalt analysiert werden. Dabei handelte es sich um folgende Matrices: U/Th-Vorkonzentrat (Fällungsprodukt aus Eisenhydroxiden, Schwermetallhydroxiden und Gips), U/Th-Schlämme (Fällungsprodukt aus Al/Ca/Fe-Hydroxiden, -Phosphaten, -Sulfaten, Ammonium, Chlorid, Nitrat, Natrium), U/Ni Schlamm (Fällungsprodukt aus Natriumdiuranat, Nickelsalzen, Natrium und Sulfat), Ionenaustauscherharz LEWATIT M 500 (Bayer) (beladen mit Nitrationen) und Strahlsand (mineralisch). Aufgrund der verschiedenen zu erwartenden Radionuklidkonzentrationen wurden 100 bis 500 mg des Probenmaterials aufgeschlossen. Dazu waren jeweils zwei Aufschlüsse notwendig, da im ersten Aufschluß zwar die Probe schon fast vollständig aufgeschlossen war, aber der Rückstand noch eine hohe Restaktivität enthielt. Beim zweiten Aufschluß kann man eigentlich nur noch von einer Auslaugung sprechen. In der nachfolgenden Aufstellung sind die Einwaagen und die Säurezusätze zu den einzelnen Aufschlüssen angegeben.

#### U/Th-Vorkonzentrat, U/Th-Schlamm und U/Ni-Schlamm

Einwaage: je 100 mg

#### LEWATIT M 500 und Strahlsand

Einwaage je 500 mg

1. Aufschluß: 6 mL  $\text{HNO}_3$  konz. und 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%)

Mikrowellenprogramm 5

Abfiltrieren und mit dem Rückstand einen 2. Aufschluß durchführen

2. Aufschluß: 5 mL  $\text{HNO}_3$  konz., 2 mL  $\text{HBF}_4$  (40%), 1,5 mL  $\text{HCl}$  konz. und 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%)

Mikrowellenprogramm 5

3. Aufschluß: Zugabe von 5 mL ges. Borsäure

Mikrowellenprogramm 6

Die Messungen des nach dem 3. Aufschluß zurückgebliebenen abfiltrierten Rückstandes (je nach Probe 5-10 % der Einwaage) im Low-Level-Counter ergaben weniger als 5 % Aktivität im Rückstand. Damit kann der Aufschluß als erfolgreich angesehen werden. Die anschließende Uran-Thorium Trennung erfolgte mit guten Wiederfindungsraten (siehe D.2.1.3).

### **D.1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Mikrowellendruckaufschlüsse**

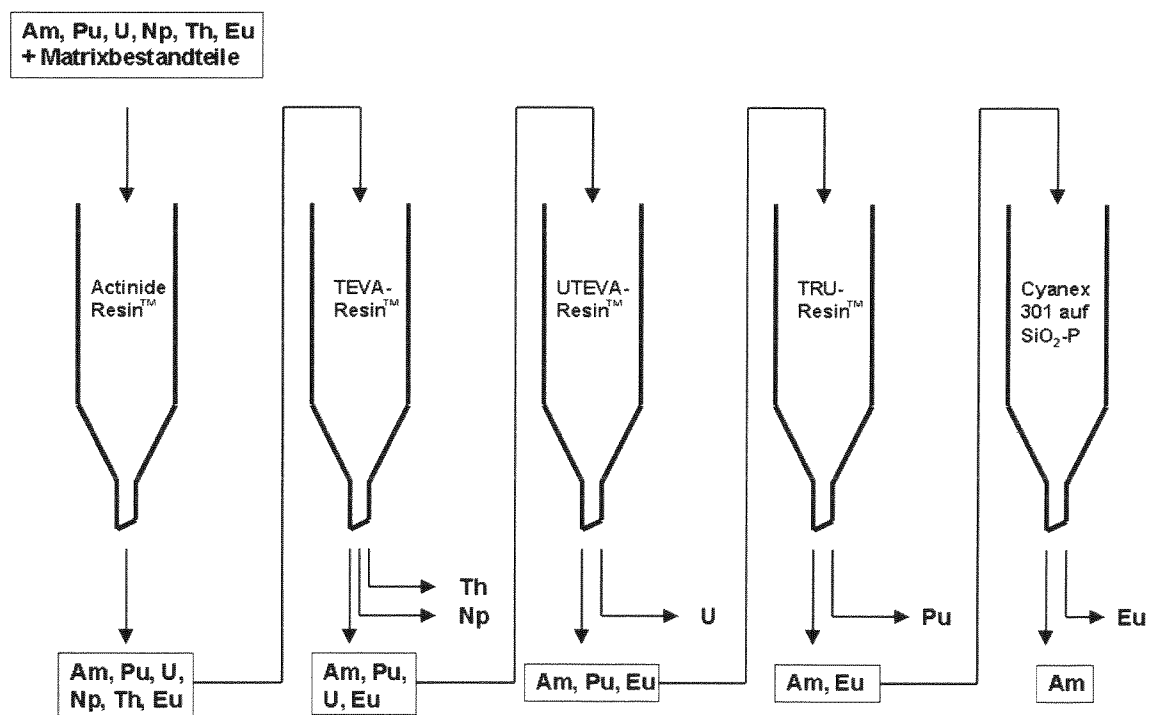
In der nachfolgenden Tabelle 5 sind zusammenfassend alle verschiedenen Matrices und die dazugehörigen Aufschlüsse aufgelistet [92]. In allen Fällen, außer den Schlacken, konnten fast vollständige Aufschlüsse innerhalb kurzer Zeit mit der Mikrowelle erzielt werden. Ein Druckaufschluß dauert inklusive Abkühlzeit im Durchschnitt ca. 1,5 Stunden. Dies ist erheblich kürzer als bei den klassischen Aufschlüssen wie ein naßchemischer Aufschluß in der Siedehitze, Aufschlüssen in Metallautoklaven oder Schmelzaufschlüssen, deren Aufarbeitung sich aufwendiger gestaltet. Das Lösungsmittelvolumen, in dem die aufgeschlossenen Proben anfallen ist ebenfalls deutlich geringer. Außerdem können bei diesem Mikrowellentyp sechs Proben gleichzeitig aufgeschlossen werden, was eine weitere Zeitersparnis bedeutet. Es gibt jedoch auch Grenzen für den Mikrowellenaufschluß, wie bei den Schlacken deutlich zu sehen ist. Hier muß wieder auf klassische Methoden zurückgegriffen werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse beruhen auf den Ergebnissen, die mit zahlreichen Proben der unterschiedlichen Probenmatrices gemacht werden konnten. Bei neuen und unbekannten Probenmatrices ist es unerlässlich Vorversuche durchzuführen.

**Tabelle 5: Mikrowellenaufschlüsse von verschiedenen Abfallmatrizes**

|                     | Zement                                                                                                    | Filterstäube                                                                                                               | Schlacken                                                       | Ionenaustauscherharze                                                    | Th/ U Vor-konzentrate                                                                                                 |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Einwaage            | 0,1 g                                                                                                     | 1 g                                                                                                                        | 1,5 g                                                           | 0,2 g                                                                    | 0,1 g                                                                                                                 |
| Reagenzien          | 3,5 mL HNO <sub>3</sub> (65%)<br>2 mL HBF <sub>4</sub> (40%)<br>1 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35 %) | 10 mL HNO <sub>3</sub> (65%)<br>3 mL HCl (32%)<br>4 mL HBF <sub>4</sub> (40%)<br>2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35 %) | gleiche Reagenzmischungen wie bei Zement und Filterstäuben      | 6 mL HNO <sub>3</sub> (65%)<br>2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35 %) | 6 mL HNO <sub>3</sub> (65%)<br>2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35 %)                                              |
| Ergebnis            | kein Rückstand, aber weitere Aufarbeitung schwierig                                                       | Rückstand                                                                                                                  | 5 Aufschlüsse: 15 % Rückstand enthält weniger als 5 % Aktivität | kein Rückstand                                                           | Rückstand                                                                                                             |
| Mikrowellenprogramm | 5                                                                                                         | 5                                                                                                                          | 1 und 3                                                         | 12                                                                       | 5                                                                                                                     |
| Reagenzien          | + 10 mL ges. H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                               | + 10 mL ges. H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                                |                                                                 |                                                                          | 5 mL HNO <sub>3</sub> (65%)<br>1,5 mL HCl<br>2 mL HBF <sub>4</sub> (40%)<br>1 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35 %) |
| Ergebnis            | kein Rückstand                                                                                            | kein Rückstand                                                                                                             |                                                                 |                                                                          | Rückstand                                                                                                             |
| Mikrowellenprogramm | 6                                                                                                         | 6                                                                                                                          |                                                                 |                                                                          | 5                                                                                                                     |
| Reagenzien          |                                                                                                           |                                                                                                                            |                                                                 |                                                                          | + 5 mL ges. H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                                                            |
| Ergebnis            |                                                                                                           |                                                                                                                            |                                                                 |                                                                          | kein Rückstand                                                                                                        |
| Mikrowellenprogramm |                                                                                                           |                                                                                                                            |                                                                 |                                                                          | 6                                                                                                                     |

## D.2 Vorstellung des neu entwickelten Trennschemas zur Actinoidentrennung

In Kapitel B.1.2 wurden bereits verschiedene Möglichkeiten eines Trennschemas zur Trennung der Actinoiden vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Trennverfahren für reale Abfallproben entwickelt. Das Trennschema ist in Abb. 24 dargestellt. Dabei werden die Actinoiden und Lanthanoiden (als Beispiel hier Europium) von Matrixbestandteilen mit Hilfe einer Actinide Resin<sup>TM</sup> Säule gereinigt. Auf einer TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule werden Neptunium und Thorium selektiv voneinander getrennt. Uran kann auf der UTEVA Resin<sup>TM</sup> Säule abgetrennt werden. Mit der TRU Resin<sup>TM</sup> Säule erhält man schließlich Americium (und eventuell vorhandenes Curium) und Plutonium in zwei getrennten Fraktionen. Wenn Lanthanoiden vorhanden sind, befinden sich diese ebenfalls in der Americiumfraktion. Aus dieser können sie mit einer selbst hergestellten Säule aus Cyanex 301 als Extraktionsmittel und SiO<sub>2</sub>-P als Polymerharz abgetrennt werden. Alle Trennschritte sind auch einzeln durchführbar. Wenn nur eine Einzelbestimmung erfolgen soll, können auch einzelne Säulen komplett weggelassen werden. Auch der erste Reinigungsschritt mit Actinide Resin<sup>TM</sup> kann ausgelassen werden, wenn die Probe kaum Matrixbestandteile enthält. Das Trennschema ist also individuell anpassungsfähig an die jeweilige analytische Aufgabenstellung.

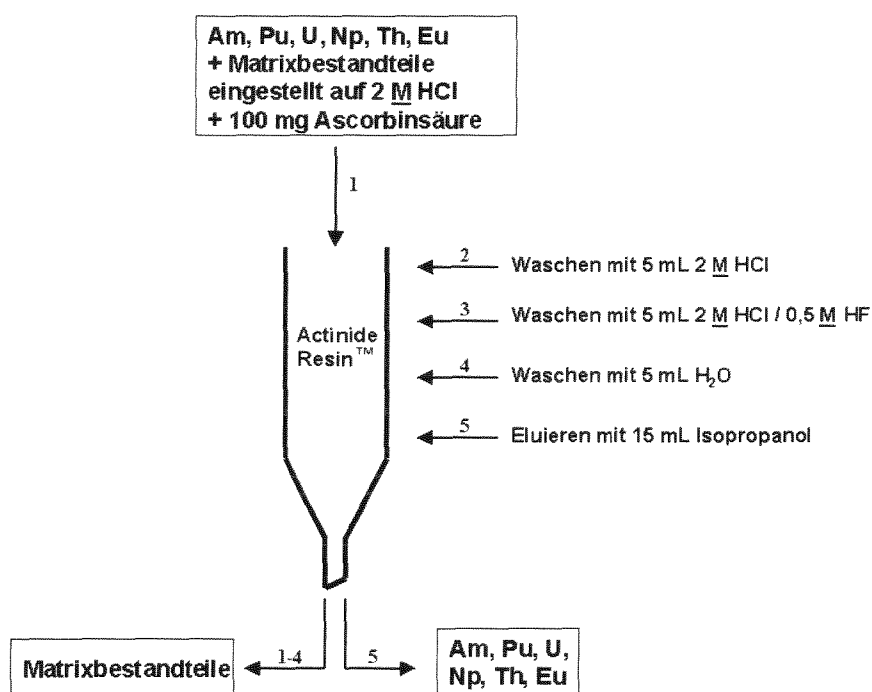


**Abb. 24:** Trennschema für die Actinoidentrennung aus radioaktiven Abfalllösungen mit Eichromharzen und einem selbst hergestellten Extraktionsharz zur Lanthanoidentrennung

## D.2.1 Ergebnisse der säulenchromatographischen Trennungen mit Eichchromsäulen

### D.2.1.1 Ergebnisse mit Actinide Resin™

Mit Actinide Resin™ können sämtliche Actinoiden und Lanthanoiden von Matrixbestandteilen abgetrennt werden. In der nachstehenden Abb. 25 ist eine solche Reinigung schematisch dargestellt. Zu jeder Probe werden 100 mg Ascorbinsäure gegeben um eventuell vorhandenes Fe(III) zu Fe(II) zu reduzieren.



**Abb. 25:** Trennung der Lanthanoiden und Actinoiden von Matrixbestandteilen mit Actinide Resin™

Fe(II) wird im Gegensatz zu Fe(III) von der Säule nicht adsorbiert; Fe(III) konkurriert mit Am(III) um freie Plätze und verursacht einen frühen Durchbruch von Am(III). Wenn von der Probe bekannt ist, daß sie sehr viel Fe(III) enthält, muß die Ascorbinsäuremenge entsprechend erhöht werden. Nach dem Probenauftrag wird die Säule zunächst mit 2 M HCl, dann mit einer 2 M HCl/0,5 M HF Lösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Dabei werden vorhandene Matrixbestandteile von der Säule gewaschen, während die Actinoiden und die Lanthanoiden auf der Säule gebunden bleiben. Die Actinoiden werden dabei so stark von dem Extraktionsmittel DIPEX komplexiert (siehe auch B.1.2.5), daß sie weder mit einer Säure noch mit einem Komplexbildner vollständig von der Säule eluiert werden können. Daher wird mit Isopropa-

nol der gesamte DIPEX-Actinoiden-Komplex gelöst und von der Säule eluiert. Dieser metallorganische Komplex muß für weitere Trennschritte oxidativ zerstört werden.

Zunächst wurden die Wiederfindungsraten für die Abtrennung der Actinoiden mit Actinide Resin™ bestimmt. Dazu wurde eine Standardlösung mit bekanntem Actinoidengehalt eingesetzt und 1 mL der Isopropanolfraction direkt mittels LSC gemessen. Diese Wiederfindungsraten waren für alle Radionuklide > 80 % und reproduzierbar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

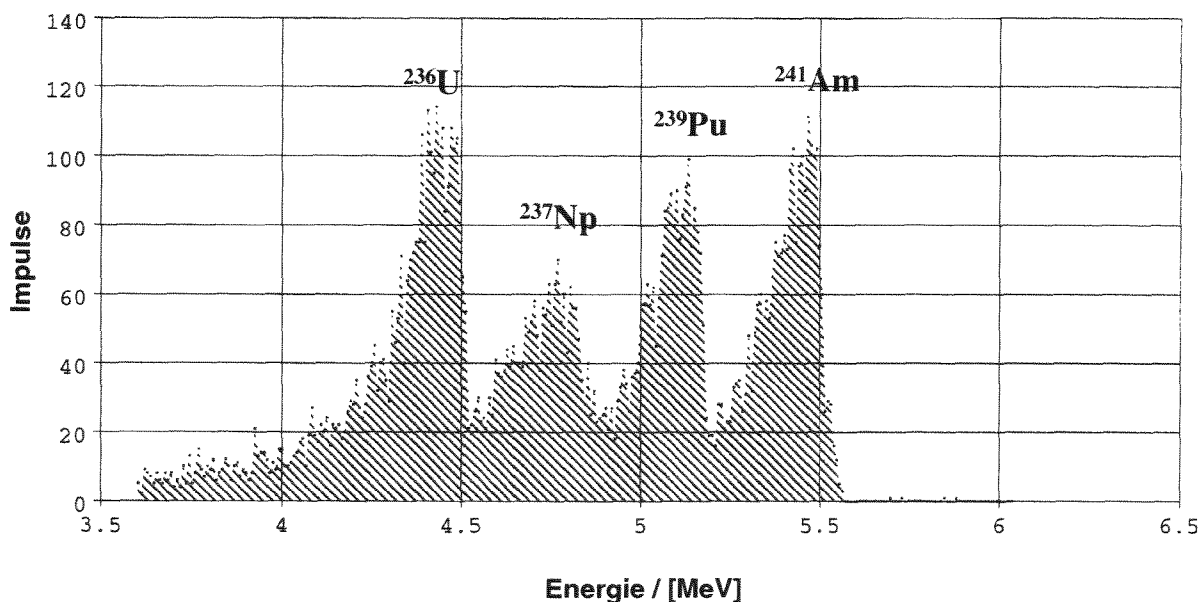
**Tabelle 6: Wiederfindungsraten der Actinoiden auf Actinide Resin™**

| Radionuklid       | Wiederfindungsrate |
|-------------------|--------------------|
| $^{239}\text{Pu}$ | $91 \pm 5 \%$      |
| $^{241}\text{Am}$ | $96 \pm 2 \%$      |
| $^{233}\text{U}$  | $93 \pm 4 \%$      |
| $^{237}\text{Np}$ | $86 \pm 6 \%$      |
| $^{244}\text{Cm}$ | $104 \pm 5 \%$     |
| $^{232}\text{Th}$ | $83 \pm 5 \%$      |

In weiteren Versuchen wurden die Wiederfindungsraten der Actinoiden in Zement- bzw. in Ionenaustauscherharzaufschlußlösungen ermittelt, die mittels Mikrowellendruckaufschluß gewonnen worden waren. Zunächst wurden diese Aufschlußlösungen auf 2 M HCl eingestellt und nach dem in Abb. 25 dargestellten Schema abgetrennt. Die Gesamt- $\alpha$ -Aktivität wurde wiederum mittels LSC bestimmt. Die ermittelten Wiederfindungsraten waren für beide Matrices vergleichbar mit denen der Standardlösung. Es zeigte sich, daß diese Wiederfindungsraten ebenfalls erzielt werden konnten, wenn die salpetersauren Aufschlußlösungen, deren  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ca. 5 mol/L betrug, ohne vorherige Konversion auf 2 M HCl auf die Säulen aufgetragen wurden. Damit wurde ein zusätzlicher Arbeitsschritt eingespart und die Aufschlußlösungen wurden bei weiteren Versuchen direkt verwendet.

Noch einfacher wäre es, wenn eine Probe mit unbekanntem Actinoidengehalt über eine Actinide Resin™ Säule gereinigt und die Actinoiden von dort direkt mit  $\alpha$ -Spektrometrie bestimmt werden könnten. Damit könnte eine Aussage gemacht werden, welche Actinoiden in der Probe vorhanden sind und welche weiteren Trennschritte zu einer genaueren Bestimmung

notwendig wären. Dazu wurde eine gemischte Actinoidenprobe auf die Säule aufgetragen und mit Isopropanol der DIPEX-Actinoiden-Komplex eluiert. Von der Isopropanolfraction wurden 1 mL direkt auf ein Edelstahlplättchen für die  $\alpha$ -Spektrometrie präpariert. Es bildete sich eine deutliche sichtbare Schicht auf dem Edelstahlplättchen und das  $\alpha$ -Spektrum war nur sehr schlecht auswertbar. Wie in der nachfolgenden Abb. 26 zu ersehen ist, weisen alle Peaks eine große Halbwertsbreite auf und können lediglich qualitativ nicht aber quantitativ ausgewertet werden. Bessere Ergebnisse wurden erzielt, wenn 100  $\mu$ L der Isopropanolfraction mit 2 mL einer 1 %igen Zaponlacklösung (ZAP 100) in Aceton vermischt wurden und diese Lösung direkt auf einer  $\varnothing$  200 mm Edelstahlschale präpariert wurde. Diese Großflächenpräparate können in einer großen Gitterionisationskammer gemessen werden. Die Auflösung solcher Spektren lag in einem akzeptablen Bereich mit einer Halbwertsbreite von 45 keV. Ein typisches Spektrum ist in Abb. 26 dargestellt. Die Spektren konnten ausgewertet werden und die Wiederfindungsrate für die Actinoiden lagen bei 95 %. Mit dieser Methode konnte nur ca. 0,1 % der gesamten Probemenge analysiert werden. Die Nachweisgrenze in der  $\alpha$ -Spektrometrie beträgt 5 mBq, so daß 1 g Probenmaterial mindestens 5 Bq enthalten muß, um die Nachweisgrenze nicht zu unterschreiten. Daher sind Trennungen und Anreicherungen mit der gesamten Probenmenge unerlässlich.



**Abb. 26:** Typisches  $\alpha$ -Spektrum eines mit Actinide Resin<sup>TM</sup> abgetrennten Actinoidengemisches

#### *D.2.1.1.1 Zerstörung des Extraktionsmittels DIPEX*

Weitere Trennschritte sind nur dann durchführbar, wenn das Extraktionsmittel DIPEX zerstört wird. DIPEX gehört zur Verbindungskategorie der Diphosphonigen Säuren. Am sinnvollsten ist eine Oxidation zu Phosphorsäurebestandteilen. Zunächst wurde dies mit Wasserstoffperoxid und Natriumvanadat als Katalysator versucht [66]. Dazu wurde die Isopropanolfraction bis zur Trockne eingedampft, 50  $\mu\text{L}$  einer 0,2  $\text{M}$   $\text{NaVO}_3$ -Lösung, 5 mL 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 0,5 mL Isopropanol hinzugegeben und auf 90 °C erhitzt und wiederum bis zur Trockne eingedampft. Hier traten erhebliche Probleme auf: Die Reaktion verlief stark exotherm und war selbst in hohen Glasgefäßen nur sehr schwer kontrollierbar, so daß es zu Verlusten der Radionuklide und zu Kontaminationen kam. Der verbliebene Rückstand war schwarz und ließ sich nicht in verdünnter Säure lösen, was auf weiteres organisches Material und somit auf eine unvollständige Oxidation hindeutete. Dieser Rückstand wurde bis zu drei weitere Male mit Natriumvanadat-Lösung und Wasserstoffperoxid erhitzt und zur Trockne eingedampft. Zum Schluß blieb eine farblose, manchmal leicht gelbliche hochviskose Flüssigkeit zurück. Diese ließ sich problemlos in 2  $\text{M}$   $\text{HNO}_3$ /1  $\text{M}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  aufnehmen, wie es für die weitere Bearbeitung benötigt wurde. Die Wiederfindungsraten nach solch einer Zerstörung des DIPEX wurden ebenfalls ermittelt. Wenn die Reaktion kontinuierlich beobachtet und die Temperatur bei der Verdampfung stetig geregelt wurde, konnte die Oxidation ohne weitere Verluste durchgeführt werden.

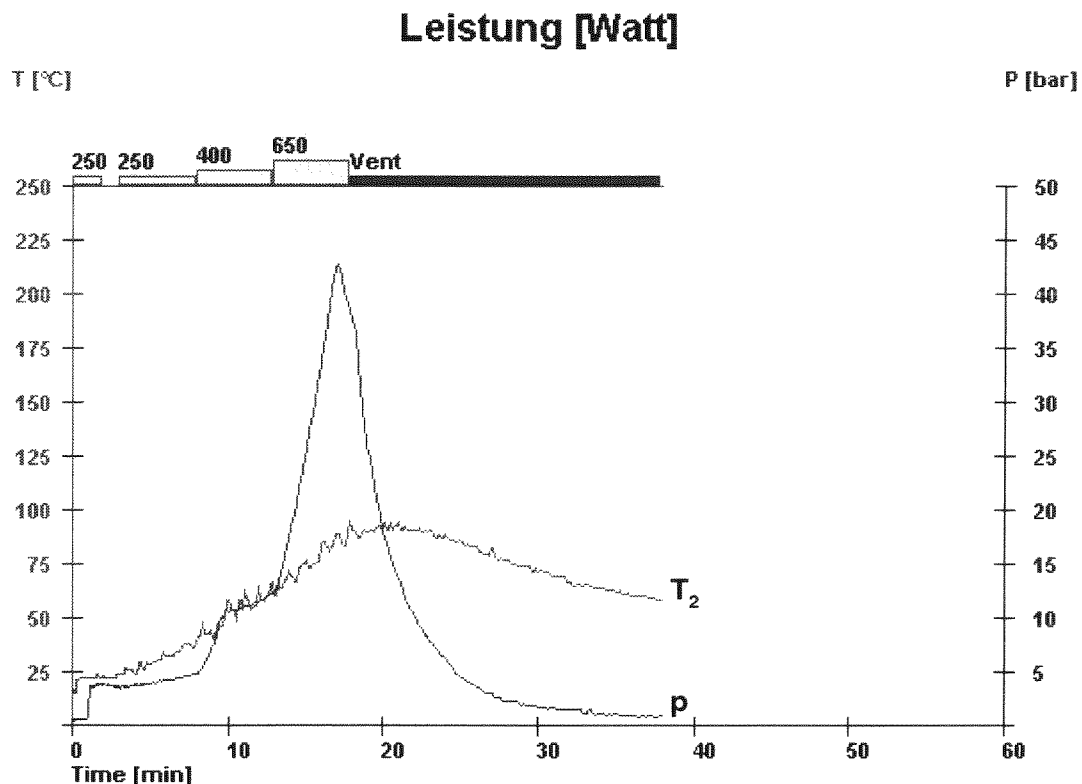
Mit Rückständen, die nur in 2  $\text{M}$   $\text{HNO}_3$  aufgenommen wurden, wurde versucht ein Meßpräparat anzufertigen. Auf die Zugabe von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  wurde verzichtet, um die Salzfracht möglichst gering zu halten. Wurde eine solche Lösung auf einem Edelstahlplättchen eingedampft, bildete sich eine dicke sichtbare Schicht.  $\alpha$ -Spektren dieser Präparate konnten nur bedingt qualitativ ausgewertet werden. Weitere Versuche, bei denen die Probe sowohl einer Elektrodeposition aus Ammoniumsulfat- als auch aus Ammoniumchloridlösung unterzogen wurde, blieben erfolglos. Es konnten nur ca. 10 % der ursprünglichen Nuklidkonzentration wiedergefunden werden. Die nach der Zerstörung vorhandene Phosphorsäure störte die Elektrodeposition erheblich. Die direkte Präparation mit Zaponlack war auch hier die erfolgreichste Präparationsmethode für die  $\alpha$ -Spektrometrie.

Wurden reale Proben eingesetzt, wie Ionenaustauscherharze, Zement und sämtliche Proben aus der Uranerzaufarbeitungsanlage, konnte die anschließende stark exotherme Oxidation des DIPEX auf die vorher beschriebene Weise nicht kontrolliert werden. Dies deutete darauf hin, daß nicht alle Matrixbestandteile abgetrennt wurden, die in den realen Proben vorhanden waren. Es zeigte sich, daß diese Matrixreste keinen Einfluß auf die weiteren Trennungen hatten. Teilweise verblieben auch Rückstände, die nicht mehr in 2 M  $\text{HNO}_3$ /1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  aufgenommen werden konnten und daher keine homogene Lösung zur weiteren Trennung zur Verfügung stand.

Daher war es notwendig eine andere Methode zur Oxidation des DIPEX zu entwickeln. Es wurde die Mikrowellenaufschlußtechnik verwendet und dabei die Isopropanolfraction in einen Teflonautoklaven überführt. Dort wurde sie bis zur Trockne eingedampft mit 50  $\mu\text{L}$  einer 0,2 M  $\text{NaVO}_3$ -Lösung, 5 mL konz.  $\text{HNO}_3$  und 1,5 mL 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, mit einem Magnetrührstäbchen versehen und in der Mikrowelle mit Programm 4 aufgeschlossen. Nach diesem Aufschluß erhielt man eine klare, durch das Natriumvanadat leicht gelblich gefärbte Lösung. Diese Lösung ließ sich mit Hexan nicht mischen, was bedeutete, daß keine organischen Anteile mehr vorhanden waren. In verdünnter Salpetersäure hingegen konnte diese Lösung aufgenommen werden. Das gleiche Ergebnis wurde auch ohne den Zusatz des Katalysators Natriumvanadat erzielt. Die Aufschlußlösung wurde danach bis zur Trockne eingedampft. Dabei blieb ein weißer Feststoff zurück, der mit Hilfe einer Röntgenbeugungsanalyse (RBA) untersucht wurde. Man fand neben sehr vielen amorphen Anteilen noch geringe Mengen Methyldiphosphonige Säure  $((\text{HO})_2\text{OPCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2)$ . Das Edukt DIPEX wurde nicht nachgewiesen. Dies war ein eindeutiger Beweis dafür, daß das Extraktionsmittel vollständig zerstört worden war. Die verbleibende Methyldiphosphonige Säure zeigte keine Extraktionseigenschaften gegenüber den Actinoiden. Die nachfolgenden Trennschritte blieben von diesem Rückstand unbeeinflusst.

In Abb. 27 ist der Temperatur- und Druckverlauf des Mikrowellendruckaufschlusses einer DIPEX-Probe dargestellt. An dem hohen Druckanstieg bis zu 50 bar ist deutlich zu sehen, daß eine stark exotherme Reaktion mit einer  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ - Gasentwicklung stattfand. Diese konnte in dem Autoklaven jedoch besser beherrscht werden, indem nach dem hohen Druckanstieg keine Mikrowellenleistung mehr abgegeben wurde. So fiel der Druck im Teflonautoklaven rasch ab und eine Kontamination konnte vermieden werden. Auch reichte ein einmaliger Aufschluß aus, der inklusive Abkühlzeit eine Stunde betrug. Dies ist eine erhebliche Zeiterparnis gegenüber der oxidativen Zerstörung des DIPEX in einem offenen System mit Was-

serstoffperoxid und Natriumvanadat als Katalysator. Bei realen Proben traten ebenfalls keine Probleme auf. Auch wenn noch kleine Mengen an Matrixbestandteilen vorhanden waren, konnten die Mikrowellenaufschlüsse erfolgreich durchgeführt werden. Nachdem die Aufschlußlösungen bis zur Trockne eingedampft worden waren, bildete sich ein Rückstand, der in 2 M  $\text{HNO}_3$ /1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  aufgenommen werden konnte.



**Abb. 27: Temperatur- und Druckverhalten eines Aufschlusses von DIPEX in der Mikrowelle**

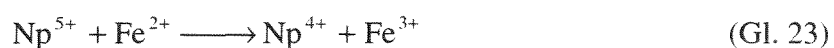
Ein weiterer Vorteil des Mikrowellenaufschlusses gegenüber dem oxidativen Aufschluß mit Wasserstoffperoxid und Natriumvanadat war, daß die Wiederfindungsraten für fast alle Radionuklide in einem anschließenden ausgeführten Trennungsgang erheblich höher waren. Lediglich für Neptunium blieben die Wiederfindungsraten in derselben Größenordnung. Dies kann aus der nachstehenden Tabelle 7 entnommen werden.

**Tabelle 7: Wiederfindungsraten der Actinoiden nach verschiedenen Zerstörungsmethoden von DIPEX**

| Radionuklid       | Wiederfindungsrate nach Aufschluß mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und NaVO <sub>3</sub> | Wiederfindungsrate nach Mikrowellenaufschluß |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <sup>237</sup> Np | 90 ± 3 %                                                                                  | 85 ± 5 %                                     |
| <sup>241</sup> Am | 77 ± 7 %                                                                                  | 85 ± 5 %                                     |
| <sup>233</sup> U  | 65 ± 5 %                                                                                  | 90 ± 4 %                                     |
| <sup>239</sup> Pu | 65 ± 6 %                                                                                  | 90 ± 6 %                                     |

### D.2.1.2 Ergebnisse mit TEVA Resin™

Auf einer TEVA Resin™ Säule können die Actinoiden Neptunium und Thorium abgetrennt werden. Der Ablauf einer solchen Trennung ist in Abb. 28 dargestellt. Zunächst wird die Probe auf 2 M HNO<sub>3</sub>/1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eingestellt, wobei das Probenvolumen ca. 10 mL betragen sollte. Das Al(III) komplexiert eventuell vorhandene Fluoridionen und vor allem Phosphationen, die aus der Abfallmatrix oder dem DIPEX aus der Vorbehandlung mit Actinide Resin™ stammen können. Diese Ionen beeinflussen die Abtrennung und rufen einen früheren Durchbruch der Actinoiden hervor. Die Zugabe von 100 mg Ascorbinsäure und 2 mL 0,6 M Eisen(II)sulfatlösung ist zur Einstellung der Oxidationsstufen der Actinoiden erforderlich. Neptunium kann in den Oxidationsstufen +3 bis +7 auftreten. Die vier- und fünfwertige Oxidationsstufe sind die stabilsten. Die TEVA Resin™ Säule extrahiert nur tetravalente Actinoiden, also muß die Oxidationsstufe des Neptunium auf +4 eingestellt werden.

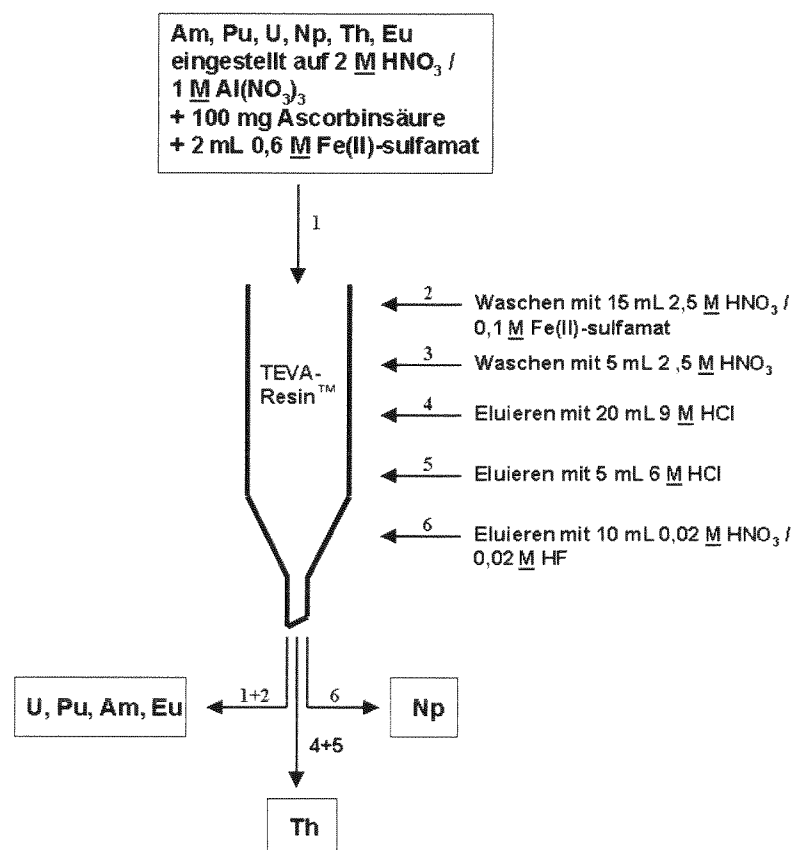


Plutonium soll auf dieser Säule nicht extrahiert werden, sondern erst auf der TRU Resin™ Säule abgetrennt werden. Es kann ebenfalls von +3 bis +6 alle Oxidationsstufen einnehmen. Daher ist es sinnvoll, es zur dreiwertigen Stufe zu reduzieren.



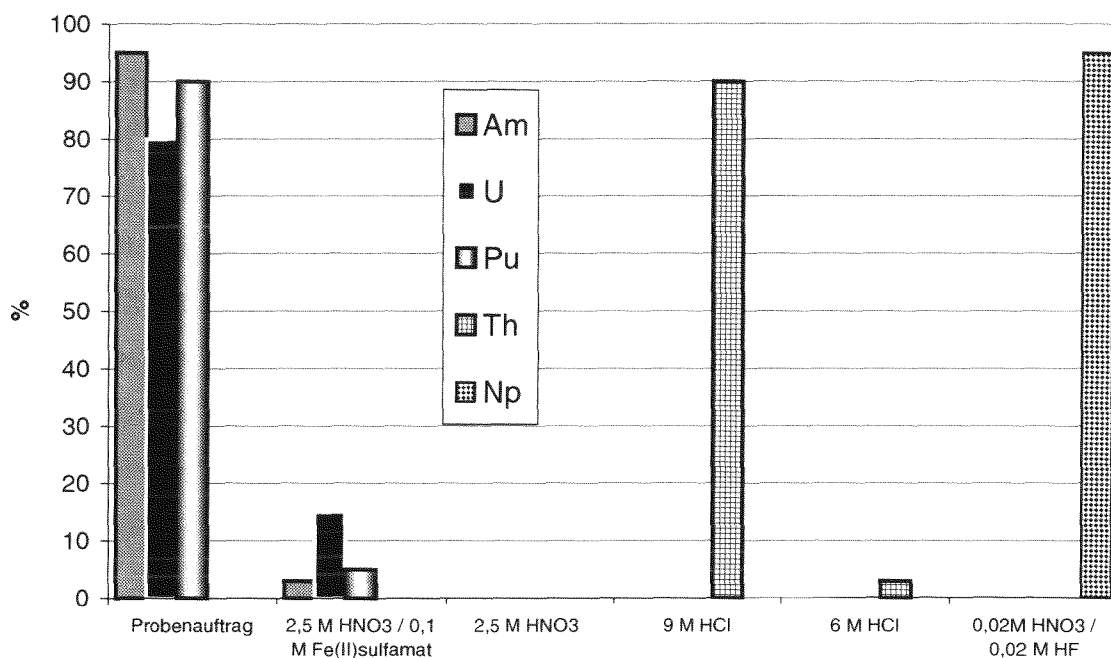
Als weiteres Reduktionsmittel wird Ascorbinsäure hinzugegeben, um entstehendes Fe(III) wieder zu Fe(II) zu reduzieren. Die Actinoiden U(IV), Am(III), Th(IV) und das Lanthanoid Eu(III) treten bereits in ihren stabilen Oxidationsstufen auf und bleiben von diesen Redoxreaktionen unbeeinflusst.

Nach der Einstellung der Oxidationsstufen wird die Probe auf die TEVA Resin™ Säule aufgetragen und mit 2,5 M HNO<sub>3</sub>/0,1 M Eisen(II)sulfamatlösung und anschließend mit 2,5 M HNO<sub>3</sub> gewaschen. In dem Probenauftrag und der Waschfraktion befinden sich die Radionuklide Americium, Plutonium, Uran und Europium, da sie nicht von der Säule extrahiert werden. Diese Fraktionen können zur weiteren Trennung eingesetzt werden. Die Elution des Thoriums erfolgt mit 9 M und 6 M HCl. Zum Schluß wird Neptunium mit 0,02 M HNO<sub>3</sub>/0,02 M HF von der Säule eluiert.



**Abb. 28:** Abtrennung von Thorium und Neptunium auf TEVA Resin™

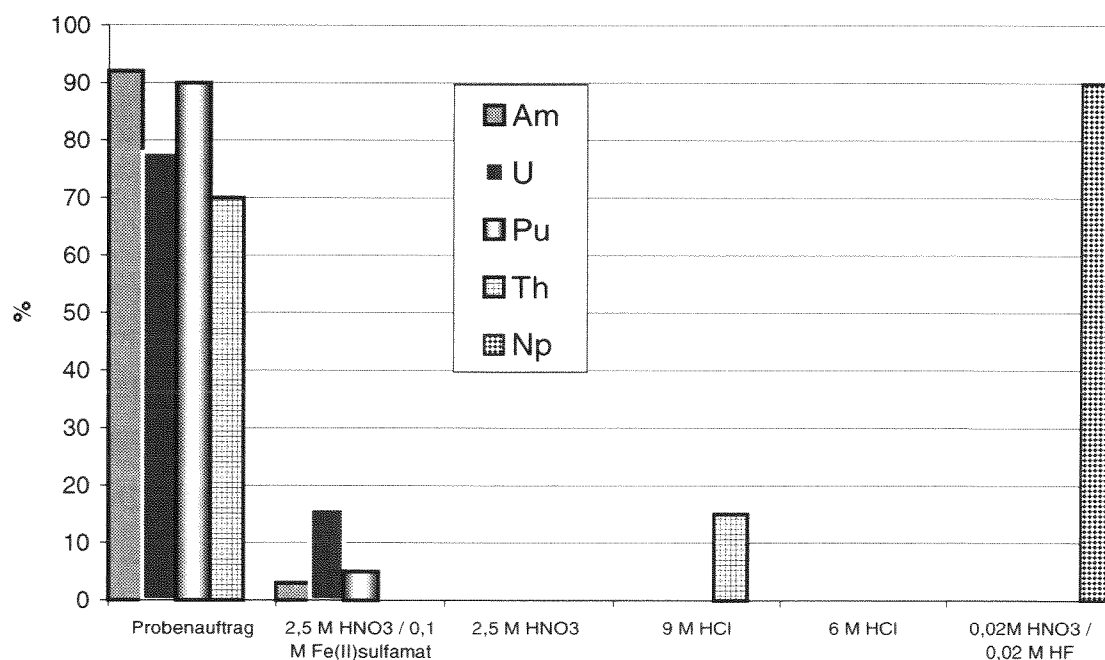
Zunächst wurde das Elutionsprofil der verwendeten Actinoiden von einer Actinoidenstandardlösung aufgenommen, um alle weiteren Versuche mit realen Proben damit zu vergleichen. Auf die Erstellung von Durchbruchskurven wurde verzichtet, da diese bereits ausführlich für verschiedene Säuren in einer früheren Forschungsarbeit erstellt wurden [76]. In Abb. 29 ist dargestellt, in welchen Fraktionen sich die einzelnen Radionuklide finden. Dabei werden bei einer Standardprobe erwartungsgemäß Wiederfindungsraten  $\geq 95\%$  erreicht und die Nuklide Thorium und Neptunium lassen sich gut voneinander trennen.



**Abb. 29:** Elutionsprofil der Actinoiden auf TEVA Resin™

Die gleiche Trennung wurde auch mit Zement- oder Ionenaustauscherharzproben durchgeführt. Dabei ergab sich ein Elutionsprofil wie es in Abb. 30 zu sehen ist. Bei einer Zementprobe mußte die Zugabe von Ascorbinsäure um ca. 150 mg je 100 mg Zementprobe erhöht werden, um das im Zement vorhandene Fe(III) zu reduzieren. Dieses Fe(III) hätte ansonsten eine Oxidation des Np(IV) zu Np(V) bewirkt, welches dann nicht auf der Säule adsorbiert wurde und im Probenauflage mit eluiert worden wäre. Wurde die Ascorbinsäurezugabe erhöht, konnten durchschnittlich 90 % des Neptuniums wiedergefunden werden. Bei der Verwendung von Actinide Resin™ als vorhergehenden Trennschritt, konnte auch Fe(III) ausreichend abgetrennt werden, so daß auf eine Erhöhung der Ascorbinsäurekonzentration verzichtet werden konnte. Die Trennung von Thorium verlief weniger erfolgreich. Nur ca. 15 % des Thoriums konnten in der Thoriumfraktion gefunden werden, während sich 70 % im Probenauflage fanden. Das Thorium wurde also fast überhaupt nicht von der Säule adsorbiert. Da

Thorium immer in seiner stabilen vierwertigen Oxidationsstufe vorliegt, kann hier durch die Zugabe eines Reduktions- oder Oxidationsmittel kein Einfluß auf die Extraktion des Thoriums durch die TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule genommen werden. Es lag daher die Vermutung nahe, daß die Extraktion von Matrixbestandteilen beeinflusst wurde. Daher wurde eine vorherige Matrixabtrennung mit Actinide Resin<sup>TM</sup> durchgeführt. Trotzdem ergab sich auf der TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule ein identisches Elutionsprofil. Untersuchungen der Actinoidenlösung mit ICP-AES, die nach der Actinide Resin<sup>TM</sup> durchgeführt wurden, ergaben, daß die Matrix nicht vollständig abgetrennt war. Von einer Zementmatrix wurden 98 % des Magnesiums und Siliziums, 93 % des Calciums und 84 % des Eisens abgetrennt. Die Borsäure, die dem Aufschluß zugesetzt wurde, wurde zu 99,9 % abgetrennt. Bei einer Einwaage von 100 mg Zement entsprechen diesen Matrixrückständen 3,4 mg Calcium, 0,36 mg Eisen, 0,012 mg Magnesium und 0,248 mg Silizium. Die Matrixrückstände sind so gering, daß sie die weitere Trennung auf der TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule nicht beeinflussen sollten [43]. Auch die Kapazität der Säule kann mit 40 Bq <sup>232</sup>Th nicht überschritten sein. Die Arbeitskapazität einer 0,7 g TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule liegt bei 44 Bq (siehe auch B.1.2.4). Zur Erhöhung der Kapazität wurden auch Säulen verwendet, die mit 1 g Harz gefüllt waren und damit für <sup>232</sup>Th eine Kapazität von 63 Bq besaßen. Die Phosphorsäurereste, die nach der DIPEX Zerstörung übrigblieben, störten die Thoriumextraktion. Dieser Effekt konnte selbst dann nicht verhindert werden, wenn die Zugabe von Aluminiumnitrat, welches Phosphate komplexiert, verdoppelt wurde.



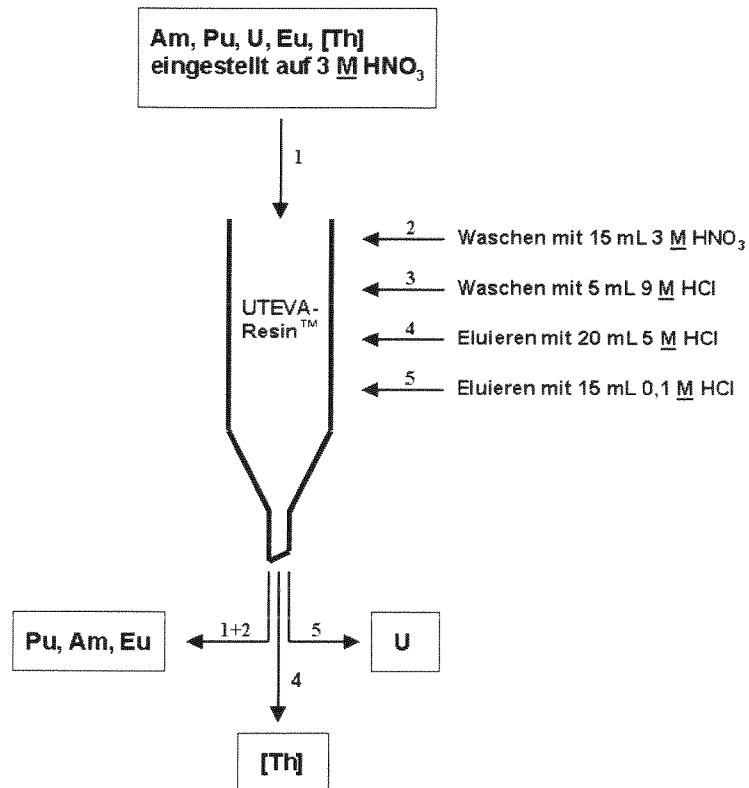
**Abb. 30:** Elutionsprofil der Actinoiden aus einer realen Abfallmatrix auf TEVA Resin<sup>TM</sup>

Generell gab es einige Probleme mit der TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule, die auf mangelhafte Chargen seitens des Herstellers Eichrom zurückzuführen waren. Bei einigen Chargen reduzierte sich bei der Neptuniumabtrennung die Wiederfindungsrate auf ca. 60 %. Diese Chargen wurden vom Hersteller durch neue Chargen ersetzt, womit die Neptuniumabtrennung problemlos durchzuführen war. Die Thoriumabtrennung aus realen Abfallösungen konnte jedoch nur mit Wiederfindungsraten, die um die 15 % lagen, durchgeführt werden. Mit der Zugabe eines <sup>229</sup>Th Standards war dennoch eine quantitative Auswertung möglich.

### D.2.1.3 Ergebnisse mit UTEVA Resin<sup>TM</sup>

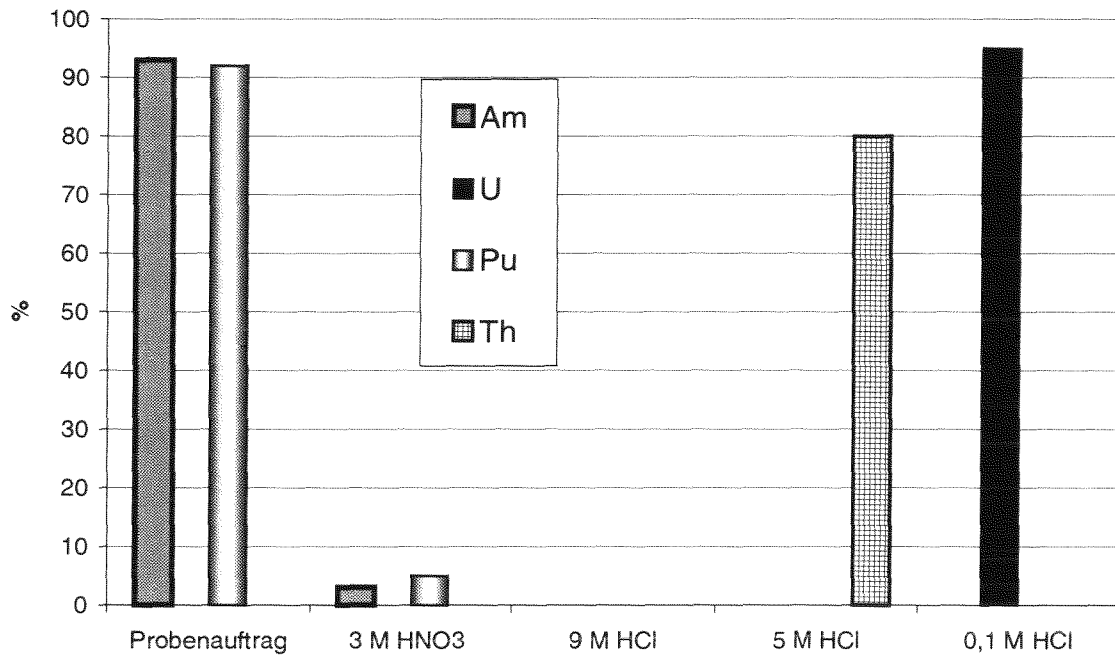
Auf der UTEVA Resin<sup>TM</sup> Säule können Uran und auch Thorium von anderen Actinoiden abgetrennt werden. Diese Trennung ist in Abb. 31 dargestellt. Die Waschfraktion der TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule kann direkt ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden. Die Säule wird mit 3 M HNO<sub>3</sub> gewaschen. Der Probenauftrag und die Waschfraktion enthalten Americium, Plutonium und Europium. Anschließend wird das ganze System mit 9 M HCl in ein Chloridsystem konvertiert. Thoriumreste können nun mit 6 M HCl entfernt werden. Uran wird zum Schluß mit 0,1 M HCl eluiert.

Sollte diese Säule ohne einen vorherigen TEVA Resin<sup>TM</sup> Schritt eingesetzt werden, muß die Lösung auf 3 M HNO<sub>3</sub> eingestellt werden. Sicherheitshalber sollte auch Ascorbinsäure und Eisen(II)sulfamat zugegeben werden, um eventuell vorhandenes Plutonium in die dreiwertige Oxidationsstufe zu reduzieren. Ansonsten würde dieses auf der UTEVA Resin<sup>TM</sup> Säule extrahiert und mit dem Uran koeluiert werden. Die Zugabe von Aluminiumnitrat, zur Komplexierung von Phosphationen ist ebenfalls notwendig, wenn solche vorhanden sind. Ist in der Probe Thorium vorhanden, findet sich dieses in der 5 M HCl-Fraktion wieder.

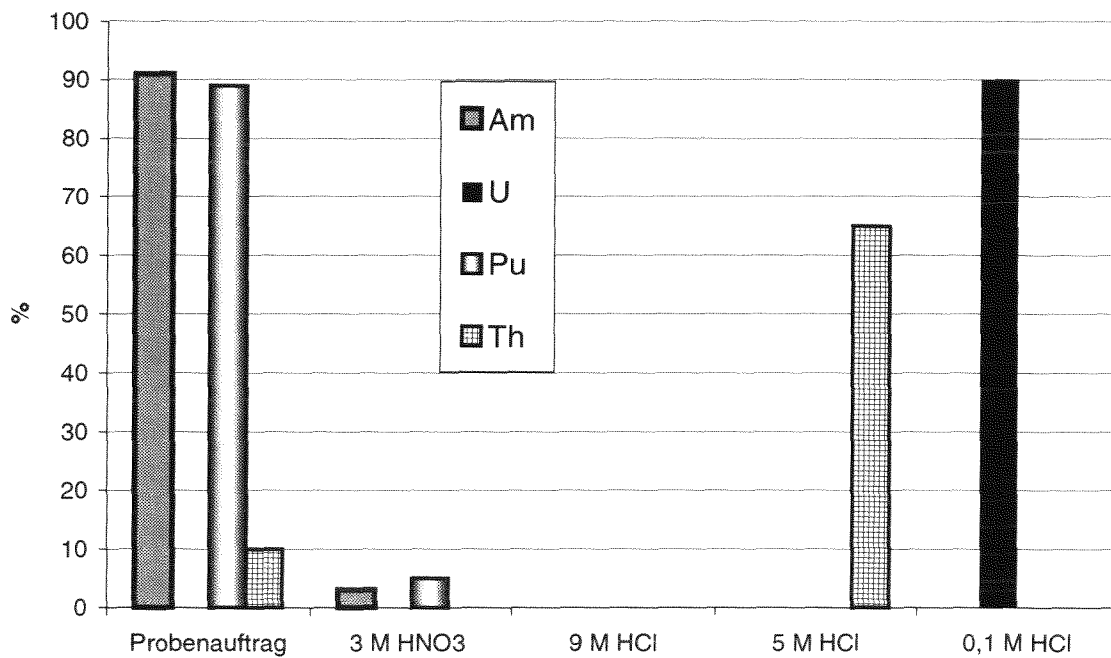


**Abb. 31:      Abtrennung von Uran und Thorium mit UTEVA Resin™**

Die Elutionsprofile für eine Actinoidenstandardlösung und Aufschlußlösungen mit Zement- oder Ionenaustauscherharzproben unterscheiden sich kaum. Dies ist deutlich in Abb. 32 und Abb. 33 zu sehen. Die Uranabtrennung aus Standardlösungen verlief immer mit guten Wiederfindungsraten von durchschnittlich 95 %. Die Abtrennung aus Abfallmatrizes lieferte Wiederfindungsraten von 90 %. Dies wurde auch nicht von einer vorherigen Matrixabtrennung mit Actinide Resin™ beeinflusst. Das Thorium wurde bei einer realen Abfalllösung zu 10 % im Probenauftrag gefunden und ca. 65 % fanden sich in der eigentlichen Thoriumfraktion. Die restlichen 25 % des Thoriums befanden sich vermutlich noch auf der Säule und ließen sich nicht von dieser eluieren. Auch hier konnte, wie bei der TEVA Resin™ Säule, dieser Effekt nicht verhindert werden. Mit dem Zusatz eines Thoriumstandards waren solche Proben mit einer Wiederfindungsrate von 65 % auch quantitativ auswertbar.



**Abb. 32: Elutionsprofil der Actinoiden auf UTEVA Resin™**



**Abb. 33: Elutionsprofil der Actinoiden aus einer realen Abfallmatrix auf UTEVA Resin™**

Die bereits bei den Mikrowellendruckaufschlüssen erwähnten Proben aus einer Uranerzaufarbeitungsanlage (siehe D.1.5) mußten auf ihren Uran- und Thoriumgehalt untersucht werden. Dazu wurde die UTEVA Resin™ Säule benutzt. Hier wurde auch ein Vergleich gemacht zwischen der Abtrennung mit und ohne Actinide Resin™. Die Ergebnisse, bezogen auf die

Wiederfindungsrate des zugefügten  $^{232}\text{U}$  als internen Standard, sind in Tabelle 8 dargestellt. Bei der Abtrennung des Urans ohne Actinide Resin<sup>TM</sup> wurden für fast alle Proben Wiederfindungsraten von ca. 90 % erreicht. Die Ausnahme bildete die Ionenaustauscherharzprobe mit einer Wiederfindungsrate von 31 %. Mit Actinide Resin<sup>TM</sup> lagen die Wiederfindungsraten für alle Proben bei durchschnittlich 68 %. Erwähnt werden muß, daß die Zerstörung des Actinide Resin<sup>TM</sup> mit Natriumvanadat und Wasserstoffperoxid durchgeführt wurde und daß zu diesem Zeitpunkt der Mikrowellenaufschluß noch nicht entwickelt war. Aufgrund der Erfahrungen, die später mit der Zerstörung des Actinide Resin<sup>TM</sup> in der Mikrowelle gemacht wurden (siehe D.2.1.1.1), kann man postulieren, daß die Wiederfindungsraten mit dieser Methode auch um die 90 % liegen würden. Im Fall der Ionenaustauscherharzprobe brachte die vorherige Matrixabtrennung eine deutliche Verbesserung der Uranwiederfindungsrate.

**Tabelle 8: Wiederfindungsraten für  $^{232}\text{U}$  nach der Abtrennung mit UTEVA Resin<sup>TM</sup>**

|                      | Wiederfindungsrate<br>( $^{232}\text{U}$ ) mit Actinide<br>Resin <sup>TM</sup> | Wiederfindungsrate<br>( $^{232}\text{U}$ ) ohne Actinide<br>Resin <sup>TM</sup> |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| U/Th-Vorkonzentrat   | 65 %                                                                           | 89 %                                                                            |
| U/Th-Schlamm         | 63 %                                                                           | 83 %                                                                            |
| U/Ni-Schlamm         | 77 %                                                                           | 88 %                                                                            |
| Ionenaustauscherharz | 63 %                                                                           | 31 %                                                                            |
| Strahlsand           | 69 %                                                                           | 90 %                                                                            |

Was jedoch noch wichtiger war, war die Tatsache, daß die  $\alpha$ -Spektren des Thoriums, die nach der Actinide Resin<sup>TM</sup> Trennung erzielt wurden, deutlich besser ausgewertet werden konnten. Die Halbwertsbreiten der Peaks waren sehr viel kleiner als die, die ohne die vorherige Verwendung von Actinide Resin<sup>TM</sup> erhalten wurden. Dies kann damit erklärt werden, daß eine höhere Abtrennrage für die Matrixelemente erzielt wurde, welche die Präparation des Thoriums schon in Spurenmengen stören. In Abb. 34 ist das  $\alpha$ -Spektrum ohne die vorherige Matrixabtrennung mit Actinide Resin<sup>TM</sup> dargestellt. Die einzelnen Peaks sind kaum erkennbar und die Halbwertsbreiten sind nicht meßbar. Im Gegensatz dazu können die Thoriumpeaks in Abb. 35 sehr viel genauer identifiziert werden. Die Halbwertsbreiten betragen hier 40 keV. Daher ist es auf jeden Fall von Vorteil, vorher die Matrixbestandteile mit der Actinide Resin<sup>TM</sup> Säule abzutrennen.

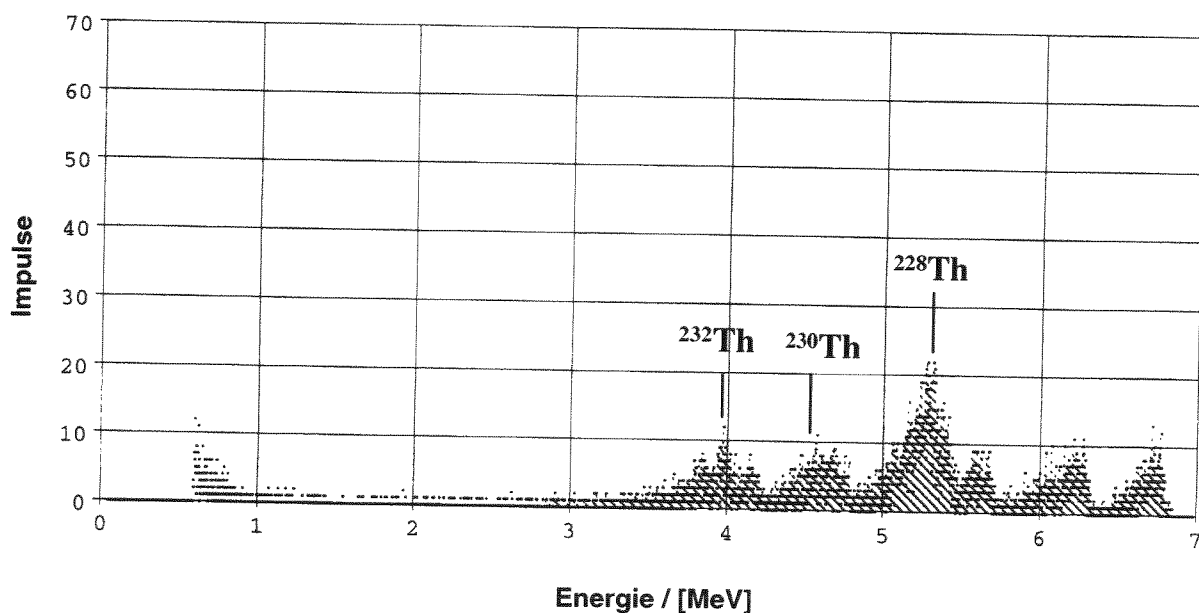


Abb. 34:  $\alpha$ -Spektrum des Thoriums eines U/Th-Schlammes ohne eine vorherige Matrixabtrennung

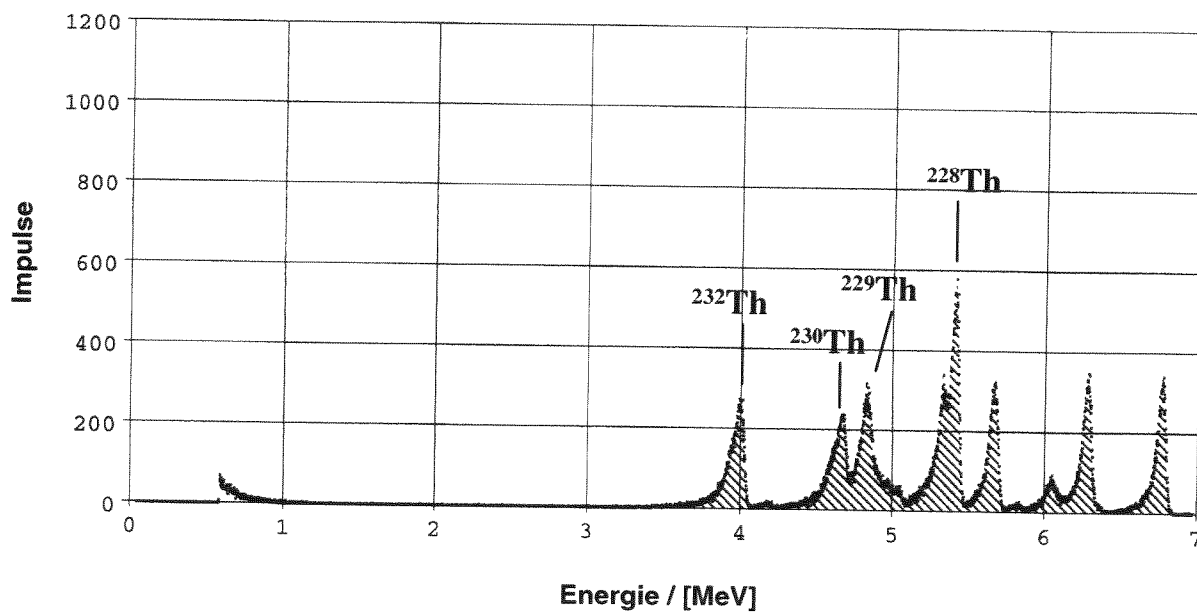
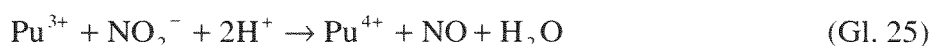


Abb. 35:  $\alpha$ -Spektrum des Thoriums eines U/Th-Schlammes mit einer vorherigen Matrixabtrennung mit Actinide Resin<sup>TM</sup>

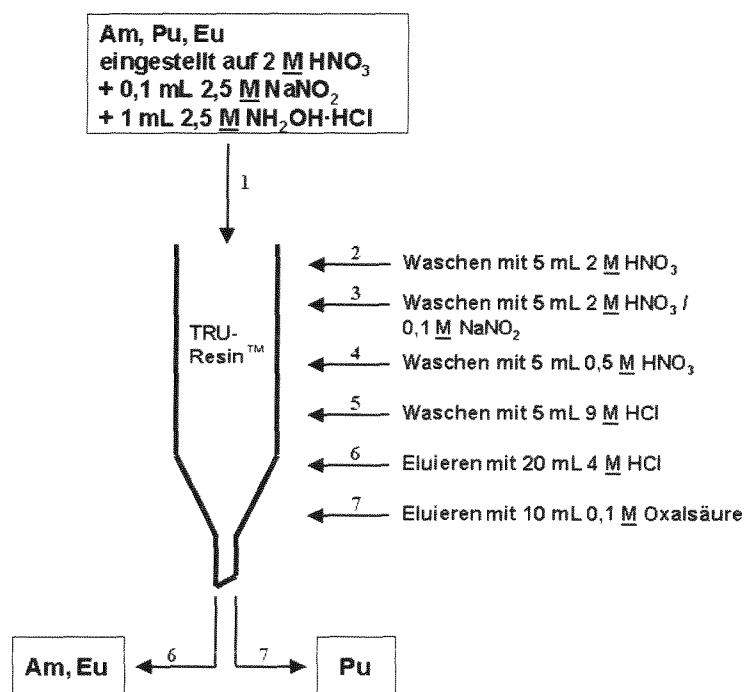
### D.2.1.4 Ergebnisse mit TRU Resin™

Die TRU Resin™ Säule kann zur Abtrennung von Americium, Curium, Europium und Plutonium benutzt werden (siehe Abb. 36). Der Waschfraktion der UTEVA Resin™ Säule muß zunächst 1 mL 2,5 M Hydroxylaminhydrochloridlösung und 100 µL 2,5 M Natriumnitritlösung hinzugesetzt werden. Natriumnitrit oxidiert Pu(III) zu Pu(IV), denn nur in dieser Oxidationsstufe kann es mit TRU Resin™ extrahiert werden.



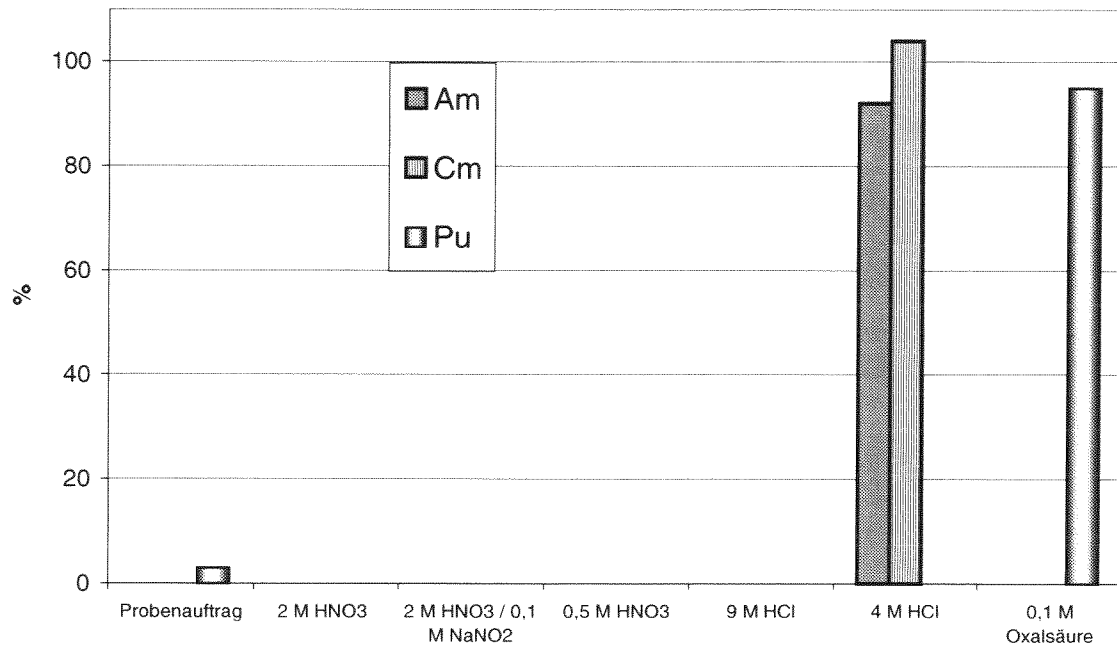
Das Hydroxylaminhydrochlorid stabilisiert Fe(II), das in den vorherigen Trennschritten als Eisen(II)sulfamat hinzugesetzt wurde. Dies ist besonders wichtig, da Fe(II) ansonsten von Natriumnitrit zu Fe(III) oxidiert würde, was einen frühen Durchbruch des Americiums auf der TRU Resin™ Säule verursacht. Die Probe muß nach der Oxidation sofort auf die Säule aufgetragen werden. Danach folgen mehrere Waschschrte mit den folgenden Reagenzien: 2 M HNO<sub>3</sub>, 2 M HNO<sub>3</sub>/0,1 M NaNO<sub>2</sub>, 0,5 M HNO<sub>3</sub>, um die Nitratkonzentration herabzusetzen und 9 M HCl, um die Säule in ein Chloridsystem zu konvertieren. Americium, Curium und Europium werden zusammen in einer Fraktion mit 4 M HCl eluiert. Das Plutonium muß mit 0,1 M Oxalsäure von der Säule eluiert werden.

Die Säule kann natürlich auch nur zur Americium- und Plutoniumtrennung verwendet werden, wenn keine anderen Nuklide in der Probe vorhanden sind oder analysiert werden sollen. Die Lösung wird dann auf 2 M HNO<sub>3</sub> eingestellt und durch Zugabe von Aluminiumnitrat werden vorhandene Phosphat- oder Fluoridionen komplexiert. Dann muß zunächst wieder Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) mit Hilfe von Eisen(II)sulfamat zu Pu(III) reduziert werden, bevor es mit Natriumnitrit zu Pu(IV) oxidiert wird. Auch die Zugabe von Ascorbinsäure, um Fe(III) wieder zu Fe(II) zu reduzieren und die Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid zur Stabilisierung der zweiwertigen Oxidationsstufe des Eisens, ist unerlässlich. Wenn die Matrix besonders viel Fe(III) enthält, muß dementsprechend mehr Ascorbinsäure hinzugesetzt werden, da sonst das Americium schon in die Waschlösung mit eluiert wird.

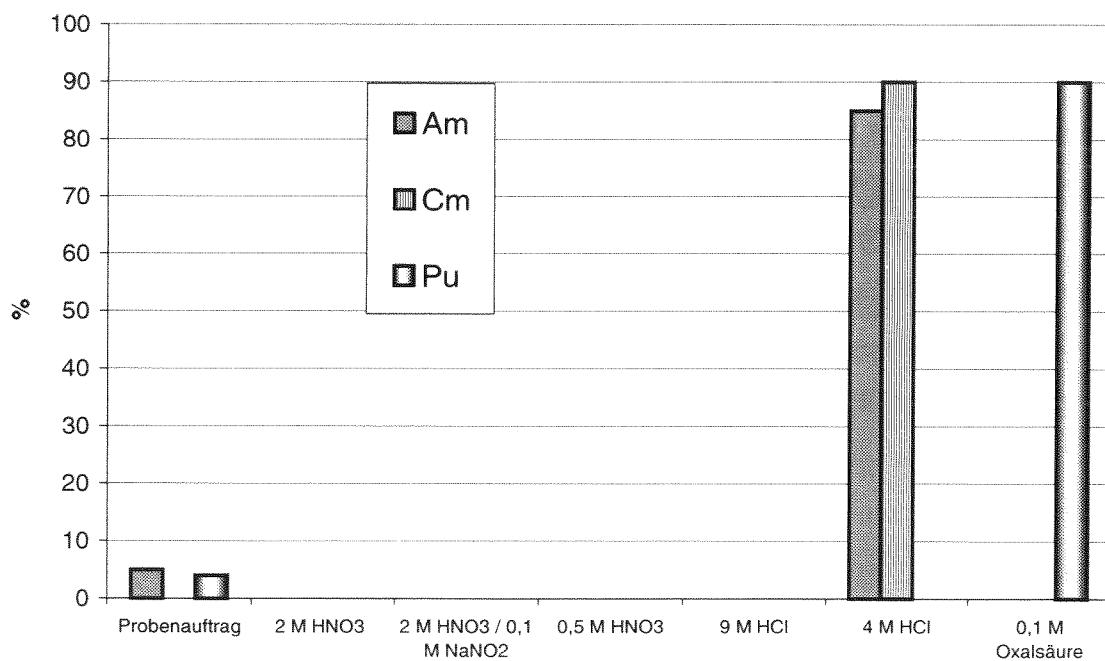


**Abb. 36: Abtrennung von Plutonium, Americium und Europium mit TRU Resin™**

Die Elutionsprofile auf der TRU Resin™ Säule für Standardproben (Abb. 37) und für reale Abfallproben (Abb. 38) unterscheiden sich nur dadurch, daß sich bei realen Proben ca. 5 % Americium bzw. ca. 4 % Plutonium im Probenauftrag finden. Bei der TRU Resin™ Säule ist die korrekte Einstellung der Oxidationsstufe +4 für Plutonium mit Natriumnitrit besonders wichtig. Wird zuwenig Natriumnitrit verwendet, wird das Plutonium nicht vollständig oxidiert und damit nicht vollständig von der Säule extrahiert. Wird jedoch zuviel Natriumnitrit zugegeben, wird vorhandenes Fe(II) zu Fe(III) oxidiert werden, was wiederum einen frühen Durchbruch des Am(III) hervorruft. Dies kann durch eine ausreichende Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid, welches die Oxidationsstufe +2 des Eisens stabilisiert, weitgehend vermieden werden. Bei Standardproben konnten durch Variationen der Zugabe von Natriumnitrit und Hydroxylaminhydrochlorid geeignete Konzentrationen der Reagenzien gefunden werden, ohne daß es Verluste für Americium und Plutonium gab. In realen Abfallproben wird die Einstellung der Oxidationsstufe aber auch durch vorhandene Matrixreste beeinflusst, die reduzierend oder oxidierend wirken können. Für jede unterschiedliche Matrix müßte daher die Zugabe an Reduktions- und Oxidationsmittel neu angepaßt werden [94]. Da dies viel zu aufwendig ist, werden interne Standards zu den Proben gegeben. Dieser Effekt kann aber auch weitgehend durch eine vorherige Matrixabtrennung mit Actinide Resin™ vermieden werden.



**Abb. 37: Elutionsprofil der Actinoiden auf TRU Resin™**

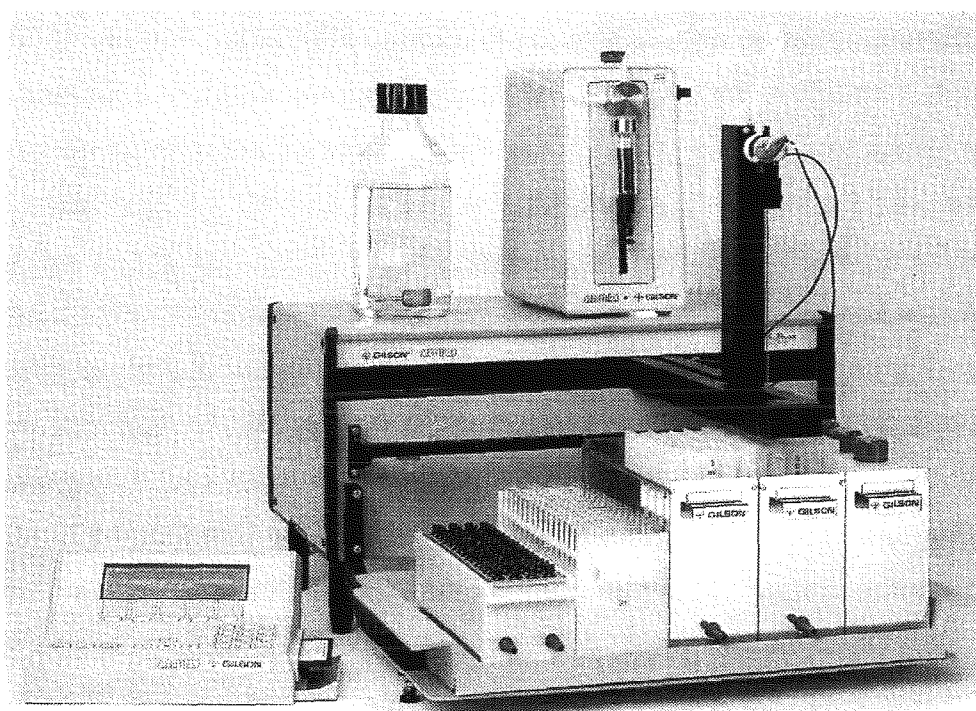


**Abb. 38: Elutionsprofil der Actinoiden aus einer realen Abfallmatrix auf TRU Resin™**

Wie in den oberen beiden Abb. 37 und Abb. 38 zu sehen ist, findet man vorhandenes Curium ebenfalls in der Americiumfraktion. Dies stellt bei der weiteren Analytik kein Problem dar, da diese beiden Actinoiden aufgrund ihrer unterschiedlichen Energien im  $\alpha$ -Spektrometer deutlich unterschieden werden können.

### D.2.1.5 Automatisierung des Trennungsgangs

Die Automatisierung der säulenchromatographischen Trennungen mit einem Laborroboter bringt einige Vorteile. Einem solchen System müssen lediglich die Säulen, die verschiedenen Säuren und die Probe zur Verfügung gestellt werden. Nach dem Start des Geräts ist kein Personal mehr notwendig, so daß die Dosisbelastung für das Personal möglichst klein gehalten wird. Ein solches Gerät kann in eine Glove-Box eingebaut werden, so daß der offene Umgang mit radioaktiven Proben ebenfalls auf ein Minimum beschränkt wird und eine Actinoidentrennung durchgeführt werden kann. Je nach Probenvorbereitungssystem können auch mehrere Proben gleichzeitig bearbeitet werden.



**Abb. 39: Laborroboter Aspec XL**

Der hier vorgestellte Trennungsgang mit Eichchromsäulen wurde mit einem XL Probenvorbereitungssystem ASPEC XL der Firma Abimed durchgeführt. Ein solcher Laborroboter ist in Abb. 39 dargestellt. Die einzelnen Säulen können in bewegbaren „Cartridges“ eingehangen werden. Der Probenauftrag, das Waschen der Säule und das Eluieren erfolgen mit einer in alle drei Koordinaten programmierbaren beweglichen Edelstahlkanüle. Die Säulen werden mit einer Kunststoffdichtung verschlossen, die ein Loch aufweist, das von der Edelstahlkanüle abgedichtet wird. Auf diese Weise werden die einzelnen Reagenzien mit Druck auf die Säulen aufgetragen. Dabei können die Säulen über einer Spülstation gewaschen werden, so daß die

Abfalllösungen direkt in einen Abfallbehälter fließen. Mit solch einem System ist es möglich, bis zu 30 Proben gleichzeitig zu bearbeiten, wenn nur eine Fraktion gesammelt werden muß.

Für jede Trennung auf den verschiedenen Eichromsäulen wurden zunächst einzelne Programme geschrieben. Damit konnte jeder Trennschritt unabhängig voneinander durchgeführt werden. Dies ist z.B. dann sinnvoll, wenn in einer Probe nur Uran und Thorium analysiert werden müssen, wozu nur die UTEVA Resin<sup>TM</sup> Säule benötigt wird. Bei dem in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Gerät konnten bei Trennungen, in denen nur eine Säulenart verwendet wurde, bis zu sechs Proben parallel bearbeitet werden, was eine erhebliche Zeitersparnis darstellt. Die Programme für die einzelnen Säulentrennungen sind in Kapitel G.2 aufgelistet.

Um einen kompletten Trennungsgang mit den Eichromharzen durchzuführen, mußten die Auffangstationen, in denen sich nachher die Säuleneluate befanden, neu konstruiert werden. Die Elutionsgefäße, die in der ursprüngliche Konfiguration verwendet werden konnten, faßten nicht mehr als ein Volumen von 10 mL. Dies war für einen gesamten Trennungsgang, in dem auch jeweils der Probenauftrag gesammelt und neu aufgetragen werden mußte, zu wenig. Daher wurden die Auffangstationen so umgebaut, daß als Elutionsgefäße 20 mL Fläschchen benutzt werden konnten. Die Matrixabtrennung mit Actinide Resin<sup>TM</sup> wurde zunächst als unabhängiger Schritt programmiert. Das DIPEX, das eluiert wurde, mußte vor einer weiteren Trennung in jedem Fall mit der Mikrowelle zerstört werden. Die Trennschritte auf den drei Säulen TEVA-, UTEVA- und TRU Resin<sup>TM</sup> wurden zusammenhängend programmiert. Der Probenauftrag der TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule wurde gesammelt und nachdem die Nuklide Neptunium und Thorium eluiert waren auf die UTEVA Resin<sup>TM</sup> Säule aufgetragen. Hier wurde zunächst das Uran eluiert bevor dem gesammelten Probenauftrag Natriumnitrit und Hydroxylaminhydrochlorid hinzugefügt wurde. Mit dem Roboter war es auch möglich die zugegebenen Reagenzien mit der Lösung zu durchmischen bevor diese auf die TRU Resin<sup>TM</sup> Säule aufgetragen wurde. Bei solch einem aufwendigen Programm fielen große Volumina an, so daß sehr viele Elutionsgefäße verwendet werden mußten. Daher konnte nur eine Probe pro Programmdurchlauf abgearbeitet werden.

Ein solches Programm konnte erfolgreich realisiert werden (siehe auch G.2). Bei realen Abfallproben kam es leider nicht zum Einsatz, da es Probleme mit der Neptuniumtrennung auf der TEVA Resin<sup>TM</sup> Säule gab. In der eigentlichen Neptuniumfraktion konnte nach einer Trennung mit dem Laborroboter kein Neptunium gefunden werden. Dieses befand sich fast vollständig in der Thoriumfraktion. Dazu muß erklärt werden, daß Thorium mit 9 M HCl eluiert wurde. Diese 9 M HCl griff die Edelstahlkanüle in einem solchen Maße an, daß sie

anfang zu korrodieren. Dabei entstand Fe(III), welches sich in der Salzsäure löste und so mit auf die Säule aufgetragen wurde. Dieses Fe(III) oxidierte Np(IV) zu Np(V). Neptunium in der fünfwertigen Oxidationsstufe wird nicht auf der TEVA Resin™ Säule extrahiert und fand sich daher in der Thoriumfraktion wieder. Dieser Effekt konnte nicht verhindert werden. Bei den anderen Säulen wurde, wenn überhaupt, nur wenig 9 M HCl verwendet, so daß ein solcher Effekt nicht auftrat. Eine Behebung dieses Problem könnte damit erreicht werden, daß die Kanüle durch eine Kanüle aus, gegen Salzsäure, korrosionsbeständigem Material ersetzt wird. Dies könnte z.B. eine Titankanüle sein. Der Hersteller des Laborroboters konnte hinsichtlich dieser Problematik keine Lösung anbieten. Für eine erfolgreiche Durchführung des Trennungsgangs konnte bis zur Beendigung dieser Arbeit keine Titankanüle angefertigt werden.

Einzelne Nuklidabtrennungen auf der Actinide-, TRU- und UTEVA Resin™ wurden bereits in die Laborroutine übernommen und konnten erfolgreich durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, daß die Wiederfindungsraten für die Radionuklide identisch mit denen sind, die manuell auf einer Säule getrennt wurden. Die Wiederfindungsraten nach der Matrixabtrennung mit Actinide Resin™ mittels des Laborroboters lagen bei durchschnittlich 95 %. Diese Wiederfindungsraten wurden auch manuell erzielt (siehe D.2.1.1). Verluste konnten durch die Verwendung des Laborroboters nicht festgestellt werden.

## D.2.2 Ergebnisse der mit Cyanex 301 imprägnierten Harze

Die in Tabelle 9 aufgeführten Extraktionsharze wurden mit Cyanex 301 nach der Imprägnierungsmethode, wie sie in C.2.4.3 beschrieben wurde, hergestellt.

Die jeweilige Beladung der Harze wurde durch Titration mit Natriumhydroxid (siehe C.2.5) ermittelt. Bei denen mit reinem Cyanex 301 beladenen Harzen ließen sich nur ca. 65 % des theoretisch berechneten Cyanex 301 titrieren. Dies lag daran, daß sich das Cyanex 301 nicht mehr vollständig von dem Polymerharz herunter löste und so nicht vollständig titriert werden konnte. War das Harz zusätzlich mit TBP beladen, fand man das Cyanex 301 zu 98 % wieder. Hier wirkte das TBP als Lösungsvermittler, so daß sich das Cyanex 301 vollständig vom Polymerharz ablöste und titriert werden konnte.

**Tabelle 9: Extraktionsharze mit Cyanex 301**

| Polymerharz         | Zusatz eines Synergisten | Beladung im Massenverhältnis | ermittelte Beladung durch Titration [Cyanex 301/ g Extraktionsharz] |
|---------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> -P | --                       | 1 : 2                        | 0,2719 g                                                            |
| Amberchrom          | --                       | 1 : 2                        | 0,2688 g                                                            |
| XAD-7               | --                       | 1 : 2                        | 0,2654 g                                                            |
| SiO <sub>2</sub> -P | 10 mol % TBP             | 1 : 2                        | 0,3209 g                                                            |
| SiO <sub>2</sub> -P | 50 mol % TBP             | 1 : 2                        | 0,2535 g                                                            |

### D.2.2.1 Vergleich der einzelnen Polymerharze

Zunächst wurden die Verteilungskoeffizienten von <sup>241</sup>Am, <sup>152</sup>Eu, <sup>139</sup>Ce und <sup>153</sup>Gd für die drei verschiedenen Polymerharze, die jeweils nur mit reinem Cyanex 301 beladen waren, ermittelt, um eine Aussage darüber machen zu können, welches Polymerharz sich am besten für diese Extraktion eignet. Die Verteilungskoeffizienten wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$D = \frac{c_0 - c_s}{c_0} \cdot \frac{V_s}{m_H} \quad (\text{Gl. 26})$$

$c_0, c_s$ : Aktivität in der wässrigen Phase vor und nach der Adsorption [Bq]

$m_H$ : Masse des trockenen Extraktionsharzes [g]

$V_s$ : Volumen der wässrigen Phase [mL]

Die Extraktionen wurden bei pH-Werten von 2-4 durchgeführt. In Abb. 40 sind die Ergebnisse für SiO<sub>2</sub>-P mit einer 1 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung zu sehen. Gleichzeitig werden hier auch die Trennfaktoren  $SF_{Am/Eu} = D_{Am}/D_{Eu}$  angegeben. Je höher der Trennfaktor ist, desto besser ist die Trennwirkung des Extraktionsharzes.

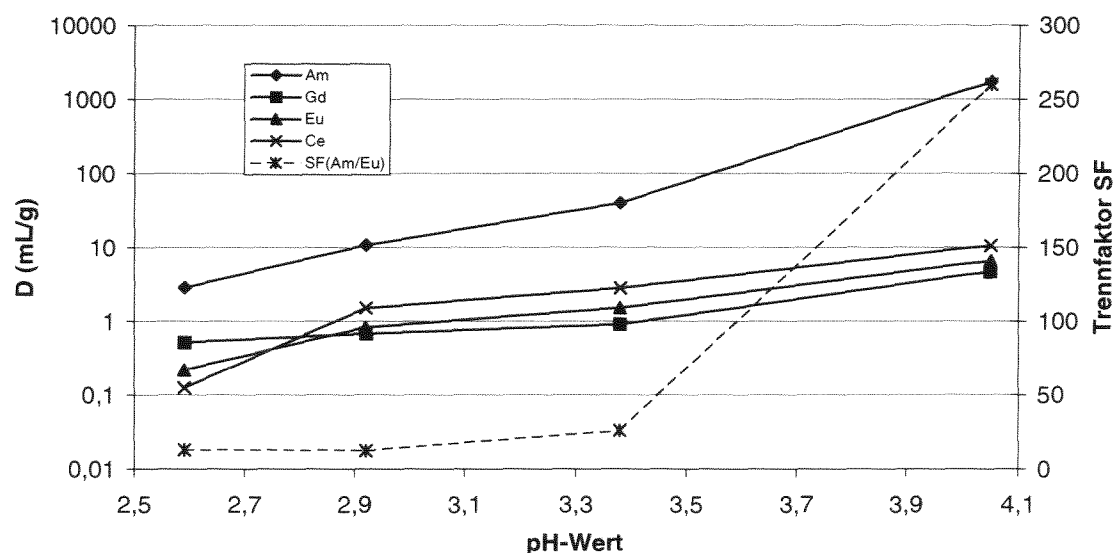
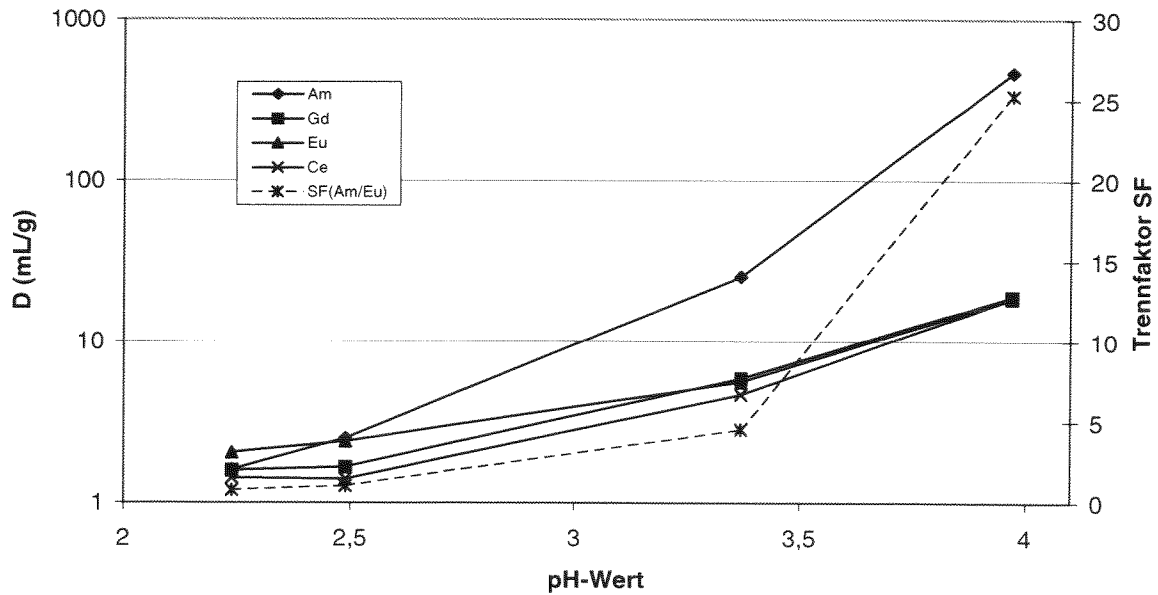
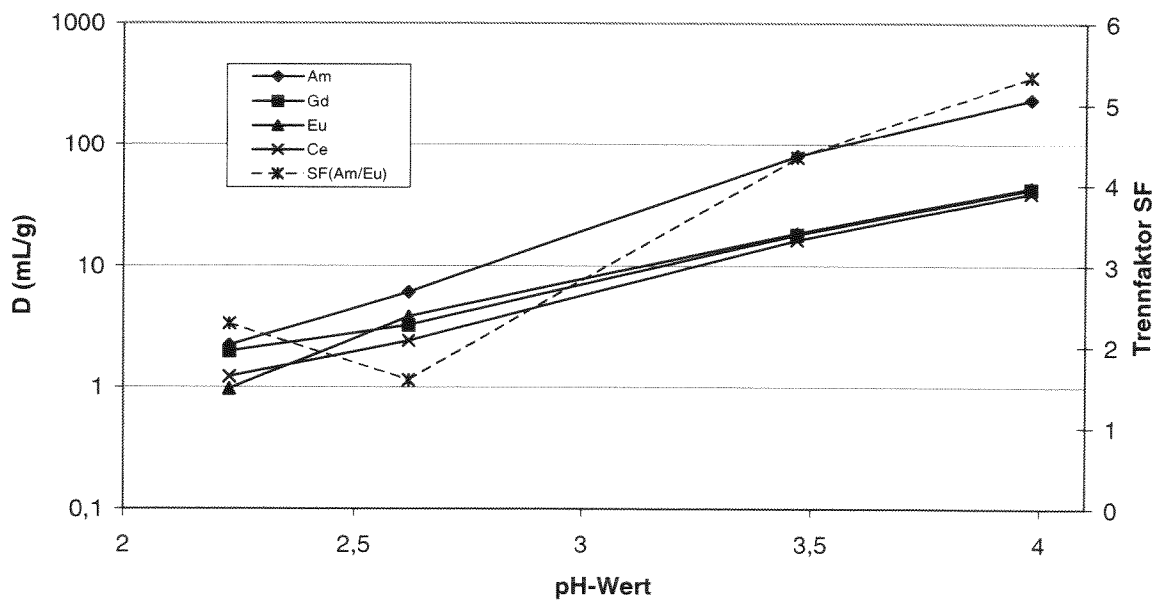


Abb. 40: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /SiO<sub>2</sub>-P (1 M NaNO<sub>3</sub>)

Die besten Trennfaktoren wurden bei einem pH-Wert von ca. 4 erzielt und lagen bei 260. Vergleicht man hiermit die Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren, die bei den Harzen Amberchrom und XAD-7 erzielt wurden (Abb. 41 und Abb. 42), liegen deren Werte deutlich niedriger. Mit Amberchrom konnte ein maximaler Trennfaktor von 27 erzielt werden. Der Wert für XAD-7 lag sogar nur bei ca. 5,5. Für eine Actinoiden Lanthanoiden-Trennung ist dieses Harz daher unbrauchbar. SiO<sub>2</sub>-P eignete sich eindeutig am besten für weitere Versuche. Dies kann zum einen damit erklärt werden, daß SiO<sub>2</sub>-P die kleinste Korngröße besitzt, so daß Cyanex-301 besser auf der Oberfläche des Polymerharzes verteilt ist und damit bessere Extraktionseigenschaften zeigt. Auch Horwitz et al. [49] fanden heraus, daß sich Polymerharze mit kleinen Korngrößen besser zu Imprägnierung und anschließender Extraktionschromatographie eignen. Außerdem ist SiO<sub>2</sub>-P ein Polymerharz, das über SiO<sub>2</sub>-Brücken verknüpft ist, im Gegensatz zu XAD-7 oder Amberchrom, die auf Polyacrylsäure bzw. auf Polystyrol basieren. Es wurde bereits nachgewiesen, daß SiO<sub>2</sub>-P deutlich bessere kinetische Eigenschaften besitzt [88] und damit ein geeigneteres Trägermaterial als XAD-7 oder Amberchrom ist. Diese guten kinetischen Eigenschaften bestehen darin, daß mit SiO<sub>2</sub>-P die Actinoiden sehr viel schneller extrahiert und eluiert werden können.

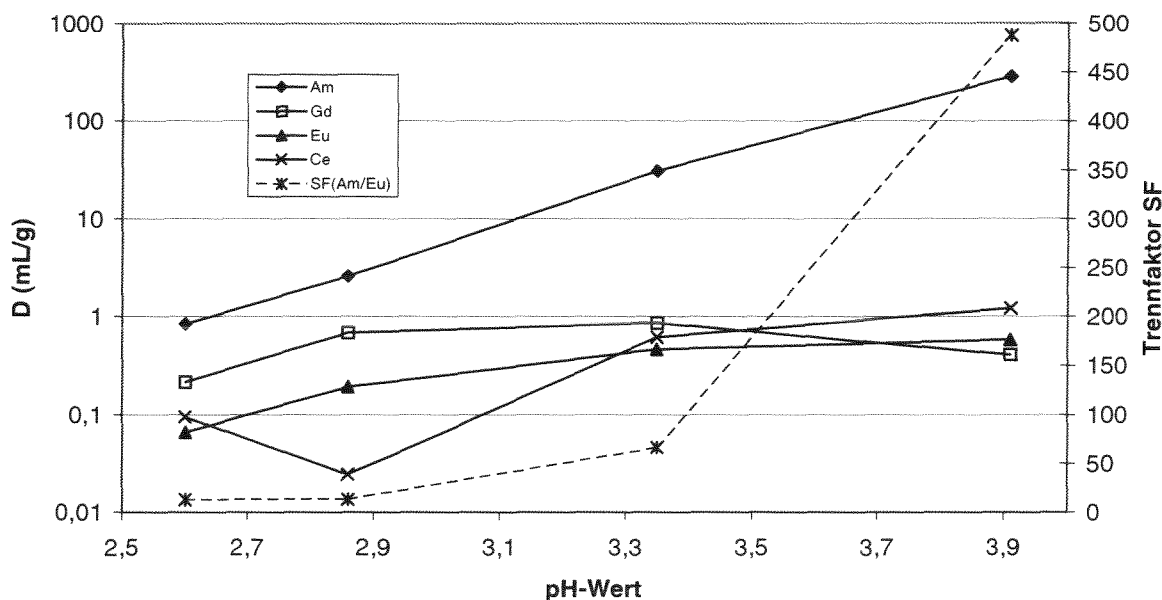


**Abb. 41:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /Amberchrom (1 M NaNO<sub>3</sub>)

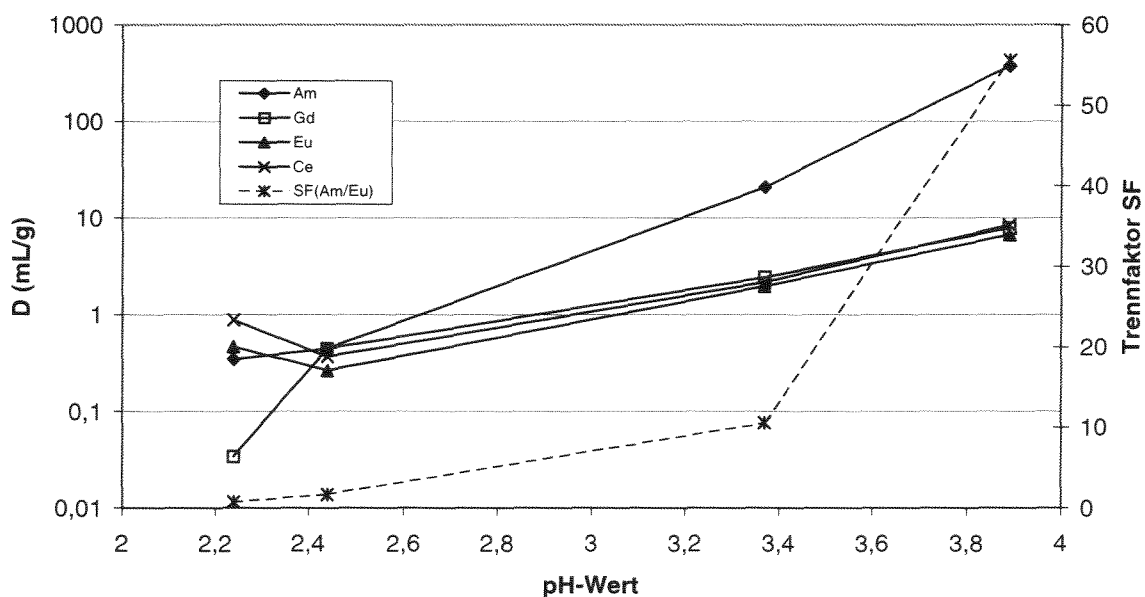


**Abb. 42:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /XAD-7 (1 M NaNO<sub>3</sub>)

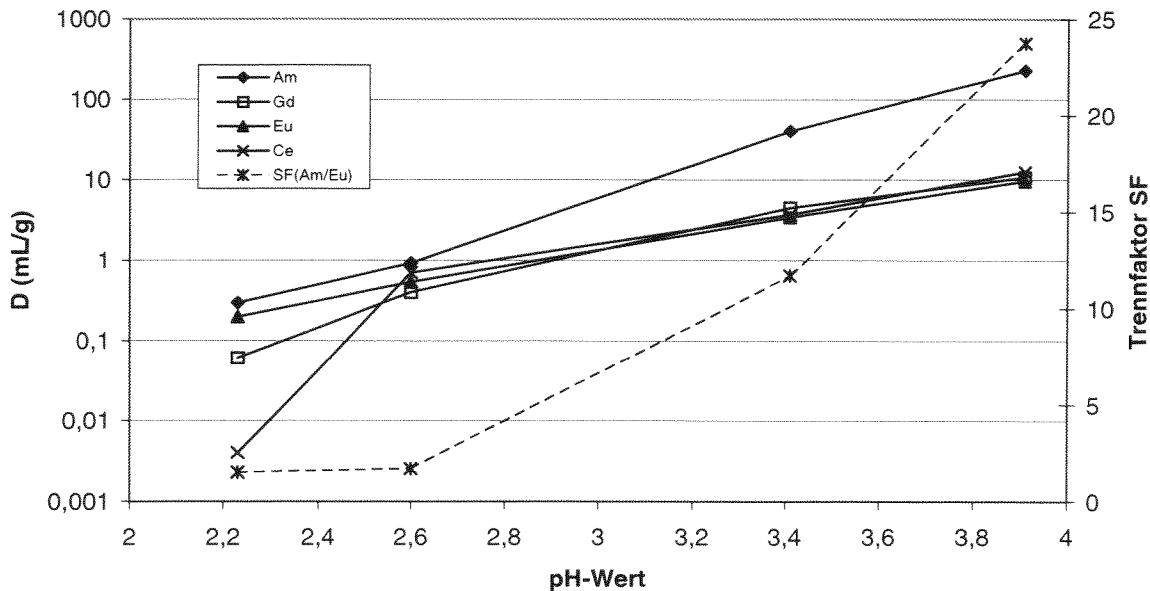
Ein weiterer Vergleich der drei Polymerharze diesmal mit einer 1 M  $\text{NaNO}_3$  / 0,001 M Eu-Lösung bezüglich ihrer Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren lieferte das selbe Ergebnis wie in den folgenden Abb. 43, Abb. 44 und Abb. 45 deutlich zu sehen ist. Auch hier waren die Trenneigenschaften des  $\text{SiO}_2$ -P Harzes deutlich höher. Ein Trennfaktor von ca. 490 im Gegensatz zu 55 für Amberchrom und 24 für XAD-7 bei einem pH-Wert von ca. 4 konnte hier berechnet werden.



**Abb. 43:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 / $\text{SiO}_2$ -P (1 M  $\text{NaNO}_3$  / 0,001 M Eu)

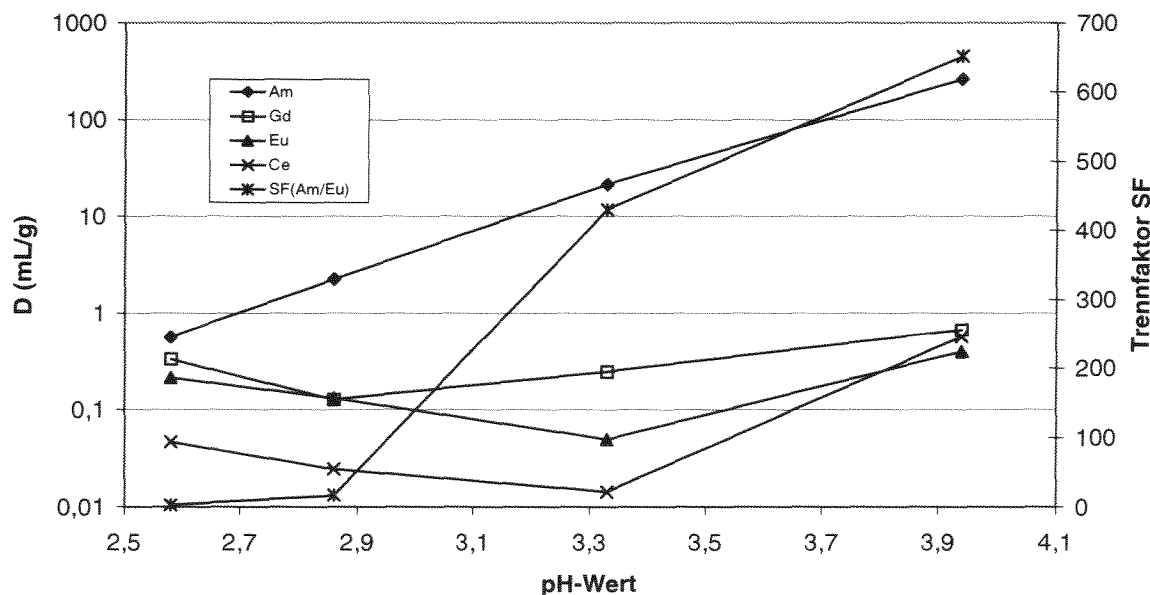


**Abb. 44:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /Amberchrom (1 M  $\text{NaNO}_3$  / 0,001 M Eu)



**Abb. 45:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /XAD-7 (1 M NaNO<sub>3</sub> / 0,001 M Eu)

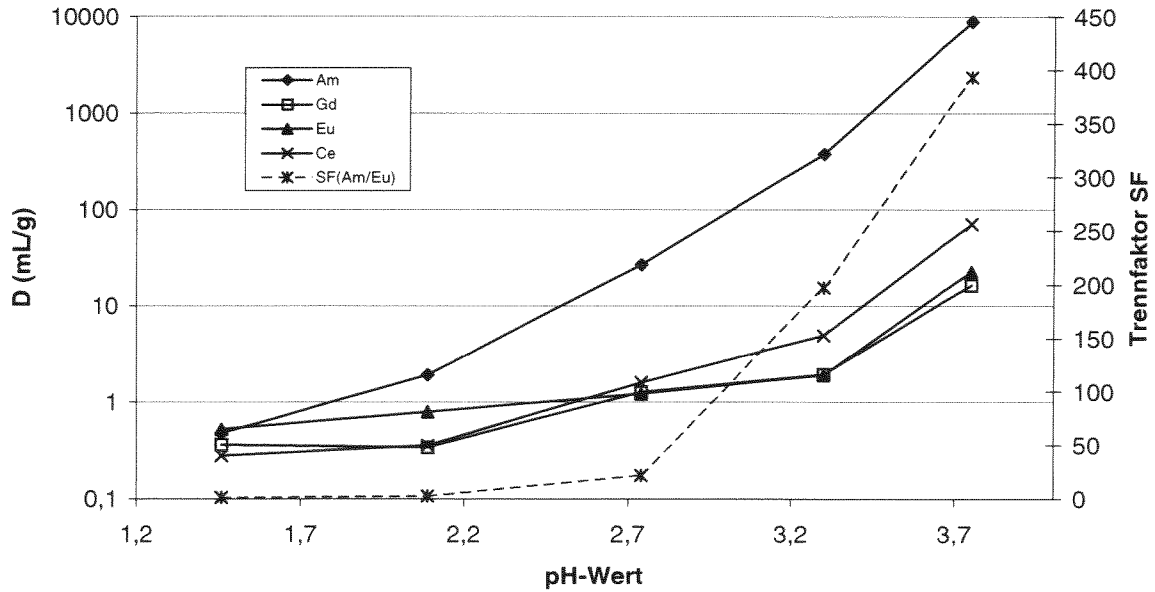
Auffällig bei diesen drei Diagrammen, in denen als Feedlösung 1 M NaNO<sub>3</sub>/0,001 M Eu-Lösung verwendet wurde, ist, daß alle Trennfaktoren deutlich höher liegen als beim Gebrauch von 1 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung. Die Trennfaktoren ließen sich bei einem Zusatz von 0,01 M Europiumlösung sogar noch weiter steigern (siehe Abb. 46). Hier wurden bei einem pH von 4 sogar Faktoren von 650 erzielt, was für eine Actinoiden Lanthanoiden-Trennung hervorragend ist. Die Zugabe des inaktiven Europiumsalzes bewirkte, daß vorhandene Verunreinigungen des Cyanex 301 mit diesem inaktiven Europiumkationen komplexiert wurden. Cyanex 301 wurde zwar mit einer Reinheit von 99,5 % gewonnen, aber die übrigen 0,5 % enthalten vor allem die Monothiophosphinsäure. Dieses Derivat des Cyanex 301, welches auch unter dem Namen Cyanex 302 geführt wird, extrahiert erwiesenermaßen auch die Lanthanoiden [39, 95]. Vermutlich zersetzte sich ein kleiner Teil des Cyanex 301 während der Imprägnierung und nachher auch während der Extraktion, was an einer leichten Grünfärbung zu erkennen war. Daß es trotzdem kaum noch Verunreinigungen enthielt, beweist der Trennfaktor von 260 mit reiner Natriumnitratlösung. In Versuchen, die ebenfalls in diesem Institut durchgeführt wurden, konnten bei solchen Bedingungen keine Trennung zwischen den Actinoiden und Lanthanoiden gefunden werden [96]. Beide Gruppen wurden vollständig extrahiert, weil das Cyanex 301 nicht genügend gereinigt war.



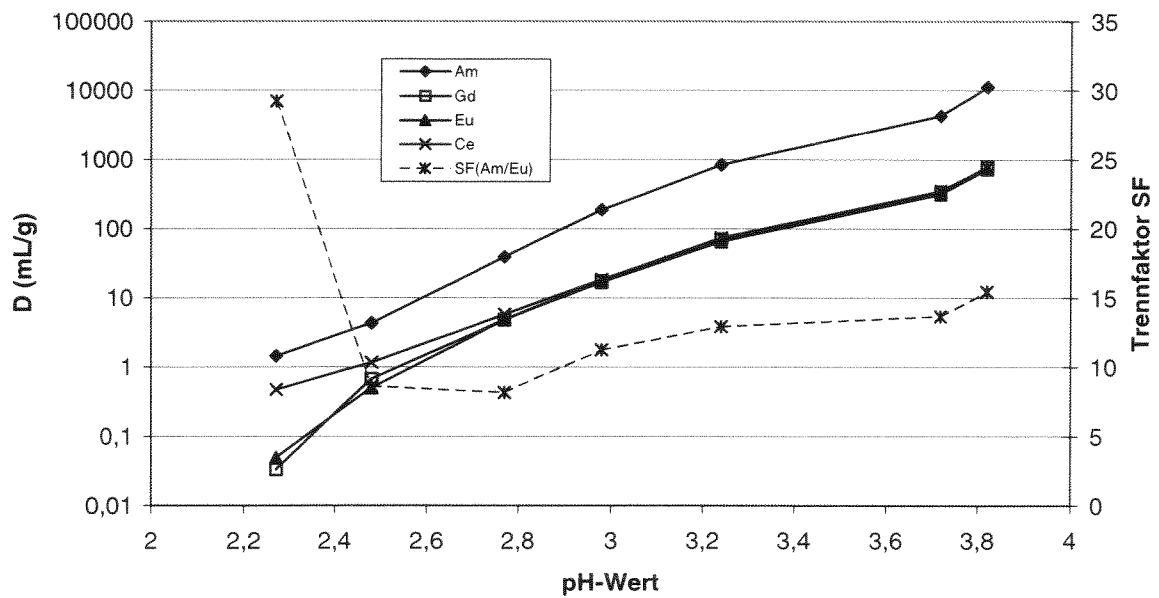
**Abb. 46:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /SiO<sub>2</sub>-P (1 M NaNO<sub>3</sub> / 0,01 M Eu)

#### D.2.2.2 Versuche mit Cyanex 301 und TBP beladenem SiO<sub>2</sub>-P

Trennversuche mit Cyanex 301 in der Flüssig-Flüssig-Extraktion ergaben, daß eine noch größere Trennwirkung erzielt werden konnte, wenn ca. 10 % TBP als Synergist hinzugefügt wurden [97]. Daher wurden auch Extraktionsharze hergestellt, die mit 10 % und mit 50 % TBP beladen waren. Zunächst wurden auch hier wieder Verteilungskoeffizienten für <sup>241</sup>Am, <sup>152</sup>Eu, <sup>153</sup>Gd, <sup>139</sup>Ce ermittelt. Als Feedlösungen wurden sowohl 1 M NaNO<sub>3</sub> als auch 1 M NaNO<sub>3</sub> / 0,001 M Eu-Lösung verwendet. In Abb. 47 ist deutlich zu sehen, daß die Verteilungskoeffizienten für Americium höher lagen als bei der Verwendung des Extraktionsharzes ohne TBP (vgl. Abb. 40). Bei pH = 4 wurde ein Wert von 10000 g/mL erreicht, während dieser ohne TBP bei 1700 g/mL lag. Die Zugabe von TBP erhöhte den Verteilungskoeffizienten für Americium deutlich um den Faktor 5,9. Der Verteilungskoeffizient für Europium wurde jedoch nur um einen Faktor von 3,9 erhöht. Daher wurde bei einem pH-Wert von ca. 3,8 ein Trennfaktor von 400 erreicht, während er bei der Trennung ohne TBP nur 260 betrug. Der synergistische Effekt, der bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion vorhanden ist und die Extraktion von Americium begünstigt, läßt sich somit auch auf die Festphasenextraktion übertragen.



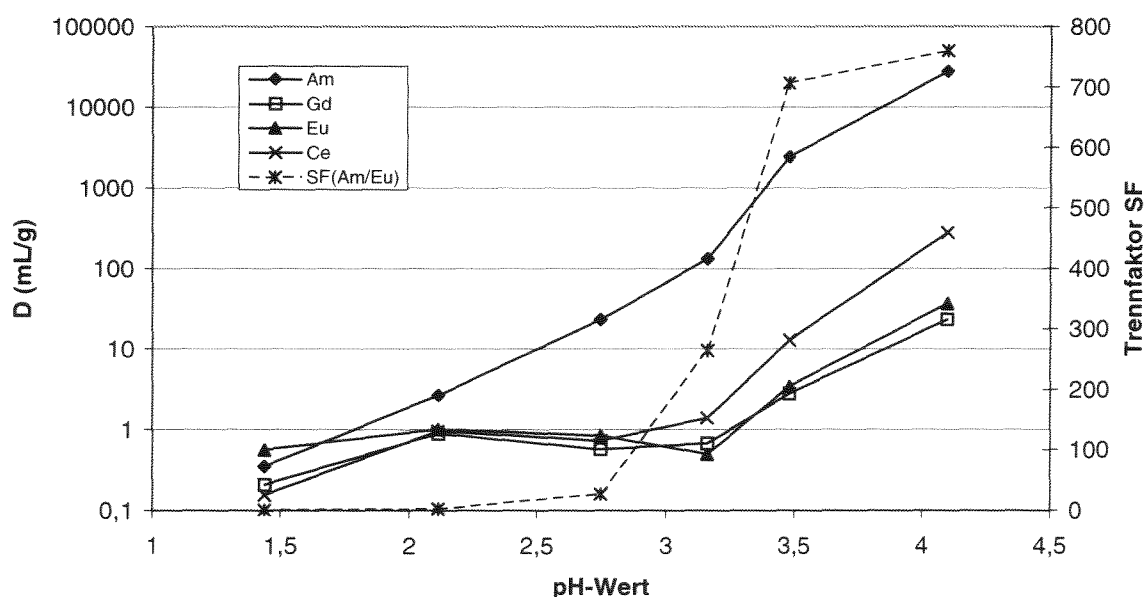
**Abb. 47:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 und 10 % TBP/SiO<sub>2</sub>-P (1 M NaNO<sub>3</sub>)



**Abb. 48:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 und 50 % TBP/SiO<sub>2</sub>-P (1 M NaNO<sub>3</sub>)

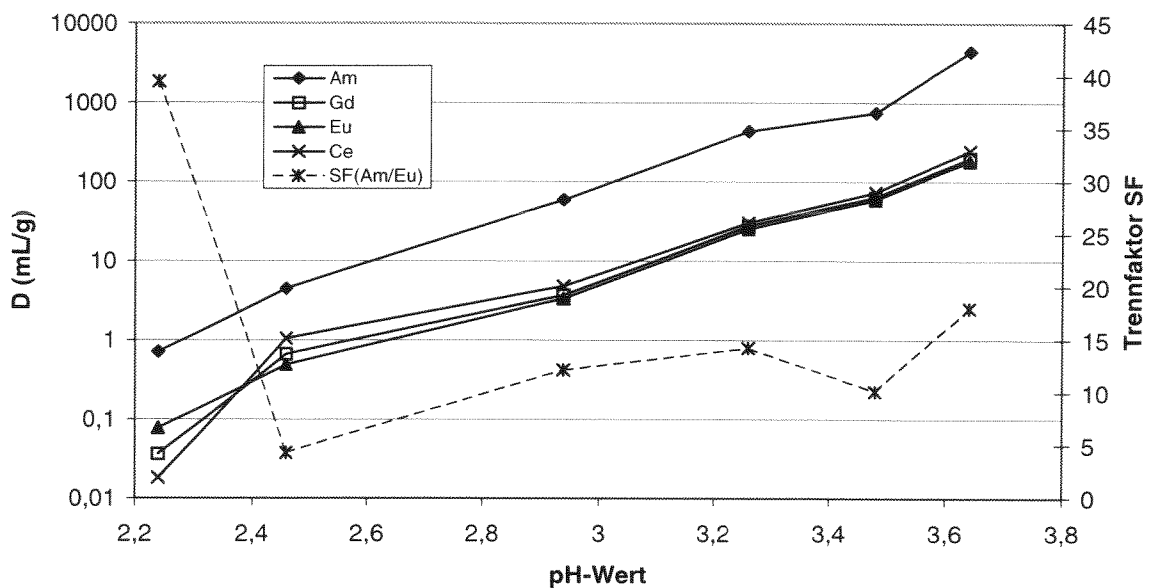
Die Ergebnisse der Versuche mit einem Zusatz von 50 % TBP in der Beladung des Extraktionsharzes bestätigten die Ergebnisse aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion [97]. Ein synergistischer Effekt war in diesem Fall überhaupt nicht gegeben, wie aus Abb. 48 zu ersehen ist. TBP wird in der Trennchemie zur Extraktion der dreiwertigen Lanthanoiden und Actinoiden als eine Gruppe eingesetzt [98]. In obigem Fall wurde bei einem pH-Wert von 2,3 noch ein Trennfaktor von 30 erreicht, danach sank dieser auf 15 und an den hohen Verteilungskoeffizienten aller Nuklide kann man erkennen, daß sowohl die Actinoiden als auch die Lanthanoiden sehr gut extrahiert wurden. Die hohe Konzentration des TBP und seine Extraktionseigenschaften überwiegen den Synergieeffekt.

Versuche, die mit einem Zusatz von 0,001 M Europiumlösung durchgeführt wurden, zeigten ähnliche Ergebnisse. Wie in Abb. 49 zu sehen ist, waren die Verteilungskoeffizienten für Americium wiederum erheblich höher, als bei den Versuchen ohne TBP. Sie lagen hier sogar bei ca. 20000 mL/g, bei einem pH-Wert von ca. 4, womit sich auch der hohe Abtrennfaktor von 760 ergab. Die Monothiophosphinsäure, die als Verunreinigung im Cyanex 301 immer noch vorhanden war, wurde wiederum durch Makromengen an Eu komplexiert. Der synergistische Effekt des TBP war ebenfalls deutlich erkennbar. Vergleicht man diesen Trennfaktor mit dem Wert von 450, der ohne TBP erzielt wurde (siehe Abb. 43), sieht man deutlich die Steigerung der Extraktionseigenschaften von Cyanex 301. Es wurde sogar der Trennfaktor von 650 übertroffen, der mit der Zugabe von 0,01 M Europiumlösung erzielt worden war (siehe Abb. 46).



**Abb. 49:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 und 10 % TBP/SiO<sub>2</sub>-P (1 M NaNO<sub>3</sub> / 0,001 M Eu)

Das Extraktionsharz, das mit 50 % TBP und Cyanex 301 imprägniert war, lieferte beim Zusatz von 0,001 M Europiumlösung zur Feedlösung identische Ergebnisse zu den Versuchen ohne Zusatz von TBP (Abb. 48). Wie in Abb. 50 zu sehen ist, befanden sich alle Trennfaktoren in einem pH-Bereich von 2,5-4 bei 15. Der synergistische Effekt des TBP's war wiederum nicht mehr gegeben und da es in einer hohen Konzentration vorlag, dominierten die ursprünglichen Extraktionseigenschaften des TBP's und sowohl die Actinoiden als auch die Lanthanoiden wurden gleich gut extrahiert.



**Abb. 50:** Absorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 und 50 % TBP/SiO<sub>2</sub>-P (1 M NaNO<sub>3</sub> / 0,001 M Eu)

Als am besten geeignetes Extraktionsharz für die Lanthanoiden-Actinoiden-Trennung erwies sich aus diesen Versuchen ein mit Cyanex 301 und 10 % TBP beladenes SiO<sub>2</sub>-P Polymerharz. Empfehlenswert ist es auch, eventuell vorhandene Verunreinigungen des Cyanex 301, die auch die Lanthanoiden extrahieren, mit Zugaben von Makromengen Europium zu komplexieren.

### D.2.2.3 Säulenchromatographische Trennungen der mit Cyanex 301 beladenen Extraktionsharze

Die Ermittlung der Verteilungskoeffizienten für die Actinoiden und Lanthanoiden für die mit Cyanex 301 beladenen Extraktionsharze ermöglichte es, folgendes Trennschema, wie es in Abb. 51 dargestellt ist, aufzustellen und zu erproben. Diese Trennung wurde im Gegensatz zu den Trennungen mit Eichromharzen in einer Glassäule mit kontinuierlichem Fluß der Säuren durchgeführt. Dabei wurden zwei verschiedene Extraktionsharze verwendet. Eines war nur mit Cyanex 301 beladen, das andere zusätzlich mit 10 % TBP. Mit beiden Harzen wurden jeweils zwei Versuche durchgeführt. Zum einen wurde eine Actinoiden-Lanthanoiden-Lösung verwendet, die auf 1 M  $\text{NaNO}_3$  und 0,01 M Europiumnitratlösung eingestellt war. Die andere Lösung enthielt 1 M  $\text{NaNO}_3$  und 0,001 M Europiumnitratlösung.

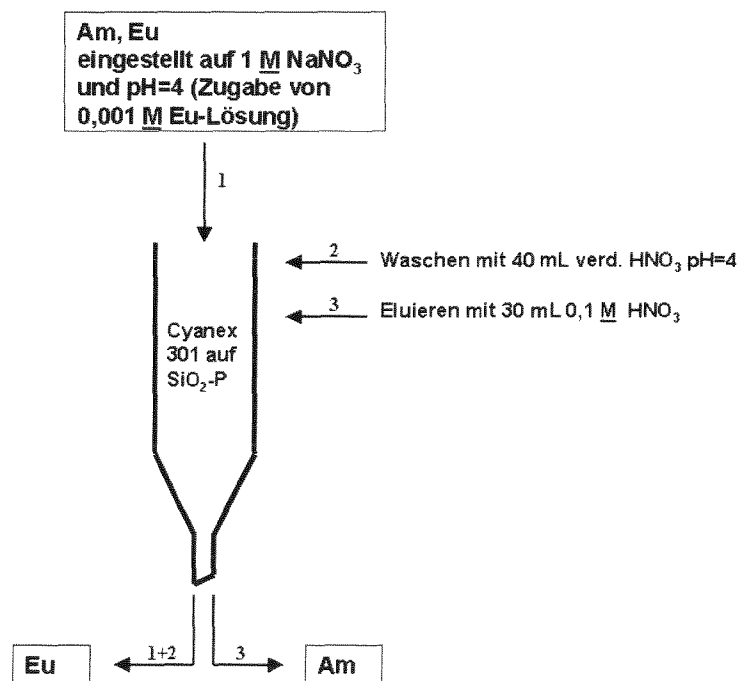
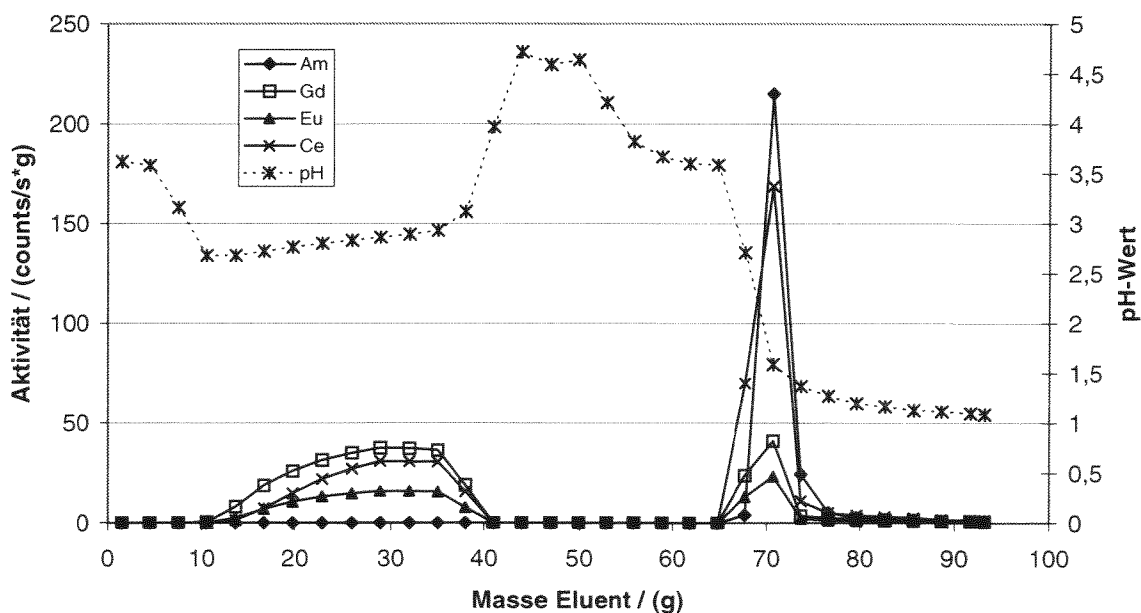
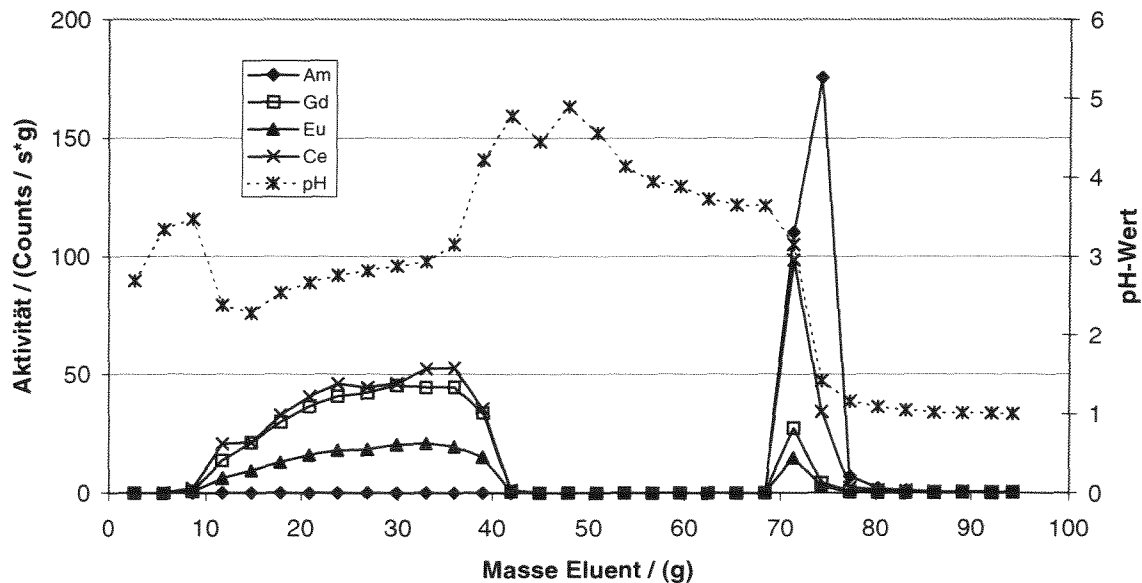


Abb. 51: Actinoiden Lanthanoiden-Trennung auf einem mit Cyanex 301 beladenen  $\text{SiO}_2$ -P Polymerharz

In Abb. 52 sind die Ergebnisse einer Trennung des Americiums von Gadolinium, Europium und Cer dargestellt. Hier wurde ein mit Cyanex 301 und 10 % TBP beladenes  $\text{SiO}_2$ -P-Harz mit einer Nuklidlösung, die 0,001 M Europiumnitrat enthielt, verwendet. Ein solches Extraktionsharz lieferte bei der Ermittlung der Verteilungskoeffizienten die besten Ergebnisse. Erwartungsgemäß fand sich in den ersten Fraktionen bei einem pH-Wert von ca. 3 die Gruppe der Lanthanoiden und das Americium wurde auf der Säule adsorbiert. Nach der Elution der Lanthanoiden von der Säule wurde weiterhin mit verdünnter Salpetersäure pH = 4 gewaschen. Der Gleichgewichts- pH Wert stieg dabei auf ca. 4,5 und in den einzelnen Fraktionen war keinerlei Aktivität nachweisbar. Erst bei der Zugabe von 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , was an dem sinkenden pH-Wert zu erkennen ist, wurde bei einem pH von ca. 1,5 das Americium vollständig von der Säule eluiert. Bei diesem Versuch befanden sich ca. 37 % der Lanthanoidenaktivität in der Americiumfraktion. Dies bedeutet, daß ein Teil der Lanthanoiden ebenfalls auf der Säule extrahiert worden waren. Diese wurden von Verunreinigungen, vor allem von der Monothio-phosphinsäure, extrahiert. Der Zusatz von 0,001 M Europiumnitratlösung reichte hier nicht aus, um diese Verunreinigungen ausreichend zu komplexieren. Im Gegensatz dazu fand man nur ca. 15 % Lanthanoiden in der Americiumfraktion wenn eine 0,01 M Europiumnitratlösung verwendet wurde (siehe Abb. 53). Hier wurden die Verunreinigungen wesentlich besser komplexiert und verbesserten somit die Trennung, die ansonsten einen identischen Verlauf zu der zuvor beschriebenen Trennung aufwies.



**Abb. 52:** Säulentrennung von An(III) und Ln(III) mit Cyanex 301 und 10 % TBP auf  $\text{SiO}_2$ -P (1 M  $\text{NaNO}_3$  / 0,001 M Eu)

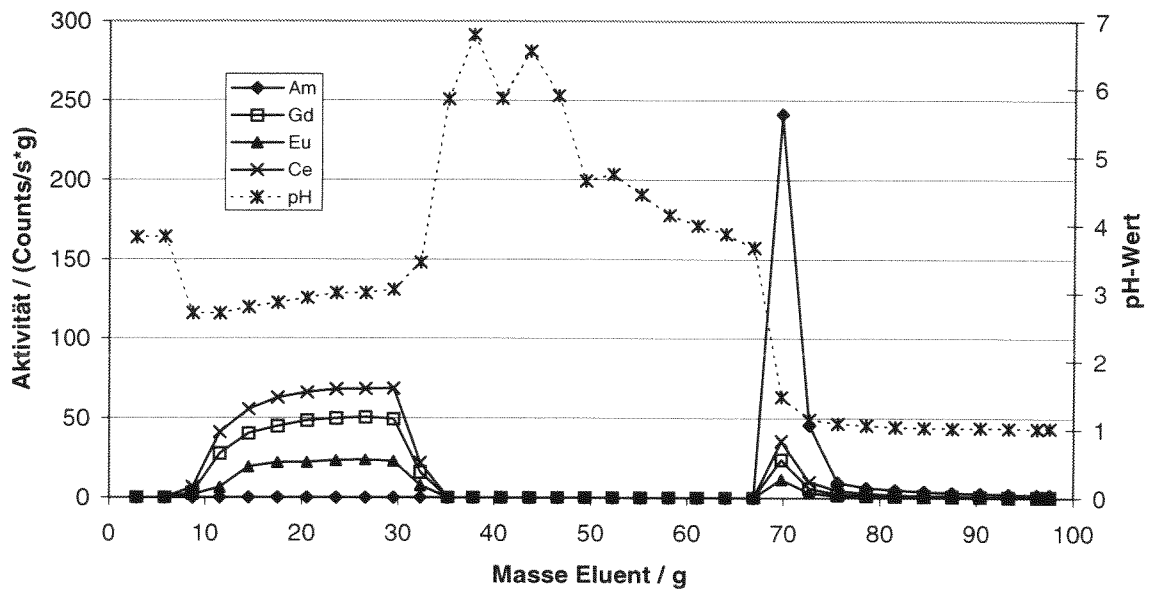


**Abb. 53:** Säulentrennung von An(III) und Ln(III) mit Cyanex 301 und 10 % TBP auf SiO<sub>2</sub>-P (1 M NaNO<sub>3</sub> / 0,01 M Eu)

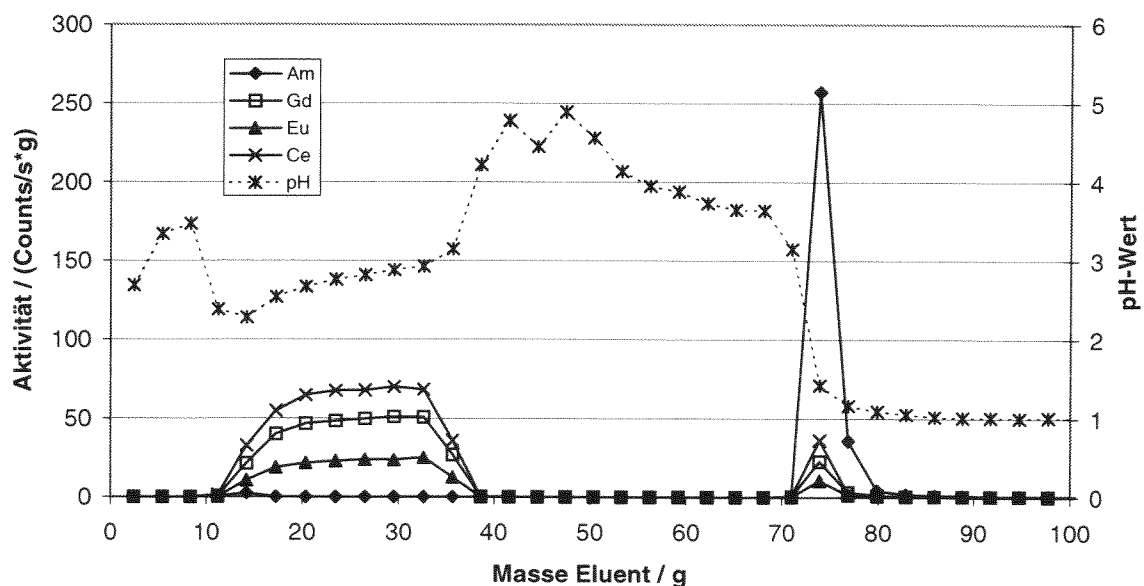
Die nachstehenden Abb. 54 und Abb. 55 zeigen die säulenchromatographischen Trennungen auf einem Extraktionsharz, das nur mit Cyanex 301 beladen war. Auch hier verliefen die Trennungen identisch zu den vorher beschriebenen. Bei der Verwendung einer 0,001 M Europiumnitratlösung fanden sich nur ca. 12 % der Lanthanoidenaktivität in der Americiumfraktion. Setzte man eine 0,01 M Europiumlösung hinzu, reduzierte sich dieser Wert sogar auf 8 %.

Erwartet hatte man, daß die mit TBP beladenen Extraktionsharze bessere Trennergebnisse liefern, da hier die Trennfaktoren, hervorgerufen durch den synergistischen Effekt des TBP's, deutlich besser sein sollten. Daß genau das Gegenteil eingetreten ist, läßt sich damit erklären, daß es erhebliche Schwierigkeiten bei der Durchführung der Versuche des mit TBP beladenen Extraktionsharzes gab. Es gab Probleme das Harz in der Säule dicht zu packen und so mußte häufig mit verdünnter Salpetersäure nachgespült werden. Dabei kam es eventuell wieder zur Oxidation des Cyanex 301 zur Monothiophosphinsäure. Dies konnte man auch deutlich sehen, da sich das Extraktionsharz leicht grünlich färbte. Letztendlich war das verwendete mit TBP beladene Harz auch einige Tage älter als das ohne TBP beladene Harz. Bei dem zuletzt genannten Harz traten die genannten Schwierigkeiten nicht in diesem Maße auf, so daß hier eine wesentlich bessere Trennung erzielt werden konnte. Auch hier war eine leichte grünliche Verfärbung des Harzes zu erkennen, womit die 8 % Lanthanoidenaktivität in der Americiumfraktion zu erklären sind. Bei den jetzt erzielten Ergebnissen könnte man aber auch problem-

los eine zweite Säule hinterher mit der Americiumfraktion beschicken und würde so die restlichen Lanthanoiden abtrennen. Würde man in diesem Fall wiederum 8 % der Lanthanoiden in der Americiumfraktion finden, wären dies 0,6 % der Ausgangskonzentration der Lanthanoiden. Dies bedeutet, daß die Lanthanoiden zu 99,4 % abgetrennt wären, was eine hervorragende Trennung darstellen würde.



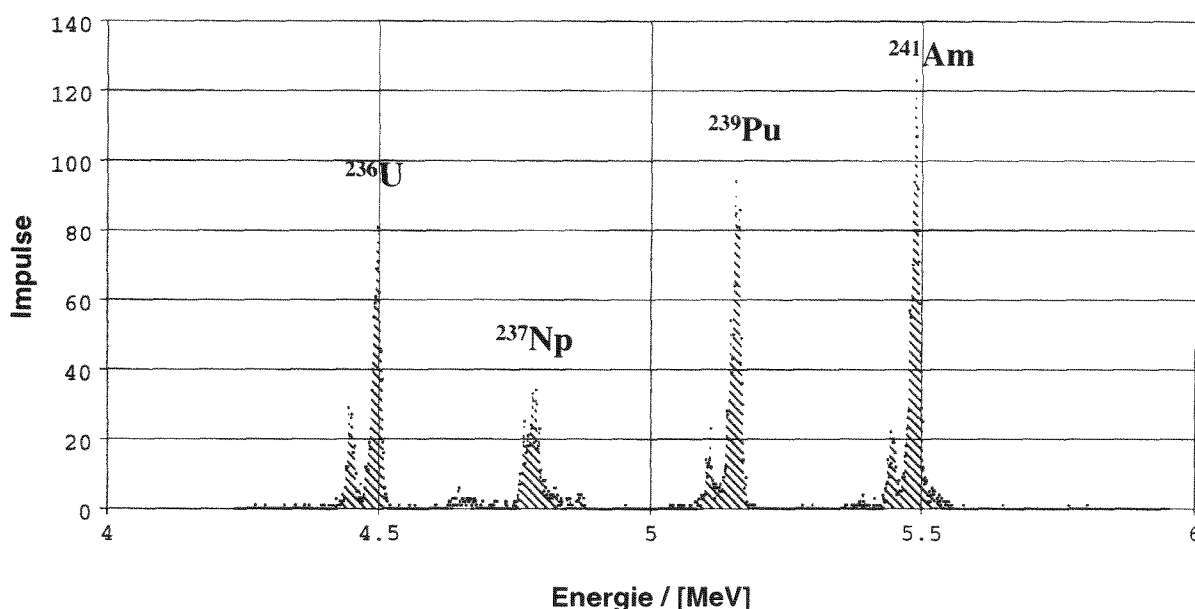
**Abb. 54:** Säulentrennung von An(III) und Ln(III) mit Cyanex 301 auf SiO<sub>2</sub>-P (1 M NaNO<sub>3</sub> / 0,001 M Eu)



**Abb. 55:** Säulentrennung von An(III) und Ln(III) mit Cyanex 301 auf SiO<sub>2</sub>-P (1 M NaNO<sub>3</sub> / 0,01 M Eu)

### D.3 Bewertung der alpha-spektrometrischen Ergebnisse

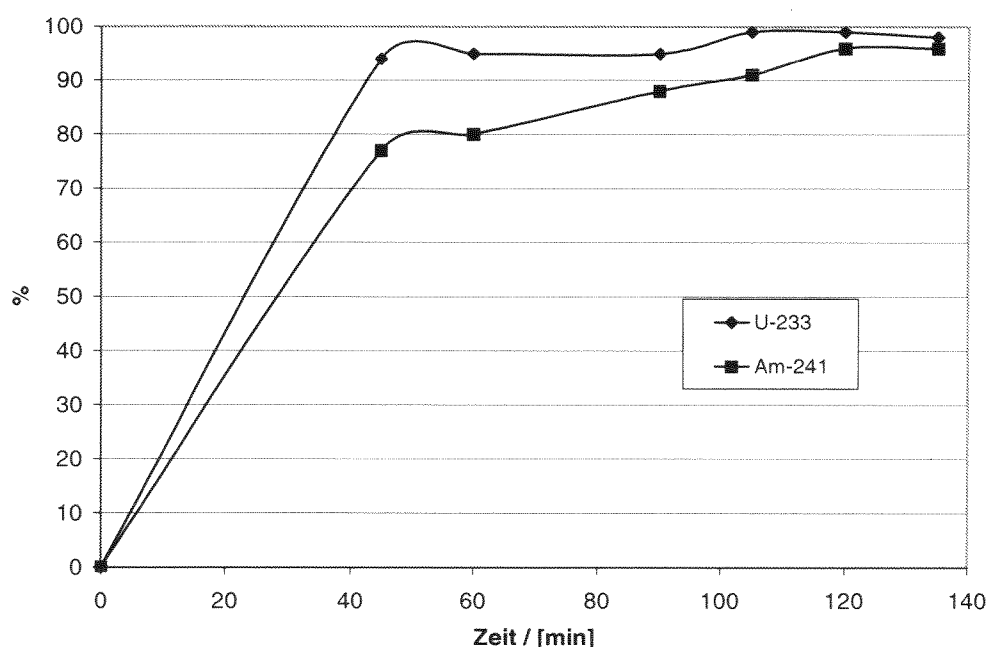
Eine Probe liefert im  $\alpha$ -Spektrometer nur dann ein gut auszuwertendes Spektrum, wenn die Actinoiden in einer möglichst dünnen Schicht auf dem Probenträger aufgebracht sind. Als ideal ist eine monoatomare Schicht zu betrachten. In dieser Arbeit wurden solche Präparate mittels Elektrodeposition hergestellt. Zunächst konnte auf ein bereits bestehendes Verfahren, welches seit ca. 20 Jahren an diesem Institut verwendet wird, die Elektrodeposition mit Ammoniumchlorid, zurückgegriffen werden [99]. Das Verfahren liefert Spektren mit Halbwertsbreiten von 15-25 keV, was deutlich unter den geforderten 40 keV für ein gut auszuwertendes  $\alpha$ -Spektrum liegt (siehe B.2.1). In Abb. 56 ist ein  $\alpha$ -Spektrum eines gemischten Actinoidenstandards dargestellt. Die Halbwertsbreiten für die verschiedenen Peaks betragen durchschnittlich 16 keV. Bei einem Direktpräparat konnten aus Standardlösungen ebenfalls Spektren mit sehr guten Halbwertsbreiten von 30 keV erzielt werden. Sind jedoch Verunreinigungen in der Probe vorhanden steigen diese Halbwertsbreiten auf 60 keV.



**Abb. 56:**  $\alpha$ -Spektrum eines Actinoidenstandards, präpariert mit Elektrodeposition aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Entstehung von Chlorgas, welches mit Wasserstoff explosive Gemische bildet. Solche Versuche müssen auf jeden Fall unter einem Abzug durchgeführt werden. Es konnte die Erfahrung gemacht werden, daß es zu Explosionen des Gasgemisches kam, wenn zum Schluß der Elektrodeposition Ammoniaklösung hinzugegeben wurde. Diese Explosionen konnten sogar die Glaszelle der Elektrodepositionszelle zerstören. Dieser Effekt konnte zum Teil dadurch verhindert werden, daß mit ein wenig Druckluft, die über

der Elektrodepositionszelle geblasen wurde, das explosive Gasgemisch im Abzug verteilt und verdünnt wurde. Ein weiterer Nachteil ist, daß organische Matrix bei diesem Verfahren erheblich stört. Daher wurde ein Elektrodepositionsverfahren mit Ammoniumsulfat angewendet. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß eventuell vorhandene organische Reste in der Probe mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid zerstört werden können. Nach der Entfernung des Wasserstoffperoxids kann die Schwefelsäure mit der Zugabe von Ammoniak zu Ammoniumsulfat reagieren. Der gewünschte pH-Wert von 2,2 wird durch die Zugabe des Indikators eingestellt. Bei diesem Verfahren können kostengünstigere Edelstahlplättchen verwendet werden. Diese würden mit Ammoniumchloridlösung bei einem pH-Wert von 1 korrodieren. Die Elektrodeposition wurde ebenfalls bei 1,2 A durchgeführt. In der nachstehenden Abb. 57 ist deutlich zu sehen, daß eine vollständige Elektrodeposition der Actinoiden nach zwei Stunden erreicht wurde. Diese Elektrodepositionszeit konnte durch die Erhöhung der Stromstärke auf 1,5 A oder 2 A um eine halbe bzw. eine ganze Stunde verkürzt werden. Dabei wurde jedoch die Kathode so heiß, daß ein großer Teil der Lösung verdampfte und während der Elektrodeposition laufend Wasser nachgefüllt werden mußte. Daher wurde es vorgezogen die Elektrodeposition zwei Stunden bei 1,2 A durchzuführen, ohne daß Wasser nachgefüllt werden muß.



**Abb. 57:** Abhängigkeit der Wiederfindungsrate der Actinoiden  $^{233}\text{U}$  und  $^{241}\text{Am}$  von der Elektrodepositionszeit aus einer Ammoniumsulfatlösung

Die  $\alpha$ -Spektren aus Elektrodepositionen mit Ammoniumsulfat waren hinsichtlich ihrer Qualität identisch zu den Spektren mit Ammoniumchlorid. Dies lässt sich deutlich aus den unten abgebildeten Spektren (Abb. 58 und Abb. 59) erkennen, deren Peaks alle eine Halbwertsbreite von 18 keV aufweisen.

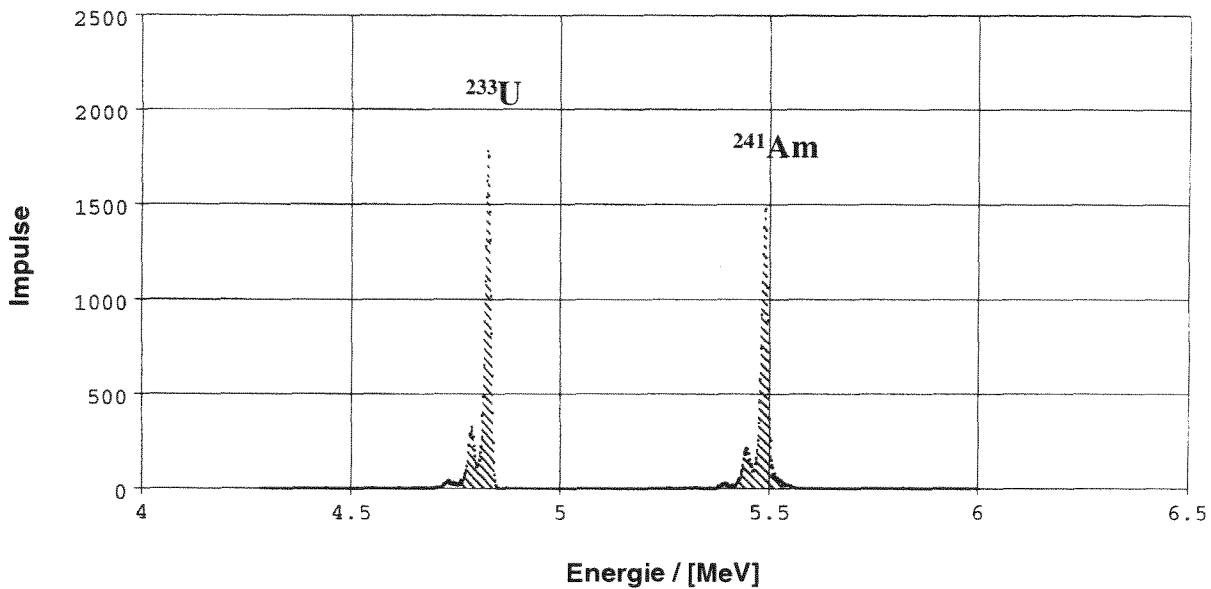


Abb. 58:  $\alpha$ -Spektrum einer Elektrodeposition mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$

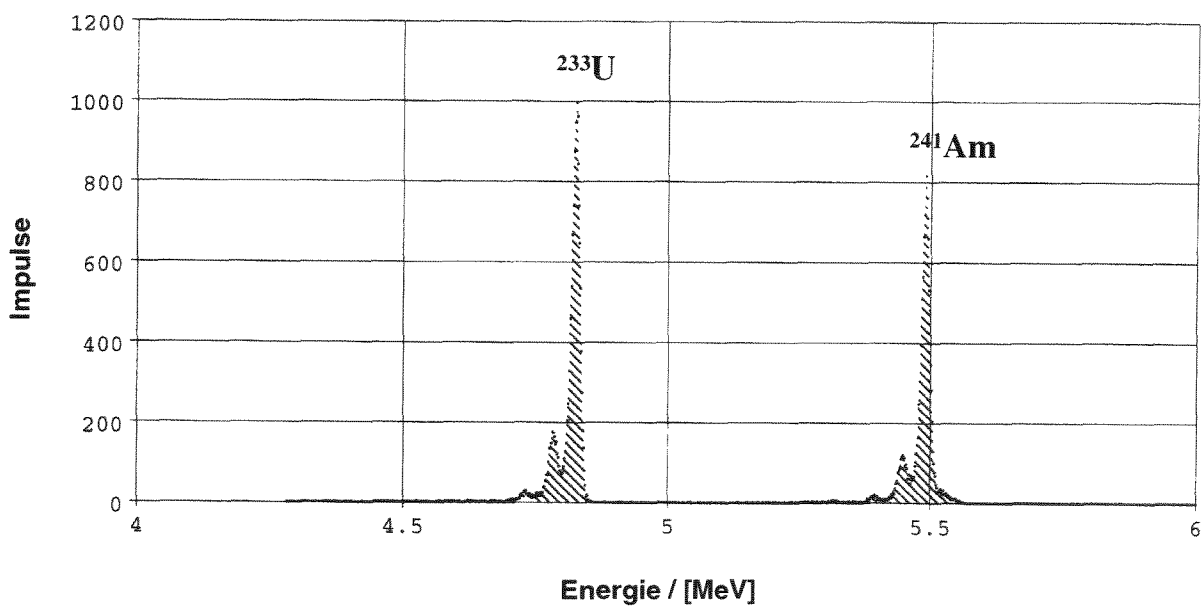


Abb. 59:  $\alpha$ -Spektrum einer Elektrodeposition mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



## E Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle wird das Langzeitrisiko im wesentlichen durch die langlebigen Actinoiden bestimmt. Daher ist deren Menge eine kritische Größe in der Langzeitsicherheitsanalyse für ein Endlager. Eine exakte Angabe des Actinoidengehalts in einem endzulagernden Abfallgebinde ist eine notwendige Voraussetzung für ein verlässliches Abfallmanagement. Die meisten langlebigen Actinoiden sind reine  $\alpha$ -Strahler oder emittieren niederenergetische  $\gamma$ -Strahlen. Diese Strahlungsarten haben in Materie nur eine geringe Reichweite. Daher müssen zur Aktivitätsermittlung zerstörende Prüfverfahren eingesetzt werden, bei denen repräsentative Proben aus den Abfallgebinden entnommen werden.

Zur qualitativen und quantitativen Analyse müssen die Actinoiden zuerst von den Matrixbestandteilen möglichst elementspezifisch abgetrennt werden. Für die Abtrennung der Actinoiden aus festen Abfällen waren bisher vorab aufwendige Aufschlüsse in Salzschmelzen und Bombenrohren oder vorwiegend Auslaugverfahren unter Verwendung von Mineralsäuren notwendig. Beim letztgenannten Verfahren ist stets die Gefahr von fehlerhaften Analysenergebnissen gegeben, da immer ungelöste Probenbestandteile zurückbleiben.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Basis für die Entwicklung zeitsparender Aufschlußmethoden für radioaktive Abfallproben, das seit einigen Jahren in der Umweltanalytik eingesetzte Mikrowellendruckaufschlußverfahren ausgewählt. In diesem Verfahren werden feste Proben unter Zusatz von verschiedenen Säuren in Teflondruckautoklaven aufgeschlossen. Es wurden unterschiedliche Mikrowellenprogramme entwickelt, die Aufschlußzeiten von ca. 1,5 Stunden, inklusive Abkühlzeit, erlauben. Diese Zeit ist bei den klassischen Aufschlußmethoden erheblich länger. Auch gestaltet sich deren Aufarbeitung zum Teil aufwendiger und es fällt ein wesentlich höheres Lösungsmittelvolumen an. Ein weiterer Vorteil ist, daß in dem zur Verfügung stehendem Mikrowellensystem sechs Proben gleichzeitig aufgeschlossen werden konnten, was eine weitere Zeitersparnis bedeutet. Fast alle gängigen radioaktiven Abfallmatrizes, wie Zement, Ionenaustauscherharze, Filterstäube, Schlämme und mineralische Strahlsände konnten mit Hilfe von Mikrowellendruckaufschlüssen in eine Lösung überführt werden. Zur Erstellung dieser neuartigen Aufschlußmethoden waren für jede neue Probenmatrix umfangreiche Vorversuche notwendig. Es zeigten sich jedoch auch die Grenzen bei der Anwendung des Mikrowellenaufschlusses. Radioaktive Schlackeproben konnten selbst bei Mehrfachbehandlung nicht vollständig aufgeschlossen werden. Es verblieb ein Rückstand, der noch ca. 5 % der Gesamtaktivität der Probe enthielt. In der Regel ist dies für die

Abfallqualifizierung ausreichend, wenn die Aktivität des Rückstands zu jedem relevanten Radionuklid addiert wird und die zulässigen Grenzwerte für das Abfallgebinde nicht erreicht werden. Falls es jedoch zu Grenzwertüberschreitungen kommt, ist es in diesen Fällen sinnvoller auf die klassischen Methoden zurückzugreifen.

Die Abtrennung der Actinoiden aus flüssigen Proben erfolgt zur Zeit hauptsächlich durch Fällung oder Flüssig-Flüssig-Extraktion. Diese Methoden sind meistens mit einem hohen Aufwand verbunden und stellen oft eine hohe Dosisbelastung für den Analytiker dar. Eine Alternative zu diesen Methoden ist die Festphasenextraktion, die schon erfolgreich zur Bestimmung von Actinoiden in Umweltproben und Urin eingesetzt wurde. Für die Durchführung der Versuche wurden einerseits kommerziell erhältliche Extraktionsharze, wie Actinide-, TRU-, UTEVA- und TEVA Resin™, der Firma Eichrom, benutzt. Andererseits wurde speziell zur Actinoiden-Lanthanoiden-Trennung ein selbst hergestelltes Extraktionsharz verwendet. Ein Trennungsgang mit Hilfe der „Eichromharze“ wurde an die Abfallmatrizes angepaßt.

Es erwies sich als sinnvoll, bei Proben mit sehr unterschiedlichen Matrixbestandteilen eine vorherige Matrixabtrennung mit Actinide Resin™ durchzuführen. Damit konnten bei den nachfolgenden Trennungen weitgehend alle Probleme, die z.B. bei der korrekten Einstellung der Oxidationsstufen der Radionuklide auftraten, vermieden werden. Ein weiterer Vorteil dieses ersten Trennschrittes mit Actinide Resin™ war, daß durch die  $\alpha$ -Analytik der Actinoidenfraction eine grobe Qualifizierung der Probe möglich war. Daraus konnten erste Schlüsse gezogen werden, welche zusätzlichen Trennschritte vorgenommen werden mußten. Eine quantitative Auswertung war mit dieser Methode nicht möglich. Zusammen mit den Actinoiden wurde von der Actinide Resin™ Säule auch das Extraktionsmittel DIPEX eluiert. Der DIPEX-Actinoiden-Komplex mußte zur weiteren Trennung oxidativ zerstört werden. Dazu wurde ein neues Verfahren mit Hilfe eines Mikrowellendruckaufschlusses entwickelt. Dieses sehr schnelle Verfahren ermöglicht im Vergleich zur nur schwierig beherrschbaren katalytischen Oxidation mit Natriumvanadat eine zügige Weiterverarbeitung der Probe.

In den nachfolgenden Trennungen mit den anderen „Eichromsäulen“ konnten alle Actinoiden nach der erforderlichen Einstellung der Oxidationsstufen in einzelne reine Fraktionen getrennt werden. Lediglich Americium mußte noch von den Lanthanoiden abgetrennt werden, um das Dosisrisiko zu verringern. Diese Trennung ist aber auch noch im Zusammenhang mit der Transmutation in kurzlebige oder stabile Radionuklide, einer möglichen zukünftigen Strategie zur Vereinfachung der Entsorgung ohne langlebige Actinoiden, zu sehen. Eine Voraussetzung

hierfür ist die saubere Abtrennung von den Lanthanoiden, die aufgrund ihres großen Neutroneneinfangsquerschnittes eine Transmutation unmöglich machen. Zur Abtrennung der Lanthanoiden wurde ein mit Cyanex 301 imprägniertes  $\text{SiO}_2$ -Polymerharz eingesetzt. Dazu mußte das kommerziell erhältliche Cyanex 301, das noch 15 % Verunreinigungen enthält, zunächst gereinigt und das Polymerharz damit imprägniert werden. Cyanex 301 wurde bereits erfolgreich in einem Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren zur Actinoiden Lanthanoiden-Trennung eingesetzt. Mit zwei hintereinander geschalteten Säulen konnten 99,4 % der Lanthanoiden abgetrennt werden. Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten für dieses Extraktionsharz ergaben Trennfaktoren für  $D_{\text{Am}}/D_{\text{Eu}}$  von 260 bei pH 4. In vorangegangenen Arbeiten konnte bei diesen Bedingungen keine Trennung beobachtet werden, da noch zuviel Monothiophosphinsäure als Verunreinigung vorhanden war, die sowohl Actinoiden als auch Lanthanoiden extrahiert [96]. Durch die Zugabe von Makromengen inaktivem Europium konnte die Trennung noch weiter verbessert werden, da dieses die Verunreinigung komplexiert. Auf diese Weise wurden Trennfaktoren von 650 erreicht. Wurde TBP als Synergist hinzugegeben, ließ sich dieser Trennfaktor auf 450 bzw. auf 760 mit Zusatz von inaktivem Europium weiter steigern.

Alle Trennschritte sind einzeln durchführbar, so daß je nach Anforderung der Probe mehrere Schritte ausgelassen werden können. Ist wie bei Zementproben die genaue Matrixzusammensetzung bekannt, kann auf den Reinigungsschritt mit der Actinide Resin<sup>TM</sup> verzichtet werden. Es ist in diesem Fall ausreichend, die Zugabe von Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln zur Probe entsprechend anzupassen. Müssen nur bestimmte Radionuklide, wie Uran und Thorium, analysiert werden, kann auch dafür nur eine UTEVA Resin<sup>TM</sup> Säule verwendet werden.

Ein solcher mit Hilfe der Festphasenextraktion durchgeführter Trennungsgang birgt erhebliche Vorteile gegenüber der klassischen Methode der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Es werden wesentlich geringere Mengen an Abfallösungen produziert, da auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln gänzlich verzichtet werden kann. Somit entfällt auch eine Reextraktion der Actinoiden aus der organischen Phase und die einzelnen Radionuklide können direkt aus den Säuleneluat elektrodeponiert werden. Dieser Schritt stellt eine deutliche Zeitersparnis dar. Der hier vorgestellte Trennungsgang ist komplett automatisierbar, so daß der Kontakt zur radioaktiven Probe und damit die Dosisbelastung für das Personal möglichst gering gehalten wird. Eine solche Automatisierung konnte während dieser Arbeit mit Hilfe eines Laborroboters weitgehend realisiert werden. Einzelne Trennschritte wurden bereits in die Laborroutine übernommen. Die verwendete Edelstahlkanüle korrodierte jedoch bei Elution

mit konz. Salzsäure, was die Oxidationsstufen der Radionuklide beeinflusste und somit die Trennung von Neptunium und Plutonium störte. Mit einer Kanüle aus einem korrosionsbeständigerem Material ließe sich der Trennungsgang komplett automatisiert durchführen. Zur Zeit ist eine solche Kanüle jedoch nicht kommerziell erhältlich.

Die abschließende Bestimmung der Actinoiden wurde mit Hilfe der  $\alpha$ -Spektrometrie durchgeführt. Zur Herstellung von Proben mit möglichst dünner Schichtdicke, erwies sich die Elektrodeposition als am besten geeignet. Mit Ammoniumchlorid als Elektrolytlösung lassen sich die Actinoiden in 45 Minuten bei einer Stromstärke von 1,2 A quantitativ abscheiden. Aus einer Ammoniumsulfatlösung dauert dieser Prozeß bei gleicher Stromstärke 120 Minuten. In beiden Verfahren wurden Präparate hergestellt, deren Halbwertsbreiten im  $\alpha$ -Spektrum 18 keV betragen. Der Vorteil des zweiten Verfahren ist, daß vorher mit Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxid eventuell vorhandene organische Verunreinigungen zerstört werden können.

Die Kombination der hier vorgestellten Methoden und Verfahren, wie modifizierter Mikrowellendruckaufschluß automatisierbare Extraktionschromatographie und Elektrodeposition mit nachfolgender  $\alpha$ -Spektrometrie ermöglichen eine schnelle und zuverlässige Charakterisierung der Actinoiden in festen und flüssigen radioaktiven Abfallproben. Der anfallende sekundäre Abfall kann bei Anwendung dieser Verfahren und Methoden deutlich reduziert werden.

## F Literatur

- [1] Choppin, G.R. & Nash, K.L.  
Actinide Separation Science, *Radiochim.Acta* **70/71**, 225-236 (1995).
- [2] Nash, K.L. & Choppin, G.R.  
Separations Chemistry For Actinide Elements: Recent Developments and Historical Perspective, *Sep.Sci.Technol.* **32**, 255-274 (1997).
- [3] Choppin, G.R. & Rydberg, J. in  
*Nuclear Chemistry* 22-33 (Pergammon Press, Oxford, England, 1980).
- [4] Chitnis, R.R., Wattal, P.K., Ramanujam, A., Dharmi, P.S., Gopalakrishnan, V.,  
Mathur, J.N. & Murali, M.S.  
Separation and Recovery of Uranium, Neptunium and Plutonium from High Level  
Waste Using Tributyl Phosphate: Countercurrent Studies with Simulated Waste  
Solution,  
*Sep.Sci.Technol.* **33**, 1877-1887 (1998).
- [5] Comor, J.J., Tolic, A.S., Kopecni, M.M. & Petkovic, D.M.  
Modeling of the Simultaneous Extraction of Nitric Acid and Uranyl Nitrate with  
Tri-n-butyl Phosphate. Application to Extraction Operation,  
*Sep.Sci.Technol.* **34**, 115-122 (1999).
- [6] Horwitz, E.P., Kalina, D.G., Diamond, H. & Vandegrift, G.F.  
The TRUEX Process - A Process for the Extraction of the Transuranic Elements From  
Nitric Acid Wastes Utilizing Modified PUREX Solvent,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **3**, 75-109 (1985).
- [7] Schulz, W.W. & Horwitz, E.P.  
The TRUEX Process and the Managment of Liquid TRU Waste,  
*Sep.Sci.Technol.* **23**, 1191-1210 (1988).
- [8] Mathur, J.N., Murali, M.S., Ruikar, P.B., Nagar, M.S., Sipahimalani, A.T., Bauri,  
A.K. & Banerji, A.  
Degradation, Cleanup, and Reusability of Octylphenyl-N,N'-diisobutylcarbamoyl-  
methyl Phosphine Oxide (CMPO) during Partioning of Minor Actinides from High  
Level Waste (HLW) Solutions,  
*Sep.Sci.Technol.* **33**, 2179-2196 (1998).
- [9] Horwitz, E.P., Diamond, H. & Martin, K.A.  
The Extraction of Selected Actinides in the (III) (IV) and (VI) Oxidation States from  
Hydrochloric Acid by Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmehylphophine oxide  
(CMPO): The TRUEX-Chloride Process,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **5**, 447-470 (1987).

- [10] Chiarizia, R. & Horwitz, E.P.  
Diluent Effects in the Extraction of Am(III) from Nitric Acid Solutions by Selected Carbamoyl-Phosphoryl Extractants and Related Monofunctional Compounds,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **10**, 101-118 (1992).
- [11] Diamond, H., Thiagarajan, P. & Horwitz, E.P.  
Small Angle Neutron Scattering Studies of Praesodymium-CMPO Polymerization,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **8**, 503-513 (1990).
- [12] Gatrone, R.C., Kaplan, L. & Horwitz, E.P.  
The Synthesis and Purification of the Carbamoylmethylphosphine Oxides,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **5**, 1075-1116 (1987).
- [13] Gatrone, R.C., Horwitz, E.P., Rickert, P.G. & Diamond, H.  
The Synthesis and Properties of Some New Carbamoyl(Alkyl)Phosphine Oxides,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **7**, 793-811 (1989).
- [14] Horwitz, E.P., Martin, K.A., Diamond, H. & Kaplan, L.  
Extraction of Am from Nitric Acid by Carbamoyl-Phosphoryl Extractants: The Influence of Substituents on the Selectivity of Am over Fe and Selected Fission Products,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **4**, 449-494 (1986).
- [15] Kalina, D.G. & Horwitz, E.P.  
Variations in the Solvent Extraction Behavior of Bifunctional Phosphorous-Based Compounds Modified with TBP,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **3**, 235-250 (1986).
- [16] Mathur, J.N., Murali, M.S., Iyer, R.H., Ramanujam, A., Dharmi, P.S., Gopalakrishnan, V., Rao, M.K., Badheka, L.P. & Banerji, A.  
Extraction Chromatographic Separation of Minor Actinides From Purex High-Level Wastes Using CMPO,  
*Nucl.Technol.* **109**, 216-225 (1995).
- [17] Madic, C.  
Actinide Partitioning from High-Level Liquid Waste Using the DIAMEX Process,  
(Proceedings of The Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '94):(1994),)
- [18] Cuillerdier, C., Musikas, C., Hoel, P., Nigond, L. & Vitart, X.  
Malonamides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions,  
*Sep.Sci.Technol.* **26**, 1229-1244 (1991).
- [19] Zhu, Y., Song, C. & Jiao, R.  
Partitioning Studies in China and the Separation of Americium and Fission Product Rare Earths with Dialkylphosphonic Acid and its Thio-Substituted Derivates,  
xxx571-576 (1995).

- [20] Song, C., Xu, J. & Zhu, Y.  
*J.Nucl.Radiochem.* **14**, (1992).
- [21] Weaver, B. & Kappelmann, F.A.  
TALSPEAK: A new Method of separating Americium and Curium from the Lanthanides by Extraction from an aqueous Solution of an Aminopolyacetic Acid Complex with a Monoacidic Organophosphate or Phosphonate,(1964), ORNL-3559,
- [22] Persson, G.E., Svantesson, S., Wingefors, S. & Liljenzin, J.O.  
Hot Test of a TALSPEAK Procedure for Separation of Actinides and Lanthanides Using Recirculating DTPA-Lactic Acid Solution,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **2**, 89(1984).
- [23] Bourges, J., Madic, C. & Koehly, G. in  
*Actinide Separations* 33-50 (American Chemical Society, 1980).
- [24] Nash, K.L.  
A Review of the Basic Chemistry and Recent Developments in Trivalent f-Element Separations,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **11**, 729-768 (1993).
- [25] Riedel, E.  
*Anorganische Chemie* (de Gruyter, Berlin; New York, 1990).
- [26] Musikas, C.  
Actinide-Lanthanide Group Separation Using Sulfur and Nitrogen Donor Extractants, Actinide-Lanthanide-Separation (Conference Proceeding): Choppin,G.R.; Navratil,J.D.; Schulz,W.W.; World Scientific Publishing, 19-30 (1985),)
- [27] Smith, B.F., Jarvinen, G.D., Jones, M.M. & Hay, P.J.  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **7**, 749(1989).
- [28] Ensor, D.D., Jarvinen, G.D. & Smith, B.F.  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **6**, 439(1988).
- [29] Hannink, N.J., Hoffman, D.C. & Smith, B.F.  
Extraction Studies of Selected Actinide Ions From Aqueous Solutions With 4-Benzoyl-2,4-Dihydro-5-Methyl-2-Phenyl-3H-Pyrazol-3-Thione And Tri-n-Octylphosphine Oxide,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **10**, 431-438 (1992).
- [30] Dukov, I.L. & Jordanov, V.M.  
Synergism and Separation Factors in Lanthanide Extraction with Mixtures of Chelating Extractant and Amine Salts in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  
*Sep.Sci.Technol.* **32**, 2561-2568 (1997).

- [31] Kolarik, Z. & Müllich, U.  
Extraction of Am(III) and Eu(III) by 2-Substituted Benzimidazoles,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **15**, 361-379 (1997).
- [32] Kolarik, Z., Müllich, U. & Gassner, F.  
Selective Extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-Ditriazolyl- and 2,6-Ditriazinylpyridines,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **17**, 23-32 (1999).
- [33] Rais, J. & Tachimori, S.  
Extraction Separation of Tervalent Americium and Lanthanides in the Presence of Some Soft and Hard Donors and Dicarbollide,  
*Sep.Sci.Technol.* **29**, 1347-1365 (1994).
- [34] Spjuth, L., Liljenzin, J.O., Skalberg, M., Hudson, M.J., Chan, G.Y.S., Drew, M.G.B., Feavriour, M., Iveson, P.B. & Madic, C.  
Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solution by Malonamides,  
*Radiochim.Acta* **78**, 39-46 (1997).
- [35] Zhu, Y.  
The Separation of Americium from Light Lanthanides by Cyanex 301 Extraction,  
*Radiochim.Acta* **68**, 95-98 (1995).
- [36] Zhu, Y., Chen, J. & Jiao, R.  
Extraction of Am(III) and Eu(III) from Nitrate Solution with Purified Cyanex 301,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **14**, 61-68 (1996).
- [37] Chen, J., Zhu, Y. & Jiao, R.  
The Separation of Am from Lanthanides by Purified Cyanex 301 Extraction,  
*Sep.Sci.Technol.* **31**, 2723-2731 (1996).
- [38] Chen, J., Jiao, R. & Zhu, Y.  
A Cross-flow Hot Test for Separating Am from Fission Product Lanthanides by Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic Acid Extraction,  
*Radiochim.Acta* **76**, 130(1997).
- [39] Modolo, G. & Odoj, R.  
Influence of the purity and irradiation stability of Cyanex 301 on the separation of tri-valent actinides from lanthanides by solvent extraction,  
*J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles* **228**, 83-88 (1998).
- [40] Modolo, G. & Odoj, R.  
Synergistic Selective Extraction of Actinides(III) over Lanthanides from Nitric Acid Using New Aromatic Diorganyldithiophosphinic Acids and Neutral Organophosphorus Compounds,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **17**, 33-53 (1999).

- [41] Modolo, G. & Odoj, R.  
The separation of trivalent actinides from lanthanides by dithiophosphinic acids from  $\text{HNO}_3$  acid medium,  
*Journal of Alloys and Compounds* **271-273**, 248-251 (1998).
- [42] Muraviev, D.  
Surface Impregnated Sulfonate Ion Exchangers: Preparation, Properties and Application,  
*Solvent Extr. Ion Exch.* **16**, 381-457 (1998).
- [43] Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., Diamond, H., Maxwell, I.S.L. & Nelson, M.R.  
Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions,  
*Anal. Chim. Acta* **310**, 63-78 (1995).
- [44] Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Nelson, D.M., LaRosa, J.J. & Fairman, W.D.  
Concentration and separation of actinides from urine using a supported bifunctional organophosphorous extractant,  
*Anal. Chim. Acta* **238**, 263-271 (1990).
- [45] Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M.L., Diamond, H. & Nelson, D.M.  
Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography,  
*Anal. Chim. Acta* **281**, 361-372 (1993).
- [46] Kaye, J.H., Strebin, R.S. & Orr, R.D.  
Rapid, Quantitative Analysis of Americium, Curium and Plutonium Isotopes in Hanford Samples Using Extraction Chromatography and Precipitation Plating,  
*J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **194**, 191-196 (1995).
- [47] Smith, L.L., Crain, J.S., Yaeger, J.S., Horwitz, E.P., Diamond, H. & Chiarizia, R.  
Improved separation method for determining actinides in soil samples,  
*J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **194 No.1**, 151-156 (1995).
- [48] Eichrom Industries.  
TRU Resin, *Eichrom Ideas* **4**, (1997).
- [49] Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., Diamond, H., Essling, A.M. & Graczyk, D.  
Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography,  
*Anal. Chim. Acta* **266**, 25-37 (1992).
- [50] Adriaens, A.G., Fassett, J.D., Kelly, W.R., Simons, D.S. & Adams, F.C.  
Determination of Uranium and Thorium Concentrations in Soils: Comparison of Isotope Dilution -Secondary Ion Mass Spectrometry and Isotope Dilution – Thermal Ionization Mass Spectrometry,  
*Anal. Chem.* **64**, 2945-2950 (1992).

- [51] Maxwell, I.S.L.  
Rapid Actinide -Separation Methods,  
*Radioact.Radiochem.* **8**, 36-44 (1998).
- [52] Eichrom Industries.  
UTEVA Resin, *Eichrom Ideas* **4**, (1997).
- [53] Bunzl, K. & Kracke, W.  
Efficient Radiochemical Separation for the Determination of Plutonium in  
Environmental Samples, Using a Supported, Highly Specific Extactant,  
*J.Radioanal.Nucl.Chem.,Letters* **186**, 401-413 (1994).
- [54] Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Diamond, H., Gatrone, R.C., Alexandratos, S.D.,  
Trochimczuk, A.Q. & Crick, D.W.  
Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion-Exchange Resin. Part 1: Acid  
Dependencies of Actinide Ions,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **11**, 943-966 (1993).
- [55] Chiarizia, R., Horwitz, E.P., Gatrone, R.C., Alexandratos, S.D., Trochimczuk, A.Q. &  
Crick, D.W.  
Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion-Exchange Resin. Part 2: Acid  
Dependencies of Transition and Post-Transition Metal Ions,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **11**, 967-985 (1993).
- [56] Nash, K.L., Rickert, P.G., Muntean, J.V. & Alexandratos, S.D.  
Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion-Exchange Resin. Part 3: Protonation  
Constants Via Potentiometric Titration and Solid State <sup>31</sup>P NMR Spectroscopy,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **12**, 193(1994).
- [57] Chiarizia, R., Horwitz, E.P. & Alexandratos, S.D.  
Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion-Exchange Resin. Part 4: Kinetics,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **12** , 211-237 (1994).
- [58] Horwitz, E.P., Chiarizia, R. & Alexandratos, S.D.  
Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion-Exchange Resin. Part 5: The Effect of  
Solution Matrix on Actinides,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **12**, 831-845 (1994).
- [59] Chiarizia, R. & Horwitz, E.P.  
Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion-Exchange Resin. Part 6: Calculations on  
the Effect of Complexing Anions on Actinides,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **12**, 847-871 (1994).
- [60] Chiarizia, R., Ferraro, J.R., D'Arcy, K.A. & Horwitz, E.P.  
Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion-Exchange Resin. Part 7: Alkaline Earth  
Cations,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **13**, 1063-1082 (1995).

- [61] Chiarizia, R., D'Arcy, K.A. & Horwitz, E.P.  
Uptake of Metal Ions by A New Chelating Ion Exchange Resin. Part 8: Simultaneous Uptake of Cationic and Anionic Species,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **14**, 519-542 (1996).
- [62] Chiarizia, R., Horwitz, E.P. & D'Arcy, K.A.  
Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion Exchange Resin. Part 9: Silica Grafted Diphosphonic Acid,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **14**, 1077-1100 (1996).
- [63] Alexandratos, S.D., Shelley, C.A., Horwitz, E.P. & Chiarizia, R.  
A Mechanism for Enhancing Ionic Accessibility into Selective Ion Exchange Resins,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **16**, 951-966 (1998).
- [64] Chiarizia, R., Horwitz, E.P., Alexandratos, S.D. & Gula, M.J.  
DIPHONIX Resin: A Review of its Properties and Applications,  
*Sep.Sci.Technol.* **32**, 1-35 (1997).
- [65] Hines, J.J., Diamond, H., Young, J.E., Mulac, W., Chiarizia, R. & Horwitz, E.P.  
Decontamination of Waste Solution From Davies-Gray Analyses in a Pilot-Facility For Process Development,  
*Sep.Sci.Technol.* **30**, 1373-1384 (1995).
- [66] Horwitz, E.P., Chiarizia, R. & Dietz, M.L.  
DIPEX: A new extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of actinides from aqueous solution,  
*Reactive & Functional Polymers* **33**, 25-36 (1997).
- [67] Chiarizia, R., Horwitz, E.P., Rickert, P.G. & Herlinger, A.W.  
Metal Extraction by Alkyl Substituted Diphosphonic Acids. Part 1. P,P'-Di(2-Ethylhexyl)Methanediphosphonic Acid,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **14**, 773-792 (1996).
- [68] Herlinger, A.W., Chiarizia, R., Ferraro, J.R., Rickert, P.G. & Horwitz, E.P.  
Metal Extraction by Alkyl Substituted Diphosphonic Acids. Part 2. P,P'-Di(2-Ethylhexyl)Ethanediphosphonic Acid Aggregation and IR Study,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **15**, 401-416 (1997).
- [69] Chiarizia, R., Herlinger, A.W. & Horwitz, E.P.  
Metal Extraction by Alkyl Substituted Diphosphonic Acids. Part 3. P,P'-Di(2-Ethylhexyl)Ethanediphosphonic Acid Solvent Extraction Study,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **15**, 417-431 (1997).
- [70] Chiarizia, R., Herlinger, A.W., Cheng, Y.D., Ferraro, J.R., Rickert, P.G. & Horwitz, E.P.  
Metal Extraction by Alkyl Substituted Diphosphonic Acids. Part 4. P,P'-Di(2-ethylhexyl)butanediphosphonic Acid,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **16**, 505-526 (1998).

- [71] Chiarizia, R., Urban, V., Thiyagarajan, P. & Herlinger, A.W.  
Aggregation of P,P'-Di(2-Ethylhexyl)methanediphosphonic Acid and its Fe(III) Complexes,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **16**, 1257-1278 (1998).
- [72] Chiarizia, R., Urban, V., Thiyagarajan, P. & Herlinger, A.W.  
Aggregation of Complexes Formed in the Extraction of Selected Metal Cations by P,P'-Di(2-Ethylhexyl) Methanediphosphonic Acid,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **17**, 113-132 (1999).
- [73] Herlinger, A.W., Ferraro, J.R., Chiarizia, R. & Horwitz, E.P.  
An investigation of P,P'-di(2-ethylhexyl)methanediphosphonic acid and some of its metal complexes,  
*Polyhedron* **16**, 1843-1854 (1997).
- [74] Herlinger, A.W., Ferraro, J.R., Garcia, J.A. & Chiarizia, R.  
A far-infrared study and investigation of the difference between the asymmetric and symmetric POO<sup>-</sup> stretching frequencies in metal diphosphonate complexes,  
*Polyhedron* **17**, 1471-1475 (1998).
- [75] Burnett, W.C., Corbett, D.R., Schultz, M., Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M.L., Thakkar, A. & Fern, M.  
Preconcentration of Actinide Elements from Soils and Large Volume Water Samples Using Extraction Chromatography,  
*J.Radioanal.Nucl.Chem., Articles in press*, (1997).
- [76] Fachinger, J. & Zschunke, S.  
Versuche zur Anreicherung und Trennung von Aktiniden mittels Festphasenextraktion,(1995), KFA-ISR-IB-543/95.
- [77] Miller, H.W. & Brouns, R.J.  
Quantitative Electrodeposition of Plutonium,  
*Anal.Chem.* **24**, 536-538 (1952).
- [78] Mitchell, R.F.  
Electrodeposition of Actinide Elements at Tracer Concentrations,  
*Anal.Chem.* **32**, 326-328 (1960).
- [79] Morgan, J.W.  
Electrodeposition of Thorium, Uranium and Neptunium from Ammonium Sulphate Solutions,  
*Radiochim.Acta* **15**, 190-193 (1971).
- [80] Irlweck, K.  
Effects of Fe(III) Ions on the Electrodeposition of Trace Amounts of Plutonium and Americium,  
*J.Radioanal.Nucl.Chem.,Letters* **214**, 429-437 (1996).

- [81] Talvitie, N.A.  
Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination,  
*Anal.Chem.* **44**, 280-283 (1972).
- [82] Puphal, K.W. & Olsen, D.R.  
Electrodeposition of Alpha Emitting Nuclides from a Mixed Oxalate-Chloride  
Electrolyte,  
*Anal.Chem.* **44**, 284-289 (1972).
- [83] Puphal, K.W., Filer, T.D. & McNabb, G.J.  
Electrodeposition of Actinides in a Mixed Oxalate-Chloride Electrolyte,  
*Anal.Chem.* **56**, 113-116 (1984).
- [84] Sill, C.W.  
Determination of Gross Alpha, Plutonium, Neptunium, and/or Uranium by Gross  
Alpha Counting on Barium Sulfate,  
*Anal.Chem.* **52**, 1452-1459 (1980).
- [85] Sill, C.W. & Williams, R.L.  
Preparation of Actinides for  $\alpha$  Spectrometry without Electrodeposition,  
*Anal.Chem.* **53**, 412-415 (1981).
- [86] Hindman, F.D.  
Neodymium Fluoride Mounting for  $\alpha$  Spectrometric Determination of Uranium, Plu-  
tonium, and Americium,  
*Anal.Chem.* **55**, 2460-2461 (1983).
- [87] Hindman, F.D.  
Actinide Separation for  $\alpha$  Spectrometry Using Neodymium Fluoride Coprecipitation,  
*Anal.Chem.* **58**, 1238-1241 (1986).
- [88] Wei, Y.-Z., Kumagi, M., Takashima, Y., Yokai, H., Hoshikawa, T., and Kawamura, F.  
Conference Proceedings of RECOD-98, Nice Acropolis:701-708 (1998),)
- [89] Horwitz, E.P., Dietz, M.L. & Fisher, D.E.  
Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and  
Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether,  
*Anal.Chem.* **63**, 522-525 (1991).
- [90] Rovira, M., Cortina, J.L., Arnaldos, J. & Sastre, A.M.  
Recovery and Separation of Platinum Group Metals Using Impregnated Resins  
Containing Alamine 336,  
*Solvent Extr.Ion Exch.* **16**, 1279-1302 (1998).
- [91] Kingston, H.M.  
Sample Prep Web, <http://www.sampleprep.duq.edu/sampleprep/index.html>(1995).

- [92] Vanderlinden, F., Vandavelde, L., Gysemans, M., Cali, V., Dale, C., Fachinger, J., Zschunke, S., Rodriguez, M. & Gascon, J.L.  
Qualification of radioanalytical routines for the determination of alpha-emitting nuclides in conditioned radioactive waste, European Commission, (1999), FI4W-CT96-0034.
- [93] Vanderlinden, F. persönliche Mitteilung (1998).
- [94] Zschunke, S. and Fachinger, J.  
Separation of Actinides of Dissolved Radioactive Waste, Radioactive Waste Products (Conference Proceeding): Odoj, R., Brennecke, P., Kühn, K. (23.06.-26.06.97), 337-340 (1997).
- [95] Zhu, Y. & Jiao, R.  
The Extraction of Americium and Light Lanthanides by HDEHDTP and Cyanex 302, *Radiochim. Acta* **69**, 191-193 (1995).
- [96] Modolo, G. persönliche Mitteilung (1999).
- [97] Madic, C., Hudson, M.J., Liljenzin, J.O., Glatz, J.P., Nannicini, R., Facchini, A., Kolarik, Z. & Odoj, R.  
New partitioning techniques for minor actinides, European Commission, (1998), FI41-CT-96-0010, Nuclear Science and Technology.
- [98] Weaver, B. in  
*Ion Exchange and Solvent Extraction Volume 6* (eds Marinsky, J.A. & Marcus, Y.) 189-277 (Marcel Dekker, New York, 1974).
- [99] Wenzel, U. & Herz, D.  
Alpha-Spectrometry in Nuclear Fuel Analysis, *J. Radioanal. Chem.* **21**, 473-483 (1974).

## G Anhang

### G.1 Mikrowellenprogramme

Programm 1: Aufschluß von Schlacken, sehr langes und intensives Programm mit Druck- und Temperatursensor

| Zeit<br>[min] | Leistung<br>[Watt] | Druck<br>[bar] | T <sub>1</sub> (Innentemp.)<br>[°C] | T <sub>2</sub> (Außentemp.)<br>[°C] |
|---------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 5             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 1             | 0                  | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 10            | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 30            | 500                | 50             | 260                                 | 130                                 |
| 10            | 750                | 50             | 260                                 | 130                                 |
| 20            | 500                | 50             | 260                                 | 130                                 |
| 20            | 400                | 50             | 260                                 | 0                                   |
| 24            | vent               | 0              | 0                                   | 0                                   |

Programm 3: Aufschluß von Schlacken, mit Druck- und Temperatursensor

| Zeit<br>[min] | Leistung<br>[Watt] | Druck<br>[bar] | T <sub>1</sub> (Innentemp.)<br>[°C] | T <sub>2</sub> (Außentemp.)<br>[°C] |
|---------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 3             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 0.30          | 0                  | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 3             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 10            | 500                | 50             | 260                                 | 130                                 |
| 3             | 750                | 50             | 260                                 | 130                                 |
| 20            | 500                | 50             | 260                                 | 130                                 |
| 60            | vent               | 0              | 0                                   | 0                                   |

Programm 4: Aufschluß von Ionenaustauscherharzen und Actinide Resin<sup>TM</sup>  
ohne Druck- und Temperatursensor

| Zeit<br>[min] | Leistung<br>[Watt] | Druck<br>[bar] | T <sub>1</sub> (Innentemp.)<br>[°C] | T <sub>2</sub> (Außentemp.)<br>[°C] |
|---------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 2             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 1             | 0                  | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 5             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 5             | 400                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 5             | 650                | 0              | 0                                   | 110                                 |
| 20            | vent               | 0              | 0                                   | 0                                   |

Programm 5: Aufschluß von Zement  
mit Druck- und Temperatursensor

| Zeit<br>[min] | Leistung<br>[Watt] | Druck<br>[bar] | T <sub>1</sub> (Innentemp.)<br>[°C] | T <sub>2</sub> (Außentemp.)<br>[°C] |
|---------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 3             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 0.30          | 0                  | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 3             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 10            | 500                | 80             | 260                                 | 0                                   |
| 3             | 750                | 80             | 260                                 | 120                                 |
| 5             | 500                | 80             | 260                                 | 120                                 |
| 20            | vent               | 0              | 0                                   | 0                                   |

Programm 6: Aufschluß mit Borsäure  
mit Druck- und Temperatursensor

| Zeit<br>[min] | Leistung<br>[Watt] | Druck<br>[bar] | T <sub>1</sub> (Innentemp.)<br>[°C] | T <sub>2</sub> (Außentemp.)<br>[°C] |
|---------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 2             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 1             | 0                  | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 5             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 5             | 400                | 50             | 260                                 | 0                                   |
| 5             | 250                | 50             | 260                                 | 110                                 |
| 20            | vent               | 0              | 0                                   | 0                                   |

Programm 9: Aufschluß mit Borsäure, Reinigungsprogramm mit halbkonzentrierter HNO<sub>3</sub>  
ohne Druck- und Temperatursensor

| Zeit<br>[min] | Leistung<br>[Watt] | Druck<br>[bar] | T <sub>1</sub> (Innentemp.)<br>[°C] | T <sub>2</sub> (Außentemp.)<br>[°C] |
|---------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 2             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 1             | 0                  | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 5             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 5             | 400                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 5             | 250                | 0              | 0                                   | 110                                 |
| 20            | vent               | 0              | 0                                   | 0                                   |

Programm 10: Aufschluß von Zement  
ohne Temperatur-, mit Drucksensor

| Zeit<br>[min] | Leistung<br>[Watt] | Druck<br>[bar] | T <sub>1</sub> (Innentemp.)<br>[°C] | T <sub>2</sub> (Außentemp.)<br>[°C] |
|---------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 3             | 250                | 20             | 0                                   | 60                                  |
| 0.30          | 0                  | 20             | 0                                   | 60                                  |
| 3             | 250                | 30             | 0                                   | 100                                 |
| 10            | 500                | 65             | 0                                   | 120                                 |
| 3             | 750                | 65             | 0                                   | 120                                 |
| 5             | 500                | 65             | 0                                   | 120                                 |
| 20            | vent               | 0              | 0                                   | 0                                   |

Programm 11: Aufschluß von Zement  
ohne Temperatur- und Drucksensor

| Zeit<br>[min] | Leistung<br>[Watt] | Druck<br>[bar] | T <sub>1</sub> (Innentemp.)<br>[°C] | T <sub>2</sub> (Außentemp.)<br>[°C] |
|---------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 3             | 250                | 0              | 0                                   | 60                                  |
| 0.30          | 0                  | 0              | 0                                   | 60                                  |
| 3             | 250                | 0              | 0                                   | 100                                 |
| 10            | 500                | 0              | 0                                   | 100                                 |
| 3             | 750                | 0              | 0                                   | 110                                 |
| 5             | 500                | 0              | 0                                   | 110                                 |
| 20            | vent               | 0              | 0                                   | 0                                   |

Programm 12: Aufschluß von Ionenaustauscherharzen und Actinide Resin<sup>TM</sup>  
mit Druck- und Temperatursensor

| Zeit<br>[min] | Leistung<br>[Watt] | Druck<br>[bar] | T <sub>1</sub> (Innentemp.)<br>[°C] | T <sub>2</sub> (Außentemp.)<br>[°C] |
|---------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 2             | 250                | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 1             | 0                  | 0              | 0                                   | 0                                   |
| 5             | 250                | 30             | 150                                 | 0                                   |
| 5             | 400                | 50             | 200                                 | 0                                   |
| 5             | 650                | 80             | 250                                 | 110                                 |
| 20            | vent               | 0              | 0                                   | 0                                   |

Die Druck- und Temperaturangaben 0 bar bzw. 0° C sind keine Meßwerte, sondern Vorgaben für die Mikrowellenprogrammierung.

## G.2 Programme für den Laborroboter

### Trennung mit Actinide Resin™:

|     |               |                                 |
|-----|---------------|---------------------------------|
| 1.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:1887           |
| 2.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:-1725          |
| 3.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:1890            |
| 4.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:-1715           |
| 5.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:1324            |
| 6.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:-1174           |
| 7.  | BeginLoop     | 1*                              |
| 8.  | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:1713             |
| 9.  | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_A-RESULT_A |
| 10. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 11. | LoadCartridge | 1000/1000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 12. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 13. | Pipet         | 5000/5000 µL SOLVENT_A-SAMPLE_O |
| 14. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 15. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 16. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_A |
| 17. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 18. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_C-RESULT_A |
| 19. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 20. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-1713            |
| 21. | LoadCartridge | 7500/7500 µL SOLVENT_D-RESULT_A |
| 22. | LoadCartridge | 7500/7500 µL SOLVENT_D-RESULT_A |
| 23. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 24. | EndLoop       |                                 |

### Trennung mit TEVA Resin™:

|     |               |                                 |
|-----|---------------|---------------------------------|
| 1.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:1887           |
| 2.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:-1725          |
| 3.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:1890            |
| 4.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:-1715           |
| 5.  | BeginLoop     | 1*                              |
| 6.  | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:1713             |
| 7.  | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:1720             |
| 8.  | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_A |
| 9.  | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_C |
| 10. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-1713            |
| 11. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:-1720            |
| 12. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 13. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 14. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 15. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:273              |
| 16. | Pipet         | 5000/5000 µL SOLVENT_G-SAMPLE_O |
| 17. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 18. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |

|     |               |                                 |
|-----|---------------|---------------------------------|
| 19. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:1440             |
| 20. | LoadCartridge | 7500/7500 µL SOLVENT_G-RESULT_A |
| 21. | LoadCartridge | 7500/7500 µL SOLVENT_G-RESULT_A |
| 22. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 23. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:890              |
| 24. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_A |
| 25. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 26. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:280              |
| 27. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_A-RESULT_A |
| 28. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_A-RESULT_A |
| 29. | LoadCartridge | 2000/2000 µL SOLVENT_A-RESULT_A |
| 30. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 31. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:270              |
| 32. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_J-RESULT_A |
| 33. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 34. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:285              |
| 35. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_I-RESULT_A |
| 36. | LoadCartridge | 1000/1000 µL SOLVENT_I-RESULT_A |
| 37. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 38. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-1388            |
| 39. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_P-RESULT_C  |
| 40. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_P-RESULT_C  |
| 41. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 42. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:280              |
| 43. | Pipet         | 5000/5000 µL SOLVENT_G-SAMPLE_P |
| 44. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SAMPLE_P-RESULT_C  |
| 45. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 46. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:1440             |
| 47. | LoadCartridge | 7500/7500 µL SOLVENT_G-RESULT_C |
| 48. | LoadCartridge | 7500/7500 µL SOLVENT_G-RESULT_C |
| 49. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 50. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:-1160            |
| 51. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_C |
| 52. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 53. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:280              |
| 54. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_A-RESULT_C |
| 55. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_A-RESULT_C |
| 56. | LoadCartridge | 2000/2000 µL SOLVENT_A-RESULT_C |
| 57. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 58. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:270              |
| 59. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_J-RESULT_C |
| 60. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 61. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:285              |
| 62. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_I-RESULT_C |
| 63. | LoadCartridge | 1000/1000 µL SOLVENT_I-RESULT_C |
| 64. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 65. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:-1395            |
| 66. | EndLoop       |                                 |

Trennung mit UTEVA Resin™:

|     |               |                                 |
|-----|---------------|---------------------------------|
| 1.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:1887           |
| 2.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:-1725          |
| 3.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:1890            |
| 4.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:-1715           |
| 5.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:1324            |
| 6.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:-1174           |
| 7.  | BeginLoop     | 1*                              |
| 8.  | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:1713             |
| 9.  | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_A |
| 10. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-1713            |
| 11. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 12. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 13. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 14. | Pipet         | 5000/5000 µL SOLVENT_B-SAMPLE_O |
| 15. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:273              |
| 16. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 17. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 18. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:280              |
| 19. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_A-RESULT_A |
| 20. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 21. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:280              |
| 22. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_E-RESULT_A |
| 23. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_E-RESULT_A |
| 24. | LoadCartridge | 2000/2000 µL SOLVENT_E-RESULT_A |
| 25. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 26. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:270              |
| 27. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_F-RESULT_A |
| 28. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_F-RESULT_A |
| 29. | LoadCartridge | 2000/2000 µL SOLVENT_F-RESULT_A |
| 30. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 31. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-1103            |
| 32. | EndLoop       |                                 |

Trennung mit TRU Resin™:

|     |               |                                 |
|-----|---------------|---------------------------------|
| 1.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:1887           |
| 2.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:-1725          |
| 3.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:1890            |
| 4.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:-1715           |
| 5.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:1324            |
| 6.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:-1174           |
| 7.  | BeginLoop     | 1*                              |
| 8.  | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:1713             |
| 9.  | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_H-RESULT_A |
| 10. | Pipet         | 1000/1000 µL REAGENT_F-SAMPLE_O |
| 11. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 12. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 13. | Pipet         | 100/100 µL REAGENT_E-SAMPLE_O   |

|     |               |                                 |
|-----|---------------|---------------------------------|
| 14. | Mix           | 2* pipett. SAMPLE_O             |
| 15. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 16. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 17. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 18. | Pipet         | 2000/2000 µL SOLVENT_H-SAMPLE_O |
| 19. | LoadCartridge | 2000/2000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 20. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 21. | LoadCartridge | 5000/5000 µL REAGENT_H-RESULT_A |
| 22. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 23. | LoadCartridge | 5000/5000 µL REAGENT_H-RESULT_A |
| 24. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 25. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_A-RESULT_A |
| 26. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 27. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-1713            |
| 28. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_C-RESULT_A |
| 29. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_C-RESULT_A |
| 30. | LoadCartridge | 2000/2000 µL SOLVENT_C-RESULT_A |
| 31. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 32. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:273              |
| 33. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_D-RESULT_A |
| 34. | LoadCartridge | 1000/1000 µL SOLVENT_D-RESULT_A |
| 35. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 36. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-273             |
| 37. | EndLoop       |                                 |

Gesamter Trennungsgang mit TEVA-, UTEVA- und TRU Resin™:

|     |               |                                 |
|-----|---------------|---------------------------------|
| 1.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:1887           |
| 2.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:-1 /dY:-1725          |
| 3.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:1890            |
| 4.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:-1715           |
| 5.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:1324            |
| 6.  | MoveRack      | Nr: 14 dX:0 /dY:-1174           |
| 7.  | BeginLoop     | 1*                              |
| 8.  | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:1713             |
| 9.  | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_A |
| 10. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-1713            |
| 11. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 12. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 13. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 14. | Pipet         | 5000/5000 µL SOLVENT_G-SAMPLE_O |
| 15. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:273              |
| 16. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SAMPLE_O-RESULT_A  |
| 17. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 18. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:1440             |
| 19. | LoadCartridge | 7500/7500 µL SOLVENT_G-RESULT_A |
| 20. | LoadCartridge | 7500/7500 µL SOLVENT_G-RESULT_A |
| 21. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 22. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_A |
| 23. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |

|     |               |                                 |
|-----|---------------|---------------------------------|
| 24. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-1160            |
| 25. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_A-RESULT_A |
| 26. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_A-RESULT_A |
| 27. | LoadCartridge | 2000/2000 µL SOLVENT_A-RESULT_A |
| 28. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 29. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:280              |
| 30. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_J-RESULT_A |
| 31. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 32. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:270              |
| 33. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_I-RESULT_A |
| 34. | LoadCartridge | 1000/1000 µL SOLVENT_I-RESULT_A |
| 35. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 36. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:610              |
| 37. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:1720             |
| 38. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_C |
| 39. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:-1720            |
| 40. | LoadCartridge | 9000/9000 µL RESULT_J-RESULT_C  |
| 41. | LoadCartridge | 5000/5000 µL RESULT_J-RESULT_C  |
| 42. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:280              |
| 43. | LoadCartridge | 5000/5000 µL RESULT_K-RESULT_C  |
| 44. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 45. | Pipet         | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_J |
| 46. | LoadCartridge | 5000/5000 µL RESULT_J-RESULT_C  |
| 47. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 48. | Pipet         | 5000/5000 µL SOLVENT_B-RESULT_K |
| 49. | LoadCartridge | 5000/5000 µL RESULT_K-RESULT_C  |
| 50. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 51. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:1440             |
| 52. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_A-RESULT_C |
| 53. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 54. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_E-RESULT_C |
| 55. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_E-RESULT_C |
| 56. | LoadCartridge | 2000/2000 µL SOLVENT_E-RESULT_C |
| 57. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 58. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:-1160            |
| 59. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_F-RESULT_C |
| 60. | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_F-RESULT_C |
| 61. | LoadCartridge | 2000/2000µL SOLVENT_F-RESULT_C  |
| 62. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 63. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:1160             |
| 64. | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_H-RESULT_D |
| 65. | Pipet         | 2000/2000 µL REAGENT_F-RESULT_P |
| 66. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 67. | Pipet         | 1000/1000 µL REAGENT_F-RESULT_Q |
| 68. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 69. | Pipet         | 2000/2000 µL REAGENT_E-RESULT_P |
| 70. | Mix           | 2* pipett. RESULT_P             |
| 71. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 72. | Pipet         | 1000/1000 µL REAGENT_E-RESULT_Q |
| 73. | Mix           | 2* pipett. RESULT_Q             |
| 74. | LoadCartridge | 9000/9000 µL RESULT_P-RESULT_D  |

|      |               |                                 |
|------|---------------|---------------------------------|
| 75.  | LoadCartridge | 9000/9000 µL RESULT_P-RESULT_D  |
| 76.  | LoadCartridge | 1000/1000 µL RESULT_P-RESULT_D  |
| 77.  | LoadCartridge | 9000/9000 µL RESULT_Q-RESULT_D  |
| 78.  | LoadCartridge | 8000/8000 µL RESULT_Q-RESULT_D  |
| 79.  | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 80.  | Pipet         | 3000/3000 µL SOLVENT_H-RESULT_P |
| 81.  | LoadCartridge | 3000/3000 µL RESULT_P-RESULT_D  |
| 82.  | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 83.  | Pipet         | 2000/2000 µl SOLVENT_H-RESULT_Q |
| 84.  | LoadCartridge | 2000/2000 µL RESULT_Q-RESULT_D  |
| 85.  | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 86.  | LoadCartridge | 5000/5000 µL REAGENT_E-RESULT_D |
| 87.  | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 88.  | LoadCartridge | 5000/5000 µL REAGENT_G-RESULT_D |
| 89.  | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 90.  | LoadCartridge | 5000/5000 µL SOLVENT_A-RESULT_D |
| 91.  | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 92.  | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:-1160            |
| 93.  | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_C-RESULT_D |
| 94.  | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_C-RESULT_D |
| 95.  | LoadCartridge | 2000/2000 µL SOLVENT_C-RESULT_D |
| 96.  | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 97.  | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:280              |
| 98.  | LoadCartridge | 9000/9000 µL SOLVENT_D-RESULT_D |
| 99.  | LoadCartridge | 1000/1000 µL SOLVENT_D-RESULT_D |
| 100. | Rinse         | 5000 / 5000 µL                  |
| 101. | MoveRack      | Nr: 6 dX:0 /dY:-1713            |
| 102. | MoveRack      | Nr: 7 dX:0 /dY:-840             |
| 103. | EndLoop       |                                 |

### G.3 Abbildungsverzeichnis

|          |                                                                                                                                                                       |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abb. 1:  | Struktur des Cyanex 301.....                                                                                                                                          | 8  |
| Abb. 2:  | Schematische Beschreibung der trockenen (1) und nassen (2) Imprägnierungsmethode [42] .....                                                                           | 10 |
| Abb. 3:  | Durchbruchskurve.....                                                                                                                                                 | 11 |
| Abb. 4:  | Struktur des CMPO .....                                                                                                                                               | 12 |
| Abb. 5:  | Abhängigkeit von $k'$ von der Säurekonzentration bei 23-25 °C bei TRU Resin™ [45] .....                                                                               | 13 |
| Abb. 6:  | Struktur des DPPP .....                                                                                                                                               | 14 |
| Abb. 7:  | Abhängigkeit von $k'$ von der Säurekonzentration bei 23 °C bei UTEVA Resin™ [49] .....                                                                                | 15 |
| Abb. 8:  | Bestandteil des Aliquat 336 .....                                                                                                                                     | 16 |
| Abb. 9:  | Abhängigkeit von $k'$ von der Säurekonzentration bei 23 °C bei TEVA Resin™ [43] .....                                                                                 | 17 |
| Abb. 10: | Diphonix-Resin™.....                                                                                                                                                  | 17 |
| Abb. 11: | Struktur von DIPEX .....                                                                                                                                              | 18 |
| Abb. 12: | Abhängigkeit von $k'$ von der Säurekonzentration bei 23 °C bei Actinide Resin™ [66] .....                                                                             | 19 |
| Abb. 13: | Schema einer Actinoidentrennung mit Hilfe von drei Säulen [43] .....                                                                                                  | 20 |
| Abb. 14: | Mikrowelle für den Druckaufschluß mit Rondell und Teflonautoklaven .....                                                                                              | 28 |
| Abb. 15: | Teflonautoklav für die Mikrowelle.....                                                                                                                                | 29 |
| Abb. 16: | Fließschema der Säulentrennung für Actinoiden und Lanthanoiden .....                                                                                                  | 38 |
| Abb. 17: | Elektrodepositionszelle.....                                                                                                                                          | 39 |
| Abb. 18: | Temperatur- und Druckverhalten von 10 mL Wasser in der Mikrowelle .....                                                                                               | 43 |
| Abb. 19: | Temperatur- und Druckabhängigkeit von Wasser, konz. Salpetersäure und Zementlösung (je 10 mL).....                                                                    | 44 |
| Abb. 20: | Temperatur- und Druckverhalten eines Zementaufschlusses in der Mikrowelle .....                                                                                       | 46 |
| Abb. 21: | Temperatur- und Druckverhalten eines Borsäureaufschlusses von Filterstaub in der Mikrowelle .....                                                                     | 48 |
| Abb. 22: | Temperatur- und Druckverhalten eines Schlackeaufschlusses in der Mikrowelle .....                                                                                     | 50 |
| Abb. 23: | Temperatur- und Druckverhalten eines Aufschlusses von Ionenaustauscherharz in der Mikrowelle .....                                                                    | 52 |
| Abb. 24: | Trennschema für die Actinoidentrennung aus radioaktiven Abfalllösungen mit Eichromharzen und einem selbst hergestellten Extraktionsharz zur Lanthanoidentrennung..... | 56 |
| Abb. 25: | Trennung der Lanthanoiden und Actinoiden von Matrixbestandteilen mit Actinide Resin™ .....                                                                            | 57 |

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abb. 26: Typisches $\alpha$ -Spektrum eines mit Actinide Resin <sup>TM</sup> abgetrennten Actinoidengemisches .....                                 | 59 |
| Abb. 27: Temperatur- und Druckverhalten eines Aufschlusses von DIPEX in der Mikrowelle .....                                                        | 62 |
| Abb. 28: Abtrennung von Thorium und Neptunium auf TEVA Resin <sup>TM</sup> .....                                                                    | 64 |
| Abb. 29: Elutionsprofil der Actinoiden auf TEVA Resin <sup>TM</sup> .....                                                                           | 65 |
| Abb. 30: Elutionsprofil der Actinoiden aus einer realen Abfallmatrix auf TEVA Resin <sup>TM</sup> ....                                              | 66 |
| Abb. 31: Abtrennung von Uran und Thorium mit UTEVA Resin <sup>TM</sup> .....                                                                        | 68 |
| Abb. 32: Elutionsprofil der Actinoiden auf UTEVA Resin <sup>TM</sup> .....                                                                          | 69 |
| Abb. 33: Elutionsprofil der Actinoiden aus einer realen Abfallmatrix auf UTEVA Resin <sup>TM</sup> .                                                | 69 |
| Abb. 34: $\alpha$ -Spektrum des Thoriums eines U/Th-Schlammes ohne eine vorherige Matrixabtrennung .....                                            | 71 |
| Abb. 35: $\alpha$ -Spektrum des Thoriums eines U/Th-Schlammes mit einer vorherigen Matrixabtrennung mit Actinide Resin <sup>TM</sup> .....          | 71 |
| Abb. 36: Abtrennung von Plutonium, Americium und Europium mit TRU Resin <sup>TM</sup> .....                                                         | 73 |
| Abb. 37: Elutionsprofil der Actinoiden auf TRU Resin <sup>TM</sup> .....                                                                            | 74 |
| Abb. 38: Elutionsprofil der Actinoiden aus einer realen Abfallmatrix auf TRU Resin <sup>TM</sup> .....                                              | 74 |
| Abb. 39: Laborroboter Aspec XL .....                                                                                                                | 75 |
| Abb. 40: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /SiO <sub>2</sub> -P (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> ) .....                                | 79 |
| Abb. 41: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /Amberchrom (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> ) .....                                         | 80 |
| Abb. 42: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /XAD-7 (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> ) .....                                              | 80 |
| Abb. 43: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /SiO <sub>2</sub> -P (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> / 0,001 <u>M</u> Eu) .....             | 81 |
| Abb. 44: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /Amberchrom (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> / 0,001 <u>M</u> Eu) .....                      | 81 |
| Abb. 45: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /XAD-7 (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> / 0,001 <u>M</u> Eu) .....                           | 82 |
| Abb. 46: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 /SiO <sub>2</sub> -P (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> / 0,01 <u>M</u> Eu) .....              | 83 |
| Abb. 47: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 und 10 % TBP/SiO <sub>2</sub> -P (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> ) .....                    | 84 |
| Abb. 48: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 und 50 % TBP/SiO <sub>2</sub> -P (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> ) .....                    | 84 |
| Abb. 49: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 und 10 % TBP/SiO <sub>2</sub> -P (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> / 0,001 <u>M</u> Eu) ..... | 85 |
| Abb. 50: Adsorption von Am(III) und Ln(III) an Cyanex 301 und 50 % TBP/SiO <sub>2</sub> -P (1 <u>M</u> NaNO <sub>3</sub> / 0,001 <u>M</u> Eu) ..... | 86 |
| Abb. 51: Actinoiden Lanthanoiden-Trennung auf einem mit Cyanex 301 beladenen SiO <sub>2</sub> -P Polymerharz .....                                  | 87 |

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abb. 52: Säulentrennung von An(III) und Ln(III) mit Cyanex 301 und 10 % TBP auf SiO <sub>2</sub> -P (1 M NaNO <sub>3</sub> / 0,001 M Eu) .....                        | 88 |
| Abb. 53: Säulentrennung von An(III) und Ln(III) mit Cyanex 301 und 10 % TBP auf SiO <sub>2</sub> -P (1 M NaNO <sub>3</sub> / 0,01 M Eu) .....                         | 89 |
| Abb. 54: Säulentrennung von An(III) und Ln(III) mit Cyanex 301 auf SiO <sub>2</sub> -P (1 M NaNO <sub>3</sub> / 0,001 M Eu).....                                      | 90 |
| Abb. 55: Säulentrennung von An(III) und Ln(III) mit Cyanex 301 auf SiO <sub>2</sub> -P (1 M NaNO <sub>3</sub> / 0,01 M Eu).....                                       | 90 |
| Abb. 56: $\alpha$ -Spektrum eines Actinoidenstandards, präpariert mit Elektrodeposition aus NH <sub>4</sub> Cl-Lösung.....                                            | 91 |
| Abb. 57: Abhängigkeit der Wiederfindungsrate der Actinoiden <sup>233</sup> U und <sup>241</sup> Am von der Elektrodepositionszeit aus einer Ammoniumsulfatlösung..... | 92 |
| Abb. 58: $\alpha$ -Spektrum einer Elektrodeposition mit NH <sub>4</sub> Cl .....                                                                                      | 93 |
| Abb. 59: $\alpha$ -Spektrum einer Elektrodeposition mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                                         | 93 |

## G.4 Tabellenverzeichnis

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1: Bedingungen für das Befüllen der Säulen mit Extraktionsharzen .....                                  | 30 |
| Tabelle 2: Wiederfindungsraten der Actinoiden aus verschiedenen simulierten Zementproben .....                  | 47 |
| Tabelle 3: Ergebnisse der Mikrowellenaufschlüsse von Ionenaustauscherharzen.....                                | 51 |
| Tabelle 4: Wiederfindungsraten der Actinoiden bei Mikrowellenaufschlüssen des Ionenaustauscherharzes MR 72..... | 52 |
| Tabelle 5: Mikrowellenaufschlüsse von verschiedenen Abfallmatrizes .....                                        | 55 |
| Tabelle 6: Wiederfindungsraten der Actinoiden auf Actinide Resin™ .....                                         | 58 |
| Tabelle 7: Wiederfindungsraten der Actinoiden nach verschiedenen Zerstörungsmethoden von DIPEX .....            | 63 |
| Tabelle 8: Wiederfindungsraten für <sup>232</sup> U nach der Abtrennung mit UTEVA Resin™.....                   | 70 |
| Tabelle 9: Extraktionsharze mit Cyanex 301 .....                                                                | 78 |

## G.5 Abkürzungen und Bezeichnungen

|            |                                                             |
|------------|-------------------------------------------------------------|
| A          | Ampère                                                      |
| Abb.       | Abbildung                                                   |
| AES        | Atomemissionsspektroskopie                                  |
| An         | Actinoiden                                                  |
| Außentemp. | Außentemperatur                                             |
| BCPDTP     | Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure                         |
| bidest.    | bidestilliert                                               |
| Bq         | Becquerel                                                   |
| °C         | Grad Celsius                                                |
| $c_0, c_s$ | Aktivität in der wäßrigen Phase vor und nach der Adsorption |
| cm         | Zentimeter                                                  |
| CMPO       | Octylphenyl-N,N-diisobutyl-carbamoyl-phosphinoxid           |
| Cyanex 301 | Bis(2,4,4-trimethyl-pentyl)dithiophosphinsäure              |
| D          | Verteilungskoeffizient                                      |
| dest.      | destilliert                                                 |
| DIPEX      | Bis(2-ethylhexyl)methandiphosphonige Säure                  |
| DMDBTDMA   | Dimethyldibutyltetradecylmalonamid                          |
| DPPP       | Dipentylpentylphosphonat                                    |
| DTPA       | Diethylentriaminpentaessigsäure                             |
| Ø          | Durchmesser                                                 |
| E          | Extraktionsmittel                                           |
| EU         | Europäische Union                                           |
| FCV        | free column volume, freies Säulenvolumen                    |
| g          | Gramm                                                       |
| ges.       | gesättigt                                                   |
| Gl.        | Gleichung                                                   |
| Gy         | Gray                                                        |
| HDEHP      | Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure                               |
| HEDPA      | 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphinigen Säure                     |
| HPLC       | High Pressure Liquid Chromatography                         |
| ICP        | Inductive Coupled Plasma                                    |
| Innentemp. | Innentemperatur                                             |

|                |                                                            |
|----------------|------------------------------------------------------------|
| keV            | Kiloelektronenvolt                                         |
| konz.          | konzentriert                                               |
| L              | Liter                                                      |
| Ln             | Lanthanoiden                                               |
| LSC            | Liquid Scintillation Counting                              |
| Lsg.           | Lösung                                                     |
| M              | Molar                                                      |
| mA             | Milliampère                                                |
| mbar           | Millibar                                                   |
| MBq            | Megabecquerel                                              |
| mBq            | Millibecquerel                                             |
| mg             | Milligramm                                                 |
| m <sub>H</sub> | Masse des trockenen Extraktionsharzes                      |
| min.           | Minuten                                                    |
| mL             | Milliliter                                                 |
| μL             | Mikroliter                                                 |
| mm             | Millimeter                                                 |
| N              | Newton                                                     |
| NMR            | Nuclear Magnetic Resonance, (Magnetische Kernspinresonanz) |
| RBA            | Röntgenbeugungsanalyse                                     |
| RFA            | Röntgenfluoreszenzanalyse                                  |
| SF             | Trennfaktor                                                |
| TBP            | Tributylphosphat                                           |
| TOPO           | Tetraoctylphosphinoxid                                     |
| V <sub>m</sub> | Elutionsvolumen der mobilen Phase                          |
| V <sub>R</sub> | Retentionsvolumen                                          |
| V <sub>s</sub> | Volumen der wäßrigen Phase [mL]                            |

# Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. R. Odoj für die Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Dr. J. Fachinger danke ich für die interessante Themenstellung, die Betreuung und zahlreichen Diskussion und wertvollen Ratschläge während dieser Arbeit. Bei Herrn Dr. G. Modolo bedanke ich mich für die Betreuung und Ratschläge zur Herstellung von Cyanex 301 Extraktionsharzen.

Herrn Prof. W. Keim danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn S. Dix, der mir bei Schwierigkeiten, die mit der Soft- und Hardware diverser Computer und Meßerfassungssysteme auftraten, mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern des ISR-3, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere Frau Dr. H. Curtius für zahlreiche Diskussionen und Herrn A. Alten.

Zum Schluß möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir diesen Weg ermöglicht und mich immer unterstützt haben. Ich bedanke mich bei meinem Mann Michael für seine Geduld und seinen Aufmunterungen, die er vor allen Dingen in der Phase des Zusammenschreibens gezeigt hat.





Forschungszentrum Jülich



Jül-3760  
April 2000  
ISSN 0944-2952