

Bestimmung von ^{140}Ba in Uranspaltungsproduktgemischen*

Von

H. Sorantin und H. Bildstein

Aus dem Institut für Chemie
der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie
Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1964)

Nach Überprüfung der in der Literatur beschriebenen Abtrennverfahren für ^{140}Ba auf ihre Wirksamkeit hin wurde eine Schnellmethode zur Bestimmung von ^{140}Ba in Uranspaltungsproduktgemischen ausgearbeitet. Anschließend an eine kombinierte $\text{Al}(\text{OH})_3$ — $\text{La}(\text{OH})_3$ -Fällung wird $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gefällt, umkristallisiert und zusätzlich durch einen $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ -Scavengerschritt gereinigt. So gelingt es, ^{140}Ba aus Spaltungsproduktlösungen frei von anderen γ -Strahlen ermittlenden Nukliden abzuschneiden. Der Dekontaminationsfaktor für ^{90}Sr wurde mit 10^3 bestimmt.

^{140}Ba besitzt als charakteristisches Spaltungsnuklid Bedeutung, so wird es z. B. zur Bestimmung von Uran in Mineralien¹ oder zur Ermittlung des ^{235}U -Gehaltes in Gemischen von natürlich vorkommenden Uranisotopen nach Neutronenbestrahlung und chemischer Abtrennung verwendet².

Ferner bildet die Zerfallsrate von chemisch isoliertem ^{140}Ba eine mögliche Grundlage für burn-up- und Lagerungszeitberechnungen bestrahlter Uranbrennelemente³.

* Herrn Prof. Dr. *Erich Hayek* mit besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ A. A. Smales, *Analyst* **77**, 778 (1962).

² A. P. Seyfang und A. A. Smales, *Analyst* **78**, 394 (1953).

³ IAEA Research contract Nr. 121/RB Report (im Druck).

Die klassische Abtrennmethode von *Hahn* und *Straßmann*⁴, die Fällung als $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nach Trägerzusatz, hat sich bis heute als die wirkungsvollste erwiesen. Während dabei nur Umfällungen zur Reinigung verwendet wurden, führte *Glendenin*⁵ zusätzlich eine Lanthanhydroxidfällung als Scavenger-Schritt ein und bestimmte das Barium als Chromat. Er hat ferner als Schnellmethode⁶ zur Erfassung der kurzlebigen Bariumisotope direktes Auswägen des $\text{BaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Niederschlags empfohlen. Vor- und Nachteile dieser Prozedur wurden später von *Nelson* und *Boldridge*⁷ diskutiert. Zur Verbesserung der Chloridausbeute wurde später Äther—Salzsäure verwendet⁸.

*Mikkinen*⁹ wandte ebenfalls die $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Fällung zur Abtrennung an, reinigte aber die Lösung jeweils nach der ersten und zweiten Fällung mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und nach der dritten mit einer $\text{La}(\text{OH})_3$ -Fällung. Anschließend wurde Barium als Chromat abgeschieden.

Ein ähnliches Verfahren, nur mit der Verwendung von Rückhalte-trägern und Bariumsulfat als Wägungsform, wurde von *Sundermann* und *Townley*¹⁰ veröffentlicht. *Seyfang* und *Smales*² arbeiteten ein ähnliches Trennschema aus, führten aber zusätzlich einen Schritt zur Entfernung von Spalttellur ein. Dekontaminationsfaktoren in der Größenordnung von 10 von den anderen Spaltprodukten werden angegeben. Die Abtrennung von ^{90}Sr soll besser als 99% sein.

*Blanco*¹¹ vermeidet Äther-Salzsäure als Fällungsreagens und fällt ^{140}Ba zusammen mit Blei(träger) als Sulfat, löst den Niederschlag in *EDTA* und separiert das Barium durch Ionenaustauschverfahren.

1. Experimentelles

Zum Auffinden einer geeigneten Bestimmungsmethode von Spaltbarium, die besonders für Reihenanalysen geeignet ist, wurden in einer vergleichenden Studie die in der Literatur beschriebenen Methoden geprüft³. Da sich die untersuchten Verfahren entweder als sehr langwierig oder als nicht genügend genau erwiesen hatten, wurden die einzelnen chemischen Trennoperationen auf ihre Wirksamkeit getestet und günstige Schritte bei der Ausarbeitung eines neuen Abtrennungsschemas berücksichtigt.

⁴ *A. Hahn* und *F. Straßmann*, *Naturwissenschaften* **27**, 11 (1939).

⁵ *L. E. Glendenin*, Report CC-971, Sept. 15, 1943.

⁶ *L. E. Glendenin*, Paper 288 in „Radiochemical Studies: The Fission Products“, Edited by *C. D. Coryell* and *N. Sugarman*, McGraw-Hill, New York 1951.

⁷ *C. M. Nelson*, *W. F. Boldridge* and *D. N. Hume*, Report CN-2570.

⁸ *W. Rubinson*, Report CC-1142, Dec. 13, 1943.

⁹ *C. O. Mikkinen* in „Collected Radiochemical Procedures“, Los Alamos Report LA 5721, Jan. 1958.

¹⁰ *D. N. Sunderman* and *C. V. Townley*, „Radiochem. of Ba, Ca and Sr“. Subcommittee on Radiochemistry, Nat. Acad. Sci. — Nat. Res. Council, Oct., 1960.

¹¹ *R. E. Blanco*, U. S. Pat. 2895798 (1959).

1.1 *Materialien und Apparate*1.1.1 *Aktive Lösungen*

An aktiven Lösungen wurde ein künstliches Spaltproduktgemisch, bestehend aus ^{90}Sr , ^{95}Zr — ^{95}Nb , ^{137}Cs , ^{144}Ce (zur Bestimmung von Dekontaminationsfaktoren) sowie eine einen Monat alte Lösung von bestrahltem Uran der Konzentration 2 mg/ml verwendet. Dazu waren 0,59 g U_3O_8 (Merck*) 7 Stdn. bei $2 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ im ASTRA-Reaktor bestrahlt und in 250 ml HNO_3 (1:1) gelöst worden. Außerdem wurde noch eine Lösung von 7 Monate altem bestrahltem Uran hergestellt, wobei das gleiche Ausgangsprodukt 28 Stdn. bei $1,2 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ bestrahlt worden war. Zusätzlich wurden der Lösung noch folgende Nuklide aus einem kurz gelagerten bestrahlten Uran zugegeben: ^{99}Mo — Te , ^{132}Te — J und ^{131}J . Diese Nuklidmischung wurde angesetzt, um noch geringe ^{140}Ba -Mengen in Gegenwart großer Mengen anderer Spaltprodukte zu bestimmen, denn bei kurzen Bestrahlungszeiten überwiegt die Aktivität des gebildeten ^{140}Ba und es hatte sich gezeigt, daß das linienreiche Spektrum von ^{140}Ba — La andere mitabgeschiedene Verunreinigungen, insbesondere ^{95}Zr — ^{95}Nb , überdeckt.

1.1.2 *Inaktive Lösungen und Reagentien*

BaCl_2 -Lösung:	50 mg	Ba/ml	(p. A.)
ZrOCl_2 -Lösung:	20 mg	Zr/ml	(p. A.)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung:	10 mg	La/ml	(p. A.)
SrCl_2 -Lösung:	7 mg	Sr/ml	(p. A.)
KJ-Lösung:	10 mg	KJ/ml	(p. A.)
AlCl_3 -Lösung:	50 mg	Al/ml	(p. A.)
Na_2HPO_4 -Lösung:	100 mg	mg/ml	(Heilmittelwerke Wien, DAB 6)
H_2SO_4 :	20 %		(p. A.)
NH_4OH konz.:			(p. A.)
HCl:	6 n		(p. A.)
HCl—Diäthyläthergemisch:			(1 : 5) eisgekühlt
Methylorange:	0,1 %		

1.1.3 *Geräte*

Für die chemische Operation wurde eine Zentrifuge (3000 U/min), eine Infrarotlampe sowie ein Trockenschrank (500°C) benötigt. Zur Aufnahme der Gammaspekten wurde ein NaJ -Kristall ($1\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2}$ "') mit Philips Sekundärelektronenvervielfacher und ein 400-Kanal-Impulshöhenanalysator der Fa. Intertechnique verwendet.

1.2 *Überprüfung der Wirksamkeit der einzelnen Verfahrensschritte bei der chemischen Abtrennung von ^{140}Ba*

In fast allen in der Einführung angeführten Abtrennungen wird vor der Bariumchloridabscheidung eine $\text{La}(\text{OH})_3$ -Fällung vorgenommen. Ist Aluminium, vom Canning oder der Bestrahlungskapsel herrührend, in der Lösung vorhanden, so ist eine Hydroxidfällung notwendig, da Aluminium-

* Die Isotopenhäufigkeit von ^{235}U betrug laut Massenseparatoranalyse 0,46%.

chlorid ebenso wie Bariumchlorid nach Zusatz von Äther—Salzsäure auskristallisiert^{12, 13} und einen Ballast für die weiteren Operationen darstellen würde.

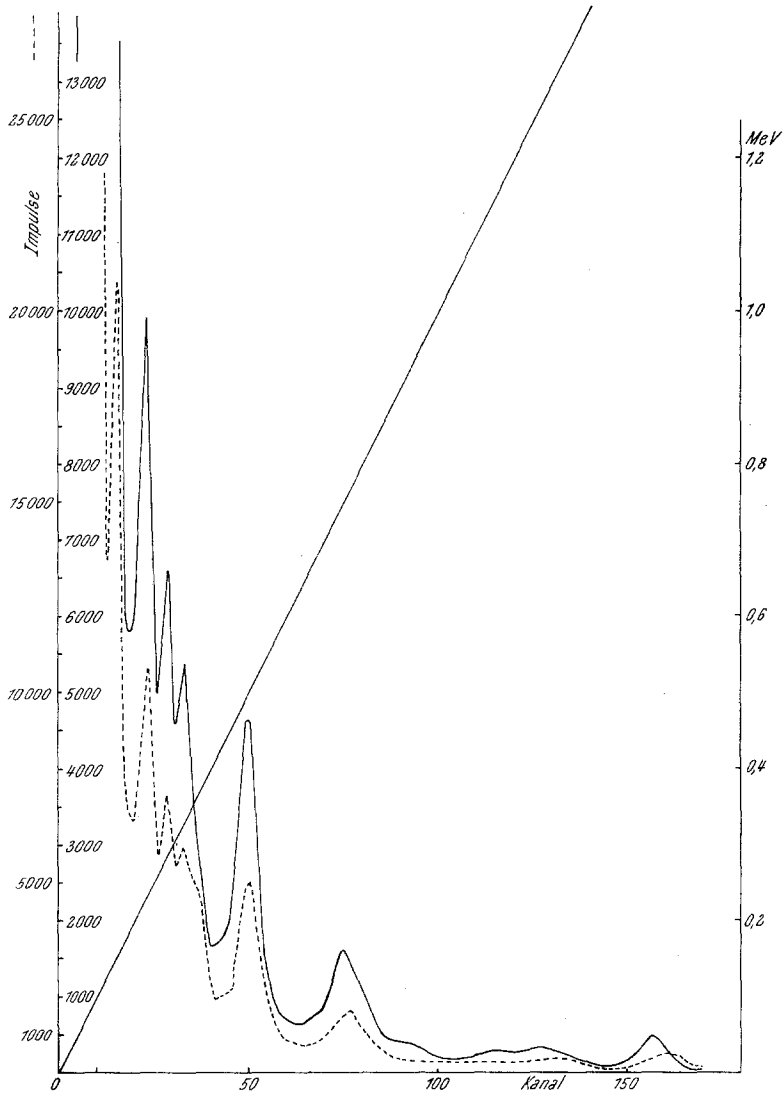


Abb. 1. - - - : Ausgangslösung. ——— : $\text{La}(\text{OH})_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag

Zur Durchführung der Hydroxid-Fällung wurden 2 ml der 1 Monat alten Uranlösung, die 20 mg Al enthielt, verwendet. Zusätzlich wurden zur Lösung 5 mg Lanthanträger gegeben und mit konz. Ammoniak gefällt.

¹² W. Fischer und W. Seidel, Z. anorg. allgem. Chem. **247**, 333 (1941).

¹³ W. Fischer, Z. anorg. allgem. Chem. **247**, 384 (1941).

Von aliquoten Teilen des Niederschlages und des Filtrates wurden Gammaskpektren aufgenommen, wobei ein Teil des Filters direkt mit einer dünnen Plastikfolie auf den NaJ-Kristall gelegt, bzw. ein Teil des Filtrates

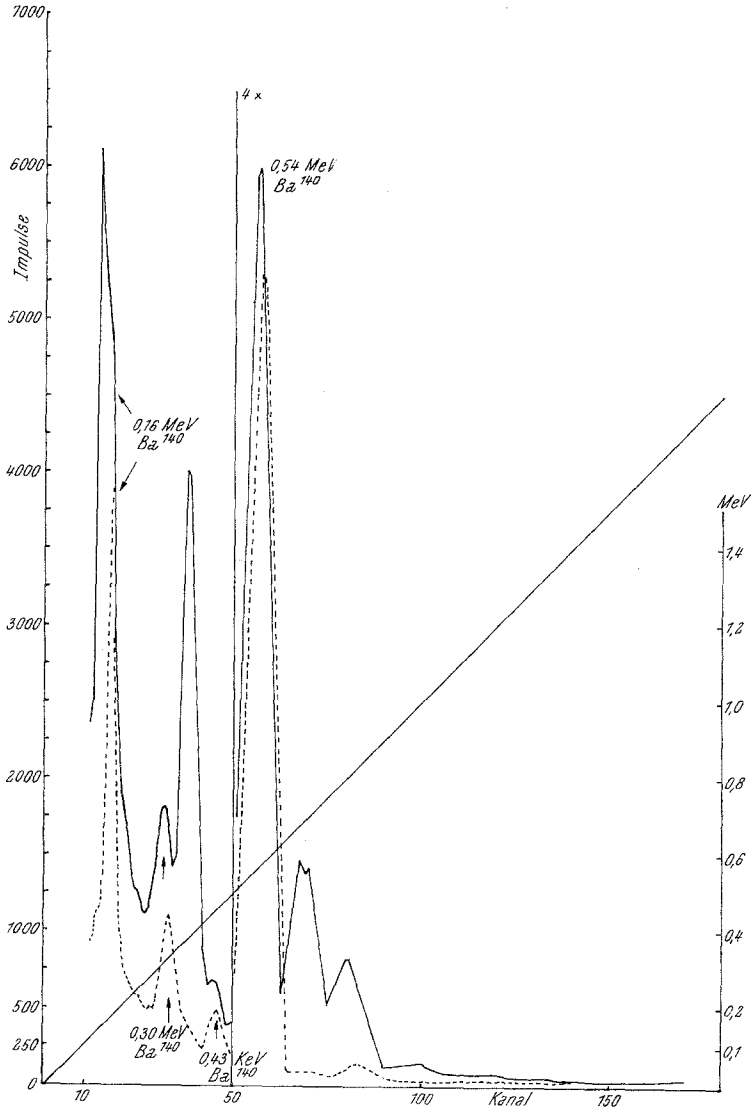


Abb. 2. —: Ba-enthaltende Lösung nach $\text{La}(\text{OH})_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung
 - - - : $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Niederschlag

in eine dünnwandige Kunststoffwanne geschüttet und ebenfalls auf die Kristalloberfläche gesetzt wurde.

Das Bild der Ausgangslösung ist fast identisch mit dem Spektrum des $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{La}(\text{OH})_3$ -Niederschlages (Abb. 1). (Wegen der besseren Meß-

geometrie sind die Peaks im Niederschlag höher als im Spektrum der Ausgangslösung).

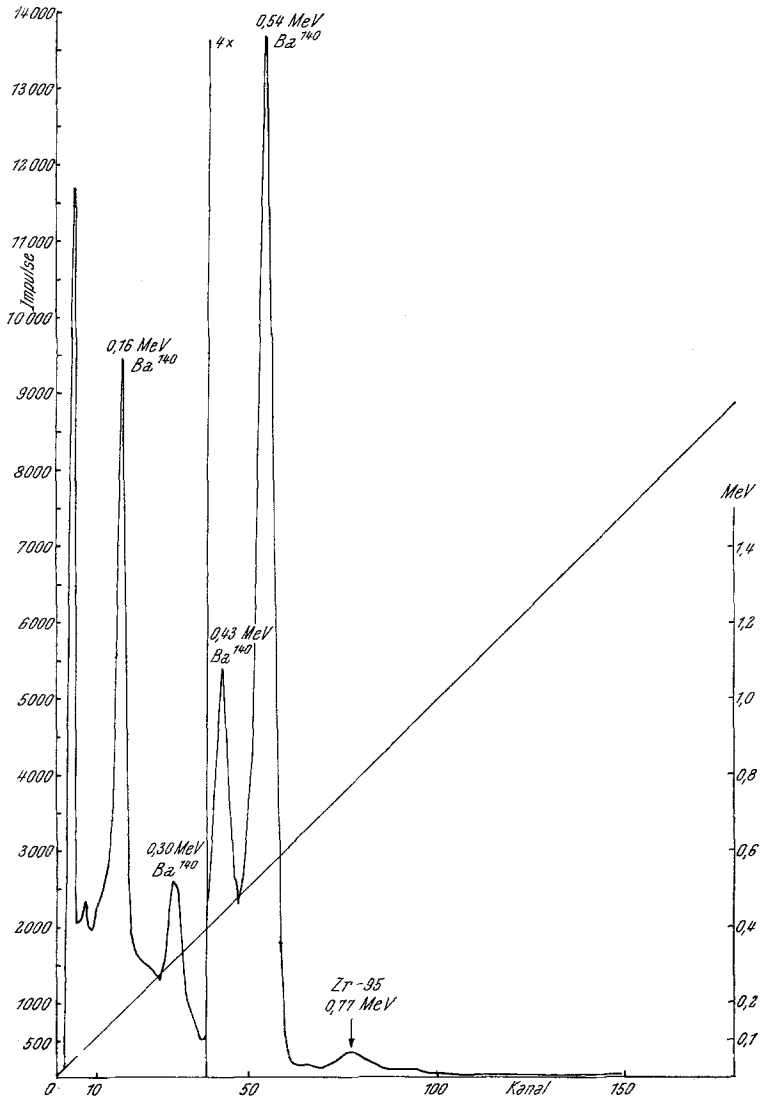


Abb. 3. $^{140}\text{BaSO}_4$ -Niederschlag kurz nach der Fällung

Im Filtrat zeichnet sich bereits das Gammapektrum von ^{140}Ba ab (siehe Abb. 2).

Anschließend wurde das Filtrat mit Äther—Salzsäure versetzt und das ausfallende $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abzentrifugiert. Im Spektrum des jetzt abgetrennten Bariums fehlen insbesondere die Linien bei 0,15 MeV (wahr-

scheinlich ^{141}Ce und bei 0,39 MeV (^{131}J), ebenso solche, die im letzten Filtrat bei 0,69 und 0,80 MeV vorhanden waren. ^{140}La ist kaum mehr festzustellen (Abb. 2).

Der $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Niederschlag wurde in wenig Wasser gelöst und wiederum mit eisgekühlter Äther—Salzsäure versetzt. Das Spektrum des $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde wenig verändert.

Im Filtrat der Umkristallisation schienen ähnliche Linien wie vorher auf. Wenn ein genügend großer äther. Salzsäureüberschuß verwendet wurde, finden sich keine Bariumlinien, diese sind jedoch bei zu geringer Menge des Fällungsmittels nachzuweisen.

Neuerliche Umfällungen brachten keine weitere Dekontamination. Das Spektrum des abgeschiedenen Bariums veränderte sich nicht und die Filtrate zeigten kaum eine Aktivität.

Die von *Seyfang* und *Smales*² vorgeschlagene Reduktion mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung nach Versetzen der Lösung mit Natriumtellurat und Lanthanträger und anschließender Fällung mit NH_3 brachte folgendes Ergebnis: im Niederschlag treten deutliche Linien bei 0,32, 0,49 sowie bei 0,73—0,80 MeV auf, die wahrscheinlich auf ^{95}Zr und ^{140}La , aber auch auf ^{140}Ba schließen lassen. Ebenso zeigt sich eine Linie bei 0,16 MeV, die aber nicht identifiziert werden konnte.

Die in einigen Vorschriften angegebenen, im Anschluß durchgeführten weiteren $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Kristallisationen und Umfällungen brachten nur eine ganz geringe Dekontamination von ^{95}Zr , führten aber gleichzeitig zu ^{140}Ba -Verlusten.

Auch nochmalige Scavenger-Fällungen, die sich ebenfalls in einigen Vorschriften finden, bewirkten nur eine geringe Entfernung von ^{106}Ru — Rh , allerdings ging auch etwas ^{140}Ba verloren. Alle angeführten Operationen vermochten jedoch nicht ^{95}Zr restlos zu entfernen, wie der deutlich sichtbare Peak in Abb. 3 beweist.

1.3 Schnellmethode zur Abtrennung von radiochemisch reinem ^{140}Ba

Unter Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse wurde eine neue Methode ausgearbeitet, die alle unnützen Operationen vermeidet und durch Einführung neuer Schritte eine vollständige Dekontamination auch von ^{95}Zr ermöglicht. Die Abtrennung und Reinigung von ^{140}Ba wird durch folgende Schritte erzielt:

1. Die $\text{La}(\text{OH})_3$ -Fällung wurde beibehalten und mit einer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung kombiniert.
2. Es wird eine zweifache $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Fällung mit La^{3+} , Sr^{2+} , Zr^{4+} und J^- als Rückhalteträger ausgeführt.
3. Zur Abtrennung von ^{95}Zr -Spuren sowie als gleichzeitiger Scavenger-Schritt wird eine $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ -Fällung in saurer Lösung vorgenommen.
Als Bestimmungsform wurde Bariumsulfat beibehalten.

1.3.1 Arbeitsvorschrift

1. Zu einem aliquoten Teil der Uranlösung pipettiert man 2 ml Ba-Trägerlösung (= 100 mg Ba), gibt 5 Tropfen Zr-Trägerlösung dazu und, wenn die Probe kein Al enthält, etwa 50 mg Al. Man engt auf 4—5 ml ein, erwärmt, fügt tropfenweise konz. NH_4OH hinzu, bis der weiße Niederschlag ausfällt, gibt noch 3—4 Tropfen im Überschuß, zentrifugiert und dekantiert in ein anderes Röhrchen. Der Niederschlag wird verworfen.

2. Die Lösung wird mit HCl angesäuert, bis Methylorange umschlägt. Nach Zugabe von je 2 Tropfen La-, Sr-, Zr- und KJ-Trägerlösung wird mit

25 ml Äther—Salzsäure unter Rühren auf einem Eisbad gefällt, zentrifugiert und dekantiert, die Lösung wird verworfen. Das Volumen der Lösung soll vor Fällung nicht mehr als 5 ml betragen. Ist es größer, muß die Lösung eingengt oder ein größeres Volumen Äther—Salzsäure verwendet werden. Die äther. Salzsäure muß auf jeden Fall im 5fachen Überschuß zugegeben werden, weil sonst der Niederschlag nicht quantitativ oder überhaupt nicht ausfällt. Einige Minuten langes Digerieren des Niederschlages — am besten am Eisbad — vergrößert die Ausbeute.

3. Der BaCl_2 -Niederschlag wird mit 2—3 ml H_2O gelöst und nach Zugabe der La-, Sr-, Zr- und J-Träger wieder mit 25 ml Äther—Salzsäure gefällt, zentrifugiert und dekantiert. Die Lösung wird verworfen.

4. Der Niederschlag wird in etwas H_2O gelöst, mit HCl stark angesäuert und auf etwa 20 ml verdünnt. Man gibt 0,5 ml der Zr-Lösung dazu und fällt mit 2 ml der Na_2HPO_4 -Lösung. Man läßt etwa 15 Min. stehen. (Der Niederschlag fällt zum Teil sehr fein aus und ist unmittelbar nach der Fällung schwer abzentrifugieren.) Man zentrifugiert hierauf und dekantiert in ein anderes Röhrchen; der Niederschlag wird verworfen.

5. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit 2—3 ml heißer 20proz. H_2SO_4 das Ba-Sulfat ausgefällt. Nach Absitzen am Wasserbad wird der Niederschlag zentrifugiert und unter Dekantieren mit H_2O , das einige Tropfen NH_3 enthält, bis zur Sulfatfreiheit gewaschen.

6. Der BaSO_4 -Niederschlag wird in ein entfettetes, getrocknetes und gewogenes Al-Meßschälchen übergeführt. Man trocknet mit einer Infrarotlampe, dann 1 Stde. bei 110° im Trockenschrank und erhitzt anschließend im Tiegelofen 15 Min. möglichst genau auf 500°C . (Die Temperatur muß eingehalten werden, da je nach der Legierung bereits bei ca. 520° Verformung und Versprödung des Al eintritt.)

Die Probe wird gewogen, anschließend der Niederschlag mit Zaponlack fixiert und zur Messung bereitgestellt.

1.3.2 Chemische Ausbeute

Die chemische Ausbeute betrug 70%, d. h. von der ursprünglich angesetzten Ba-Trägermenge von 100 mg fanden sich 70 mg Ba im Wägepräparat. Mit diesem Prozentsatz muß dann der unter 4.4 enthaltene Meßwert korrigiert werden, um die Zerfallsrate von ^{140}Ba der Untersuchungsprobe zu ermitteln.

1.3.3 Messung

Die 4π -Betamessung des ^{140}Ba ist wegen der verwendeten Trägermenge etc. nicht sehr genau.

Die Proben wurden daher nach dem Nachwachsen der ^{140}La -Aktivität durch Gammamessung absolut bestimmt. Zur Gamma-Eichung wurde ein Standard der International Atomic Energy Agency, Wien, verwendet, dessen Genauigkeit mit 1% angegeben war.

Für Vergleichsmessungen mit dem IAEA-Standard wurde ein relativer Fehler von 1,1% ermittelt.

Bei kontrollweise durchgeführten Beta-Messungen mit trägerfreiem ^{140}Ba stimmten Beta- und Gamma-Messung auf $\pm 2\%$ überein.

1.3.4 Zeitbedarf

Pro Doppelbestimmung werden für die chemische Abtrennung bis zur Ausfällung des BaSO_4 45 min. benötigt. Die Trocknung und Montage des

Niederschlag nimmt ca. 90 min. in Anspruch. Die Messung kann nach etwa 4—5 Halbwertszeiten des ^{140}La in ca. 10 min. durchgeführt werden.

1.3.5 Überprüfung der Dekontamination

Abb. 4 zeigt das Spektrum von ^{140}Ba , das aus einer bestrahlten Uranlösung, die 7 Monate gelagert worden war, abgetrennt wurde. Wie Abb. 4 beweist, wurde eine vollständige Dekontamination von allen in der Lösung enthaltenen Gammastrahlen emittierenden Nukliden erreicht. Obwohl mit abgesehenes ^{90}Sr gamma-spektrometrisch nicht erfaßt wird, stört es jedoch bei einer eventuellen Absolutbestimmung von ^{140}Ba durch 4π -Beta-Messung.

Es wurde daher die Abtrennung des Bariumträgers gemäß der Arbeitsvorschrift aus einer ^{90}Sr -Lösung von bekannter Aktivität vorgenommen und das in der Endstufe anfallende BaSO_4 gemessen. Es ergaben sich Dekontaminationsfaktoren für ^{90}Sr von 10^3 .

2. Ergebnisse und Diskussion

Die γ -spektrometrische Überprüfung der in der Literatur beschriebenen und von uns durchgeführten Verfahrensschritte zur chemischen Abtrennung von ^{140}Ba aus Lösungen von bestrahltem Uran ergab, daß die erste $\text{La}(\text{OH})_3$ — $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung die größte Dekontaminationswirkung zeigte. Die ersten beiden Kristallisationen von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ brachten ebenfalls eine neuerliche Reinigung, während weitere Umfällungen des Chlorides nahezu wirkungslos bleiben.

Radiochemische Reinheit von ^{140}Ba kann daher nur durch weitere Scavenger-Fällungen erreicht werden, allerdings gelang es dabei nach den bisher bekannten Methoden nicht, wie das Spektrum in Abb. 3 beweist, ^{95}Zr restlos zu entfernen.

Auf der Suche nach einer raschen und wirkungsvollen Abtrennmethode oder nach Träger-Zusatz für Spaltbarium wurde daher die als wirksam erkannte $\text{La}(\text{OH})_3$ -Fällung beibehalten und mit einer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung kombiniert. Zur Abscheidung und Reinigung von ^{140}Ba wurde eine zweifache Kristallisation von $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorgenommen.

Neu eingeführt wurde zusätzlich als Scavengerschritt eine $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ -Fällung zur gleichzeitigen Abtrennung der ^{95}Zr -Spuren. Als Bestimmungsform wurde wegen der guten Reproduzierbarkeit Bariumsulfat gewählt.

Wurde diese Methode zur Abtrennung von ^{140}Ba aus einer 1 Monat alten Lösung von bestrahltem Uran angewendet, so erwies sich das erhaltene Spektrum nach Gleichgewichtseinstellung als identisch mit dem des IAEA-Standards.

Es gelang auch noch, die geringe ^{140}Ba -Menge aus der 7 Monate alten Uranlösung zu erfassen. Die Zerfallsrate des in der Lösung vorhandenen ^{140}Ba wurde mit 200 Zerfällen/Min./ml Uranlösung berechnet. Für die Bestimmung wurden 2 ml Uranlösung verwendet.

Nach 1stdg. Einspeichern und Abzug der Nullrate wurde auch in diesem Falle ein reines ^{140}Ba -Spektrum mit nachwachsendem ^{140}La erhalten (Abb. 4).

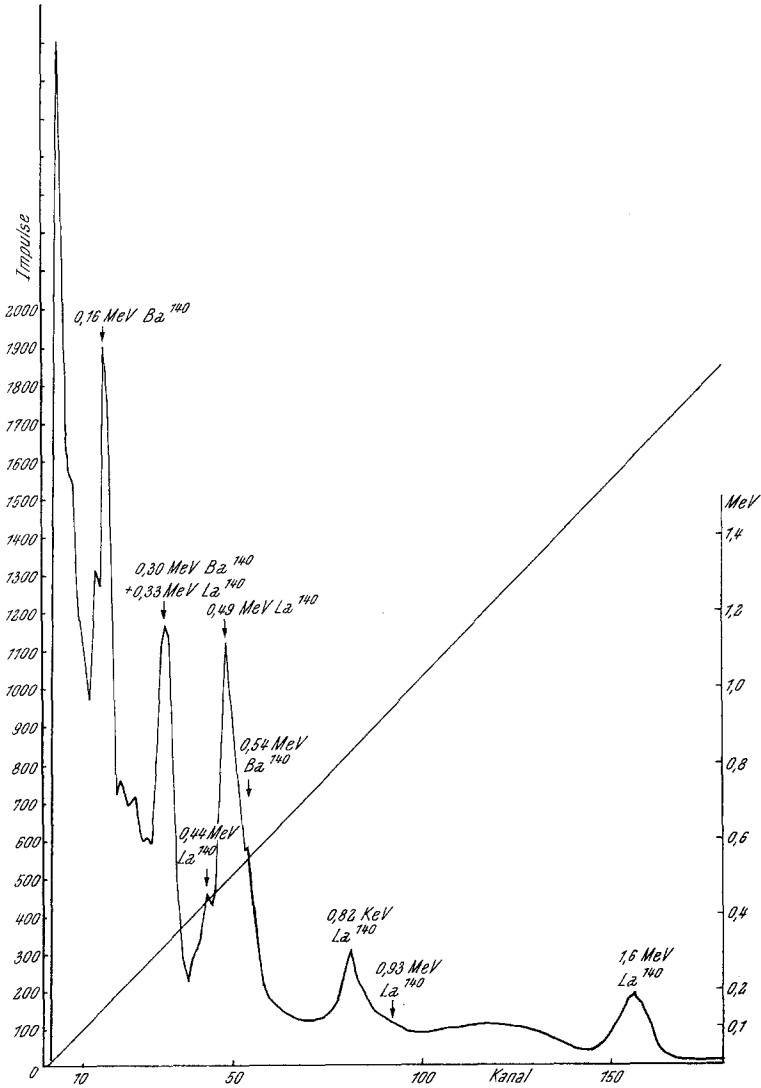


Abb. 4. $^{140}\text{BaSO}_4$ -Niederschlag aus einer 7 Monate alten Lösung von bestrahltem Uran

Herrn B. Bauer danken wir für die Durchführung der experimentellen Arbeiten, Herrn Dr. P. Rieths für die Vergleichsmessungen und Frl. D. Schuhmacher für die Mithilfe bei den Versuchen.