

# Lanthan-140 und Cer-144 als Monitoren für die Kernspaltungen mit thermischen Neutronen in Uran-235

Von

**P. Markl und F. Hecht\***

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1964)

Mit Hilfe der neuerdings bewährten Anwendung von *HDEHP* zur trägerfreien Extraktion Seltener Erden aus Spaltungsprodukten wird die Möglichkeit untersucht, Nuklide aus der Reihe der Seltenen Erden als sekundäre Monitoren zur Ermittlung der Zahl der Spaltungen in einer  $^{235}\text{U}$ -haltigen Probe zu verwenden. Aus der Betrachtung der Spaltungsausbeuten und Halbwertszeiten der entstehenden Spaltungserden ergibt sich, daß nach einer Mindestabkühlzeit von 10 Tagen  $^{140}\text{La}$  und das Gemisch der Cer-Isotope für eine solche Auswertung zur Verfügung stehen. Die Extraktion wird an Hand von Gammapektren verfolgt und die Reinheit der erhaltenen Fraktion der Seltenen Erden gammaspektrometrisch und durch elektrophoretische Ionenfokussierung untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die gefundene  $^{140}\text{Ba}$ -Verunreinigung die Auswertung des  $^{140}\text{La}$ -Peaks bei 1,597 MeV nicht stört und daß durch eine die Mitextraktion von  $^{140}\text{Ba}$  bewirkende Fremdkomponente des *HDEHP* auch die Ce—Pr-Trennung nicht beeinträchtigt wird. Das verfügbare Extraktionsmittel war daher ohne weitere Vorreinigung verwendbar. Die Bestimmung des  $^{144}\text{Ce}$ -Gehaltes geschieht durch eine Messung der 2,98-MeV-Betastrahlung der  $^{144}\text{Pr}$ -Gleichgewichtsaktivität.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß man durch *HDEHP*-Extraktion aus Spaltungsproduktgemischen die Nuklide  $^{140}\text{La}$  und  $^{144}\text{Ce}$  schnell und in einer zur Auswertung im Hinblick auf die Zahl der erfolgten Spaltungen genügenden Reinheit isolieren kann. Bei Bestrahlungszeiten bis zu 9,6 Tagen wird man  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$ , bei längeren Bestrahlungszeiten  $^{144}\text{Ce}$  als Monitor verwenden.

---

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

## I. Theoretischer Teil

Die Zahl der bei Bestrahlung einer  $^{235}\text{U}$ -haltigen Probe mit thermischen Neutronen stattfindenden Spaltungen kann auf zwei Wegen ermittelt werden.

a) Durch Verwendung primärer Standards: Alle üblichen Methoden gehen auf die — meist radiochemische — Messung des Neutronenflusses, der die Probe während der Bestrahlung trifft, oder auf massenspektrometrische Messungen zurück. Bei der radiochemischen Messung bestrahlt man simultan mit der Probe einen Monitor, zum Beispiel Co, dessen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen bekannt ist. Man mißt die absolute Zerfallsrate des Monitors und berechnet mit Hilfe des Verhältnisses des Einfangquerschnittes des Monitors zum Spaltungsquerschnitt von  $^{235}\text{U}$  die Zahl der erfolgten Spaltungen.

b) Durch Verwendung sekundärer Standards: Mit Hilfe der durch eine Flußmessung oder die Massenspektrometrie erhaltenen primären Standards werden die Spaltungsausbeuten einzelner Spaltungsprodukte festgelegt. Man verwendet dann diese Spaltungsprodukte als sekundäre Standards. Die Verwendung solcher sekundärer Standards hat den Vorteil, daß man die Fehler ausschließt, die auf die örtliche Änderung des Neutronenflusses zwischen primärem Standard und Probe zurückgehen.

Ein auf diese Weise als sekundärer Monitor zu verwendendes Nuklid soll folgende Bedingungen erfüllen:

a) Es muß in hoher Spaltungsausbeute entstehen, damit die Empfindlichkeit des Monitors groß ist.

b) Das Nuklid soll in einem möglichst einfachen chemischen Trennungsgang mit bekannter Ausbeute bestimmbar sein.

c) Da ein radioaktives Nuklid nach dem Erreichen der Sättigung nicht mehr Monitor für die Zahl der Spaltungen, sondern nur mehr für die Menge an spaltbarem Material ist, muß man ein Nuklid mit einer für den gewünschten Bereich brauchbaren Halbwertszeit auswählen.

Die bisherigen meist verwendeten sekundären Standards waren  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{99}\text{Mo}$ .

$^{140}\text{Ba}$  kann nur mit Hilfe von Fällungen abgetrennt werden; zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes und zur besseren Dekontamination ist ein Trägerzusatz notwendig. Die Verwendung von  $^{99}\text{Mo}$  ist wegen seiner verhältnismäßig kurzen Halbwertszeit von 67 Stunden nur bei nicht zu langer Bestrahlungsdauer möglich.

### I. 1. Sekundäre Monitoren aus der Reihe der Seltenen Erden

Wir prüften die Eignung eines Nuklides aus der Reihe der Seltenen Erden als sekundärer Monitor. Folgende Gesichtspunkte legten dies nahe:

a) Die Seltenen Erden bilden eines der Maxima der Spaltungsausbeutekurve der Uranspaltung. Ihre Ausbeuten sind daher mit relativ guter Genauigkeit gemessen worden und die Bestimmung eines Nuklides der Seltenen Erden würde zu einem der empfindlichsten der chemisch möglichen Monitoren führen.

b) Die Chemie der Seltenen Erden ist viel einfacher als jene der Elemente, die das andere Maximum der Ausbeutekurve bilden (Zr, Nb, Mo, Tc). Eine Ausnahme bildet nur das  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Paar, auf das später noch genauer eingegangen werden soll.

c) In der Literatur<sup>1</sup> wurde eine Gruppenabtrennung der Seltenen Erden aus Spaltungsproduktlösungen durch Extraktion der trägerfreien Nuklide beschrieben.

d) Die Wirksamkeit der Trennung konnte mittels der von *E. Schumacher*<sup>2-9</sup> angegebenen „elektrophoretischen Ionenfokussierung“, also einer sehr schnell ausführbaren Methode, geprüft werden.

Für unsere Untersuchungen stand ein Vielkanal-Gammaspektrometer\* zur Verfügung. Der Trennungsgang wurde an Hand der Gammaspektren der einzelnen Fraktionen verfolgt, die Fraktion der S. E. durch elektrophoretische Ionenfokussierung weiter in Einzelkomponenten aufgespalten und deren Reinheit wieder mit dem Gammaspektrometer überprüft.

Die Zahl der erfolgten Spaltungen sollte durch Auswertung eines charakteristischen Peaks eines Nuklides aus der Reihe der S. E. bestimmt werden. Nuklide, die keine oder nur sehr wenig Gammastrahlung ausstrahlen, oder Betastrahler, die nicht selektiv aus dem Gemisch abtrennbar sind, können auf diese Weise nicht ausgewertet werden. Dieser Fall liegt beim  $^{90}\text{Sr}$ — $^{90}\text{Y}$ -Paar vor, das damit für eine Auswertung auf dem geplanten Weg ausschied.

*Abklingzeit.* Um infolge zu vieler vorhandener Radionuklide nicht zu komplexe Gammaspektren zu erhalten und die einzelnen Trennoperationen ohne Abschirmung ausführen zu können, wurde als Minimum eine Abklingzeit von 10 Tagen gewählt. In diesem Zeitraum fällt die anfänglich

---

\* Dem Österreichischen Forschungsrat danken wir an dieser Stelle dafür.

<sup>1</sup> *J. J. McCown* und *R. P. Larsen*, *Anal. Chem.* **33**, 1003 (1961).

<sup>2</sup> *E. Schumacher*, *Helv. chim. Acta* **40**, 221 (1957) sowie die späteren Veröffentlichungen in derselben Zeitschrift:

<sup>3</sup> *E. Schumacher* und *H. J. Streiff*, *Helv. Chim. Acta* **40**, 228 (1957).

<sup>4</sup> *E. Schumacher* und *H. J. Streiff*, *Helv. Chim. Acta* **40**, 234 (1957).

<sup>5</sup> *E. Schumacher*, *Helv. Chim. Acta* **40**, 2322 (1957).

<sup>6</sup> *E. Schumacher* und *H. J. Streiff*, *Helv. Chim. Acta* **41**, 824 (1959).

<sup>7</sup> *E. Schumacher* und *R. Flühler*, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1572 (1958).

<sup>8</sup> *E. Schumacher* und *H. J. Streiff*, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1771 (1958).

<sup>9</sup> *E. Schumacher* und *W. Friedli*, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1706 (1960).

sehr hohe Aktivität des bestrahlten Urans stark ab und man hat nur mehr mit Nukliden, deren Halbwertszeiten über einem Tag liegen, und mit deren Tochternukliden zu rechnen.

### I. 2. Bei der Uranspaltung entstehende Nuklide aus der Reihe der Seltenen Erden

Bei der Spaltung von  $^{235}\text{U}$  mit thermischen Neutronen entstehen 37 radioaktive Nuklide der S. E., die zusammen mit den wichtigsten Nukliden von Ba, La, Sr und Y in Tab. 1 angeführt sind<sup>10</sup>.

Tabelle 1

Nuklid	HZ	Nuklid	HZ	Nuklid	HZ
$^{140}\text{Ba}$	2,8 d	$^{148}\text{Ce}$	0,7 min	$^{90}\text{Sr}$	28 a
$^{140}\text{La}$	40,2 h	$^{148}\text{Pr}$	2 min	$^{90}\text{Y}$	64,5 h
$^{141}\text{Ba}$	18 min	$^{149}\text{Nd}$	1,8 h	$^{91}\text{Y}$	58 d
$^{141}\text{La}$	3,9 h	$^{149}\text{Pm}$	53 h	$^{92}\text{Y}$	3,5 h
$^{141}\text{Ce}$	32,5 d	$^{151}\text{Nd}$	12 min	$^{93}\text{Y}$	10 h
$^{142}\text{La}$	81 min	$^{151}\text{Pm}$	28 h	$^{94}\text{Y}$	20 min
$^{143}\text{Ba}$	0,5 min	$^{151}\text{Sm}$	93 a	$^{95}\text{Y}$	10,9 min.
$^{143}\text{La}$	19 min	$^{152}\text{Pm}$	6 min	$^{97}\text{Y}$	kurz
$^{143}\text{Ce}$	33 h	$^{152}\text{Sm}$	6 min		
$^{143}\text{Pr}$	13,8 d	$^{153}\text{Sm}$	47 h		
$^{144}\text{Ce}$	284 d	$^{154}\text{Pm}$	2,5 min		
$^{144}\text{Pr}$	17 min	$^{155}\text{Sm}$	24 min		
$^{144}\text{Nd}$	$2,4 \cdot 10^{15}$ a	$^{155}\text{Eu}$	1,7 a		
$^{145}\text{Ce}$	3,0 min	$^{156}\text{Sm}$	9,1 h		
$^{146}\text{Ce}$	14 min	$^{156}\text{Eu}$	15 d		
$^{145}\text{Pr}$	5,9 h	$^{157}\text{Sm}$	30 sec		
$^{146}\text{Pr}$	25 min	$^{157}\text{Eu}$	15,4 h		
$^{147}\text{Ce}$	1,2 min	$^{158}\text{Eu}$	60 min		
$^{147}\text{Pr}$	12 min	$^{159}\text{Eu}$	20 min		
$^{147}\text{Nd}$	11,1 d	$^{159}\text{Gd}$	18,5 h		
$^{147}\text{Pm}$	2,65 a	$^{161}\text{Gd}$	3,7 min		
$^{147}\text{Sm}$	$1,2 \cdot 10^{11}$ a	$^{161}\text{Tb}$	7,2 d		

Die Elemente La und Y gehören *eigentlich* nicht zu den S. E., sind diesen aber chemisch so ähnlich, daß sie bei der Trennung zusammen mit ihnen abgetrennt werden.  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{90}\text{Sr}$  sind als mittel- bzw. langlebige Mutterelemente mitextrahierbarer, kürzerlebiger Tochterelemente wichtig.

Wegen der erwähnten 10 Tage Mindestabklingzeit kamen nur Nuklide mit einer Halbwertszeit von mehr als einem Tag in Betracht. Nuklide

<sup>10</sup> Erläuterungen zur Nuklidkarte, 2. Auflage. Herausgeber: Bundesministerium für Atomenergie mit dem Kernforschungszentrum Karlsruhe. München: Gersbach und Sohn Verlag, 1961.

mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von einigen Jahren und mehr liefern zu geringe Aktivitäten, um gut meßbar zu sein. Alle Nuklide mit Massenzahlen über 153 haben Spaltungsausbeuten unter 0,1% und spielen bei der Messung der Aktivität gleichfalls keine Rolle. Da die Messungen mit einem Gammaskpektrometer durchgeführt wurden, fielen reine Betastrahler oder Nuklide, die nur wenige Prozent ihrer Strahlung in Form von Gammastrahlung abgeben, weg (s. S. 886). Weitere Einschränkungen ergaben sich aus dem Zusammenwirken geringer Spaltungsausbeute eines Nuklides mit kurzer Halbwertszeit oder weit überwiegender Betaaktivität.

$^{144}\text{Pr}$ , das in einem Gleichgewichtsgemisch mit der gleichen Aktivität wie seine Muttersubstanz  $^{144}\text{Ce}$  vorliegt, sendet nur zu 2,3% Gammastrahlung aus. Mißt man reine  $^{144}\text{Ce}$ -Präparate, so treten die Peaks des  $^{144}\text{Pr}$  wegen ihrer geringen Intensität erst nach sehr langer Meßzeit im Gammaskpektrum auf. Bei kurzen Meßzeiten findet man nur die Peaks von  $^{144}\text{Ce}$ .

$^{149}\text{Pm}$ , das mit der kleinen Isobarenausbeute\* von 1,3% entsteht, ist auf Grund seiner Halbwertszeit nach 10 Tagen bereits auf 4,5% seiner Anfangsaktivität abgeklungen. Der intensivste Gammapeak liegt bei 0,286 MeV, hat jedoch nur 3% Intensität.

$^{151}\text{Pm}$ , das mit einer Isobarenausbeute von 0,45% entsteht, ist an sich ein guter Gammastrahler. Die geringe Anfangsaktivität ist jedoch nach 10 Tagen bereits auf 0,2% ihres Wertes abgefallen.

$^{153}\text{Sm}$  hat eine isobare Ausbeute von nur 0,14%; nach 10 Tagen sind nur mehr 3% der Anfangsaktivität vorhanden.  $^{90}\text{Y}$  sendet bloß zu 0,02%,  $^{91}\text{Y}$  zu 0,2% Gammastrahlen aus. Beide Nuklide sind also sehr schwache Gammastrahler, die mit einem Gammaskpektrometer in einem Gemisch nur schlecht erfaßbar sind. Wendet man die besprochenen Kriterien auf das bei der Spaltung entstehende Gemisch von Nukliden aus der Reihe der S. E. an, so sieht man, daß die Gammaaktivität in der Fraktion der S. E. nach 10 Tagen Abklingzeit fast ausschließlich von den Nukliden  $^{140}\text{La}$ ,  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  und  $^{147}\text{Nd}$  herrührt. Alle anderen Nuklide wirken nur als mehr oder weniger bedeutende Verunreinigungen. Für eine Auswertung als sekundärer Monitor stehen also in erster Linie das  $^{140}\text{La}$  und das Gemisch der Cer-Isotope zur Verfügung.

### I. 3. Abschätzung des Teiles der Sättigungskurve, der für eine Auswertung zur Bestimmung der Zahl der Spaltungen brauchbar ist

Wie auf S. 885 bereits erwähnt wurde, ist zu einer Bestimmung der Zahl der Spaltungen nicht die ganze Sättigungskurve brauchbar, da mit steigender Annäherung an den Sättigungswert der Aktivitätszuwachs

\* Siehe Fußnote auf S. 889.

immer kleiner wird und die Genauigkeit der Bestimmungen infolgedessen sinkt.

Zum Zweck einer rohen Abschätzung des auswertbaren Teiles der Kurve nehmen wir an, daß die in Frage kommenden Aktivitäten mit einer Genauigkeit von mindestens 1% gezählt werden. Das bedeutet nach der Formel für die statistische Abweichung, daß mehr als 10000 Zerfälle zu registrieren sind. Der Zuwachs der Aktivität des Monitor-nuklides muß also in einem bestimmten Zeitintervall 1% der vorhandenen Aktivität überschreiten, um auswertbar zu sein.

Nimmt man als Zeitintervall  $1/100$  der Halbwertszeit  $T$  des Nuklides, so kann man aus den Tabellierungen des Sättigungsfaktors den Wert der Aktivität nach einer gewissen Bestrahlungszeit  $t$  und deren Zuwachs im Zeitintervall  $T/100$ , beide angegeben in Prozent der Sättigungsaktivität, entnehmen (Tab. 2).

Tabelle 2

$t/T$	Vorhandene Aktivität (in Prozent der Sättigungsaktivität)	Änderung der vorhandenen Aktivität innerhalb $T/100$	
		in Prozent der Sättigungsaktivität	in Prozent der vorhandenen Aktivität
0,25	15,91	0,42	2,639
0,50	29,29	0,49	1,672
0,75	40,54	0,41	<b>1,011</b>
0,76	40,95	0,41	1,001
0,77	41,36	0,40	0,967
1,00	50,00	0,35	0,69
1,50	64,64	0,25	0,375
2,00	75,00	0,17	0,226

Man erkennt aus den errechneten Werten, daß die Sättigungskurve nur bis zu einer Bestrahlungszeit, die maximal  $3/4$  der Halbwertszeit entspricht, auswertbar ist, wenn man die Werte bis auf 1% genau mißt.

#### I. 4. $^{140}\text{La}$ als sekundärer Monitor

$^{140}\text{La}$  liegt in dem Spaltungsproduktgemisch im Gleichgewicht mit seiner Muttersubstanz  $^{140}\text{Ba}$  vor. In Tab. 3 werden als Basis für die weiteren Überlegungen die Spaltungsausbeuten\*, Gammaenergien und Gammaintensitäten der beiden Nuklide angeführt:

\* Man beschreibt die Verhältnisse bei der Spaltung durch die Angabe dreier Spaltungsausbeuten:

a) Die Isobarenausbeute, die angibt, wie viele Spaltungen zu isobaren Kernen einer bestimmten Massenzahl führen;

b) die kumulative Ausbeute, die angibt, wie viele Prozent eines gewissen Nuklides in einer Spaltungsproduktkette zu finden sind;

c) die Fragmentausbeute, d. h. wie viele Prozent der Spaltungen direkt zu einem bestimmten Nuklid führen.

Tabelle 3

Nuklid	Isobaren- ausbeute in %	kumulative Ausbeute in %	Fragmentaus- beute in %	Halb- wertszeit	Gammaener- gien in MeV	Intensitäten
$^{140}\text{Ba}$ *	6,4	6,35	0,35	12,8 d	0,0296	100
					0,118	
					0,132	
					0,162	70,0
					0,304	10,0
					0,422	
					0,436	
$^{140}\text{La}$ **	6,4	6,32	—	40,2 h	0,11	% Gamma- strahlung
					0,131	
					0,173	
					0,241	
					0,265	
					0,329	38,3
					0,400	
					0,431	5,94
					0,487	49,9
					0,752	
					0,818	45,3
					0,868	
					0,923	
					1,597	99
1,902						
2,34						
2,52	0,9					
2,9						

\* Die Daten wurden der Zusammenfassung von A. Rakow, Tabellen zur Identifizierung unbekannter Gammaskpektren, München: K. Thiemig, 1962, entnommen. Die letzte Spalte gibt die Intensität der Gammas pro 100 Zerfälle.

\*\* Die Daten wurden den Nuclear Data Sheets, Washington: National Academy of Sciences-National Research Council, 1958—1963, entnommen. Die letzte Spalte gibt die Prozentzahl, die das Atom als Gamma verläßt. Konversionselektronen sind also nicht mit eingeschlossen.

#### I. 4.1. Lage des Gleichgewichtes $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$

Für das Verhältnis der im Gleichgewicht stehenden Aktivitäten eines Mutter—Tochterpaares ergibt die Rechnung<sup>11</sup>:

$$\frac{A_A}{A_B} = \frac{T_A}{T_A - T_B}$$

$A_A$  = Aktivität des Mutternuklids  
 $A_B$  = Aktivität des Tochternuklids  
 $T_A$  = Halbwertszeit des Mutternuklids  
 $T_B$  = Halbwertszeit des Tochternuklids

<sup>11</sup> R. T. Overman und H. M. Clark, Radioisotope Techniques. McGraw Hill, 1961.

Setzt man in diese Gleichung die Werte für  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{140}\text{La}$  ein, so erhält man

$$A_{^{140}\text{La}} = 1,15 A_{^{140}\text{Ba}}.$$

Man hat also bei der Messung von  $^{140}\text{La}$  an Stelle von  $^{140}\text{Ba}$  einen Aktivitätsgewinn von 15%.

#### I. 4.2. Abschätzung der Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes

Die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes ist ein weiterer wichtiger Parameter der Methode. Weil die in Frage kommenden Funktionen alle e-Funktionen sind, hätte man auf eine vollständige Einstellung des Gleichgewichtes unendlich lange zu warten.

Die Aktivität  $A_B$  der Tochter ergibt sich <sup>4</sup> zu:

$$A_B = (A_A)_0 \frac{T_A}{T_A - T_B} (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) = K \cdot (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}).$$

Das Verhältnis  $e^{-\lambda_A t}/e^{-\lambda_B t}$  ist ein Maß dafür, um wieviel der Wert von  $A_B$  zur betreffenden Zeit noch vom Gleichgewichtswert entfernt ist. Der Gleichgewichtswert selbst ist proportional der Aktivität der Muttersubstanz. Die im folgenden berechnete Abweichung von dieser Proportionalität ist ein Maß für die Entfernung vom Gleichgewichtszustand.

Wünscht man eine Genauigkeit von 1%, so muß

$$e^{-\lambda_A t} = 100 e^{-\lambda_B t} \text{ sein.}$$

Man errechnet daraus die zur Einstellung dieser Genauigkeit benötigte Zeit nach

$$-\lambda_A t = \ln 100 - \lambda_B t,$$

$(\lambda_B - \lambda_A) t = \ln 100$ , und da bekanntlich  $\lambda_x \cdot T_x = \ln 2$ , so ist

$$t(1\%) = \frac{\ln 100}{\lambda_B - \lambda_A} = \frac{\ln 100}{\ln 2} \cdot \frac{T_A T_B}{T_A - T_B}.$$

Analog zu dieser Ableitung lassen sich die Zeiten zur Einstellung einer beliebigen Genauigkeit  $\Delta G$  berechnen. Die Werte für das  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$ -Paar sind dabei:

%	$\Delta G$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0.1
Zeit (d)		6,40	6,69	7,02	7,39	7,81	8,32	8,95	9,75	10,87	12,8	19,2

Trägt man die erhaltenen Werte im logarithmischen Maßstab auf, so erhält man eine Gerade, mit deren Hilfe sich weitere Werte extrapolieren lassen (siehe Abb. 1).



Man erkennt, daß man zur Einstellung des Gleichgewichtes auf 1% genau 12,8 Tage warten muß, was zufällig einer Halbwertszeit von  $^{140}\text{Ba}$

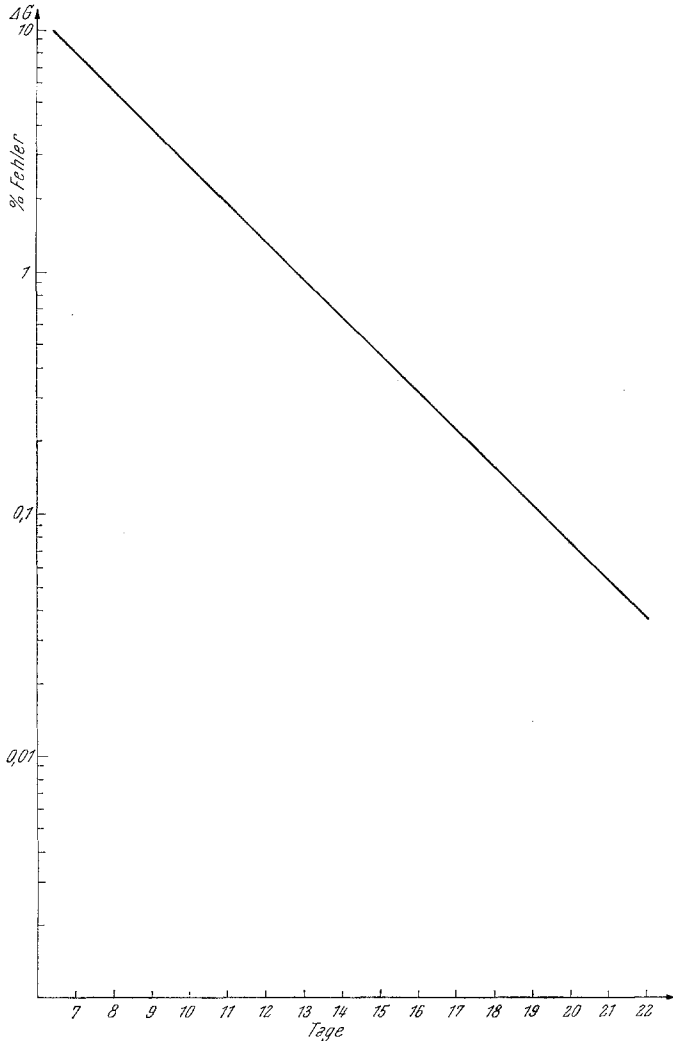


Abb. 1. Gleichgewichtseinstellung des  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$ -Paares; Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes bis auf die maximale Abweichung  $\Delta G$

entspricht. Nach einer Mindestabkühlzeit von 10 Tagen ist das Gleichgewicht bereits auf ungefähr 2,8% genau eingestellt.

Bei dem durch Spaltung entstandenen  $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$ -Paar ist noch zu diskutieren, ob nicht eine bei der Uranspaltung direkt entstandene  $^{140}\text{La}$ -Aktivität diese Werte verfälscht.

Es handelt sich bei diesen Nukliden um die beiden letzten Glieder einer Spaltungsproduktkette. Die Fragmentausbeuten sollten also klein sein. In der Literatur findet sich kein Wert für die Fragmentausbeute von  $^{140}\text{La}$ . Man kennt aber die Fragmentausbeuten von Mutter—Tochterpaaren benachbarter Massenzahlen<sup>3</sup>:

$^{139}\text{Cs}$	1,07%	$^{140}\text{Cs}$	2,2%		
$^{139}\text{Ba}$	0,08%	$^{140}\text{Ba}$	0,35%	$^{141}\text{Ba}$	1,7%
		$^{140}\text{La}$	?	$^{141}\text{La}$	0,1%

Daraus ist ersichtlich, daß die Fragmentausbeuten bei Mutter—Tochtersystemen, die die letzten Glieder einer Spaltungsproduktkette bilden, in der Umgebung der Massenzahl 140 zumindest um eine Zehnerpotenz verschieden sind. Es wäre also für  $^{140}\text{La}$  eine Fragmentausbeute in der Größenordnung von einigen hundertstel Prozent zu erwarten. Da man aber zur Einstellung des Gleichgewichtes auf 1% Genauigkeit ohnehin 12,8 Tage, d. h.  $7\frac{1}{2}$  Halbwertszeiten des  $^{140}\text{La}$ , warten muß, fallen Fragmentausbeuten dieser Größenordnung nicht ins Gewicht.

#### I. 4.3. *Gamma*spektrum des $^{140}\text{La}$

Das  $^{140}\text{La}$  hat ein sehr linienreiches *Gamma*spektrum. Der intensivste Peak, zugleich einer der markantesten Peaks eines 10 Tage abgekühlten Spaltungsproduktgemisches überhaupt, liegt bei 1,597 MeV. Dies bringt für seine quantitative Auswertung große Vorteile. Komplexe Spektren sind im Gebiet niedriger *Gamma*energien ohne Einsatz von Computern nur schlecht für eine quantitative Analyse auswertbar. Unterhalb der Energie des Photopeaks liegt das Gebiet der durch Sekundärprozesse (Compton-effekt und Rückstreuung) dem Photopeak entzogenen Quanten. Sie verursachen in dieser Region einen beträchtlichen Hintergrund, auf den Photopeaks *niederer* Energie aufsetzen. Wegen der verschiedenen Abfallgeschwindigkeiten von Peak und Hintergrund ist die quantitative Auswertung dieser Peaks sehr erschwert.

Ein Sonderfall liegt dann vor, wenn der Hintergrund, auf den der Photopeak aufsetzt, von einem Photopeak höherer Energie desselben Nuklides stammt. Hintergrund und Peak fallen dann gleich schnell ab, die eingangs erwähnten Beschränkungen gelten nicht.

Über dem erwähnten Hauptpeak des  $^{140}\text{La}$  bei 1,597 MeV (99%) finden sich nur noch zwei weitere  $^{140}\text{La}$ -Peaks [nämlich bei 2,523 MeV (0,9%) und ein sehr schwacher bei 2,9 MeV]. Dazu kommt ein schwacher  $^{144}\text{Pr}$ -Peak bei 2,18 MeV (1,40%), der erst bei langen Meßzeiten im Spektrum eines Spaltungs-Erdengemisches auftaucht. Sein Beitrag ist wegen der langen Halbwertszeit der Muttersubstanz  $^{144}\text{Ce}$  (284 d) praktisch konstant.

Man kann daher den 1,597-MeV-Peak sehr gut zur Bestimmung der Zahl der Spaltungen auswerten. Bei dessen Auswertung bewirkt das Überwiegen der  $^{140}\text{La}$ -Aktivität im Bereich über 1,5 MeV den Vorteil, daß an die Methoden zur Abtrennung der S. E. keine zu hohen Anforderungen gestellt werden müssen.

*Auswertbarer Teil der Sättigungskurve:* Aus der früheren Abschätzung des für eine Spaltungszahlbestimmung auswertbaren Teiles der Sättigungskurve zu rund  $\frac{3}{4}$  einer Halbwertszeit folgt, daß bei Bestrahlungszeiten bis zu 9,6 Tagen  $^{140}\text{La}$  als Monitor statt  $^{140}\text{Ba}$  verwendet werden soll.

### I. 5. Cer-Nuklide als sekundäre Monitoren

Durch die selektive Extraktion der S. E. aus einem 10 Tage alten Spaltungserdengemisch wird neben dem  $^{140}\text{La}$  auch ein Gemisch von Cer-Isotopen leicht zugänglich. Während das  $^{140}\text{La}$ , wie vorhin begründet, ohne weitere Abtrennung quantitativ auswertbar ist, müssen die Cer-Isotope vor ihrer Auswertung von den übrigen S. E. und vom Y abgetrennt werden. Dazu steht eine selektive Oxydation des  $\text{Ce}^{3+}$  zu  $\text{Ce}^{4+}$  und dessen anschließende Extraktion zur Verfügung. Man verwendet zur Extraktion dasselbe Reagens, mit dem bereits die S. E. als Gruppe extrahiert wurden. Diese Oxydation und Extraktion mit Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäure (*HDEHP*) wurde von *D. F. Peppard*<sup>12</sup> beschrieben.

Wegen der verschiedenen Halbwertszeiten der einzelnen Cer-Isotope ist die Zusammensetzung des Isotopengemisches jedoch eine Funktion der Bestrahlungs- und der Abklingzeit. Die Verhältnisse liegen demnach hier viel komplizierter als bei der Entstehung nur eines Radionuklides längerer Halbwertszeit. Das  $^{143}\text{Ce}$  ist aber wegen seiner kurzen Halbwertszeit von 33 h nach der Mindestabklingzeit von 10 Tagen bereits auf 0,7% seiner Anfangsaktivität abgefallen. Die entsprechenden Daten betragen beim  $^{144}\text{Ce}$  ( $T = 284$  d) 97,76% und beim  $^{141}\text{Ce}$  (32,5 d) 80%. Man kann also selbst für eine Gammamessung den Beitrag des  $^{143}\text{Ce}$  vernachlässigen.

Der Versuch, eine Trennung der Nuklide  $^{141}\text{Ce}$  und  $^{144}\text{Ce}$  auf Grund der verschiedenen Lage der Photopeaks im Gammaskpektrometer zu erreichen, gelingt nicht zufriedenstellend.  $^{144}\text{Ce}$  hat bei kurzen Meßzeiten nur 3 Gammapeaks: einen bei 0,036 MeV, der als Pr—K-Röntgenpeak allen drei Nukliden gemeinsam ist; einen zweiten bei 0,08 MeV, der der einzige reine  $^{144}\text{Ce}$ -Peak ist, weil der dritte bei 0,134 MeV von dem bei

<sup>12</sup> *D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier und W. J. Driscoll, J. Inorg. Nucl. Chemistry* **4**, 334 (1957).

0,145 MeV liegenden Hauptpeak des  $^{141}\text{Ce}$  in einem NaJ-Kristall-Gamma-spektrometer nicht zu trennen ist. Der erwähnte reine  $^{144}\text{Ce}$ -Peak bei 0,08 MeV sitzt auf einem Hintergrund, zu dem das sehr viel schneller abfallende  $^{141}\text{Ce}$  wesentlich beiträgt, weil auch der Rückstreupeak des  $^{141}\text{Ce}$  an jener Stelle liegt. Die Auswertung dieses Peaks wird zu ungenau.

Man ist daher gezwungen, an Stelle des  $^{144}\text{Ce}$  sein Tochterprodukt  $^{144}\text{Pr}$  zu messen. Wegen der überwiegenden Betaaktivität des  $^{144}\text{Pr}$  (sehr harte Betastrahlung von 2,98 MeV zu 98%) wird man eine Beta-messung vornehmen. Wegen dieser hohen Betaenergie erreicht man dabei gute Ausbeuten.

$^{141}\text{Pr}$ , das Tochterprodukt des hauptsächlich störenden  $^{141}\text{Ce}$ , ist stabil.  $^{143}\text{Pr}$ , das nur mehr in Spuren vorhanden sein kann, sendet Betastrahlen von nur 0,92 MeV aus, die mit Al-Absorbern, wenn es notwendig sein sollte, leicht von den dreimal so harten 2,98-MeV-Betastrahlen des  $^{144}\text{Pr}$  abgefiltert werden können.

Man wird also nach der selektiven Extraktion des Ce(IV) in die organische Phase das Nachwachsen des  $^{144}\text{Pr}$  auf den Gleichgewichtswert abwarten (10 Halbwertszeiten = 170 min) und dann das Pr(III) selektiv strippen. Wegen der harten Betastrahlung des  $^{144}\text{Pr}$  ist die wässrige Phase im Flüssigkeitszählrohr gut meßbar.

## II. Experimenteller Teil

### II.1. Extraktion der Selteneen Erden mit Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure (*HDEHP*)

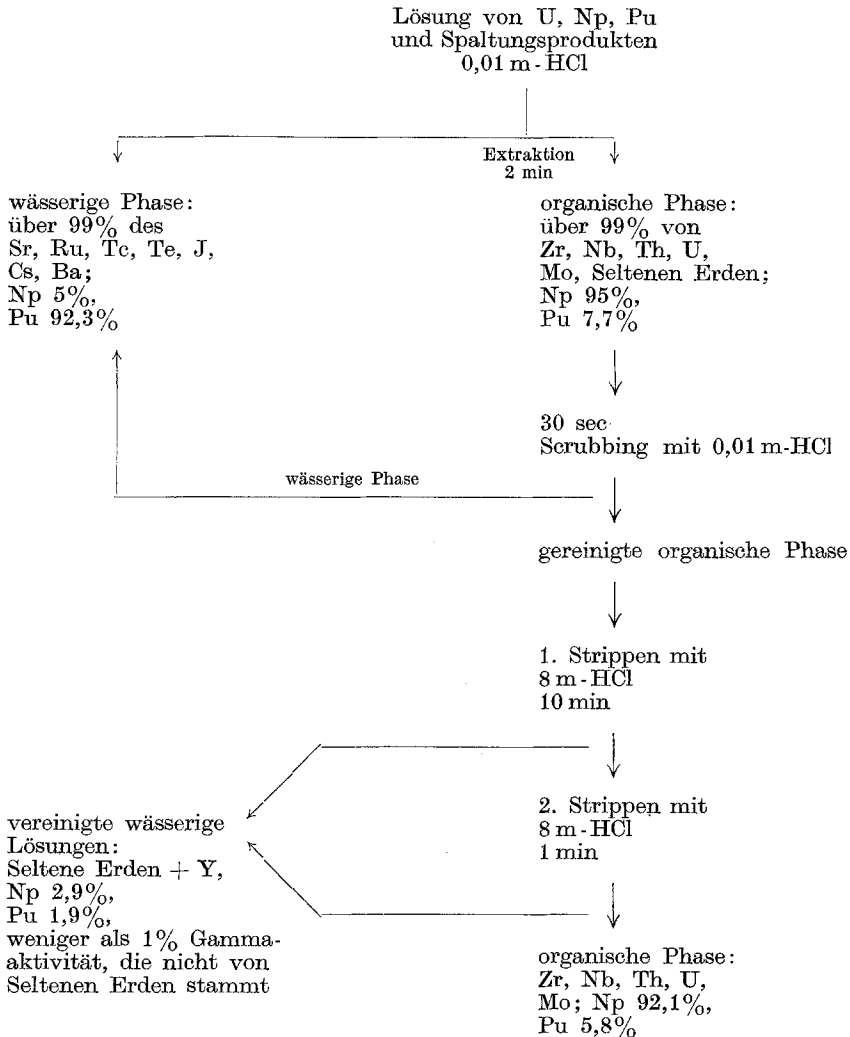
#### II. 1. 1.

*J. J. McCown* und *R. P. Larsen*<sup>1</sup> gaben eine Methode zur selektiven Extraktion trägerfreier Seltener Erden an, die gegen die bis dahin verwendeten Fällungs- und Ionenaustauschmethoden einen großen Zeitgewinn brachte. Diese Extraktionsmethode verläuft quantitativ; eine Ausbeutebestimmung an Hand eines zugesetzten Trägers ist nicht notwendig. Wir wendeten dieses Verfahren bei unserer Arbeit an.

*Arbeitsvorschrift*<sup>1</sup>. Man verdünnt die Probe auf eine Gesamtaktivität von ungefähr  $10^8$  Ipm pro 1 ml in 0,5 m-HCl oder HNO<sub>3</sub>, pipettiert ein 100  $\mu\text{l}$ -Aliquot in 5 ml Wasser in einen Scheidetrichter, fügt 5 ml 1,5 m-*HDEHP* in Toluol zu und schüttelt 2 min lang.

Die wässrige Phase wird verworfen, die organische Phase noch einmal unter Schütteln während 30 sec mit 5 ml 0,01 m-HCl gewaschen („scrubbing“). Die wässrige Phase wird wieder verworfen. Die S. E. werden hierauf aus der organischen Phase durch 10 min langes Schütteln mit 5 ml 8 m-HCl selektiv rückextrahiert. Dieses „Strippen“ wird durch weiteres Schütteln mit 4 ml 8 m-HCl (1 min lang) zu Ende geführt. Die wässrige Phase wird sodann auf 10 ml verdünnt und ein 250- $\mu\text{l}$ -Aliquot gemessen. Die Ausbeute an S. E. ist größer als 98%, die benötigte Zeit ungefähr 30 min.

Tab. 4 zeigt das angegebene *Trennschema*.

Tabelle 4. Trennschema der Extraktion der Seltenen Erden mit *HDEHP* nach *J. J. McCown* und *R. P. Larsen*<sup>1</sup>

## II. 1.2. Experimentelle Untersuchung des Trennungsganges

In der Originalliteratur<sup>1</sup> wird angegeben, daß das von der Firma Virginia-Carolina Chemical Comp. verkaufte *HDEHP*-Reagens ohne weitere Vorreinigung für die Trennung verwendet werden könne. Uns stand ein Präparat der Firma Fluka, Bis-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure (pract.), zur Verfügung. Die in den nächsten Kapiteln beschriebenen Versuche sollten darüber orientieren, ob das Reagens ebenso ohne weitere Reinigung verwendbar sei oder wie sein Extraktionsverhalten sich von dem in der Literatur beschriebenen unterscheidet.

II. 1.2.1. *Extraktion von La<sup>3+</sup> und Ce<sup>3+</sup> aus salzsaurer Lösung*

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde im TRIGA-Reaktor des Atomintitutes der Österreichischen Hochschulen 4 Stdn. lang mit einem Fluß von ungefähr 10<sup>12</sup> n.cm<sup>-2</sup>.sec<sup>-1</sup> bestrahlt. Aus dem zu 99,911% im natürlichen Isotopengemisch vorliegenden <sup>139</sup>La entstand dabei in einer (n, γ)-Reaktion als einziges aktives Nuklid <sup>140</sup>La. Das bestrahlte Nitrat wurde in 0,01 m-HCl gelöst; für die einzelnen Versuche wurden je ~ 10<sup>4</sup> Impulse, auf einem NaJ-Kristall-Gamma-Meßkopf der Fa. Philips gemessen, eingesetzt. Das Ce<sup>3+</sup> war ein vom Radiochemical Centre, Amersham, England, gekauftes, aus Spaltungsprodukten isoliertes <sup>144</sup>Ce.

II. 1.2.2. *Arbeitsweise*

Die Lanthannitrat-Probe wurde mit 5 ml 0,01 m-HCl verdünnt und in einem Kölbchen mit 5 ml 1,5 m-HDEHP in Toluol 1 min geschüttelt. Zur besseren Phasentrennung mußte zentrifugiert werden. Hierauf wurden 3 ml der organischen Phase abpipettiert und gemessen, dann mit den übrigen 2 ml wieder vereinigt. Die gesamte organische Phase wurde nunmehr einmal 10 min unter Schütteln mit 5 ml 8 m-HCl und sodann 1 min mit 4 ml 8 m-HCl gestrippt. Es wurden wieder 3 ml der organischen Phase nach dem Zentrifugieren entnommen und gemessen (s. Tab. 5).

Tabelle 5

Eingesetzte Ipm* (in 5 ml)	Ipm in 3 ml organischer Phase	% extrahiert	Ipm in 3 ml organischer Phase nach Strippen	% der in der organ. Phase enthält. Aktivität gestrippt
12794	7653	99,28	132	98,27
11456	6874	99,60	14	99,79
12823	7608	98,48	70	98,68
10842	6478	99,17	85	98,68
11214	6742	99,80	102	98,48

\* Ipm = Impulse pro Minute.

Bei den Versuchen mit <sup>144</sup>Ce wurde im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Der größte Teil der gezählten Impulse stammte daher von der energiereichen Betastrahlung der im radioaktiven Gleichgewicht stehenden, mit-extrahierten <sup>144</sup>Pr-Aktivität.

Die Arbeitsweise blieb gleich. Die Ergebnisse enthält Tab. 6.

Tabelle 6

Eingesetzte Ipm (in 5 ml)	Ipm in 3 ml organischer Phase	% extrahiert	Ipm in 3 ml organischer Phase nach Strippen	% der in der organ. Phase enthält. Aktivität gestrippt
9483	5612	98,23	51	99,1
10532	6287	99,08	77	99,88

Die Ergebnisse zeigen, daß das verwendete Reagens bei der Extraktion von La<sup>3+</sup> und Ce<sup>3+</sup> aus 0,01 m-HCl und beim Strippen mit 8 m-HCl zu den in der Literatur angegebenen Resultaten (immer über 99%) führt. Beurteilt nach dem Verhalten bei der Extraktion der dreiwertigen Lanthaniden war

das von uns verwendete *HDEHP* also dem in der Literatur<sup>1</sup> angegebenen gleichwertig.

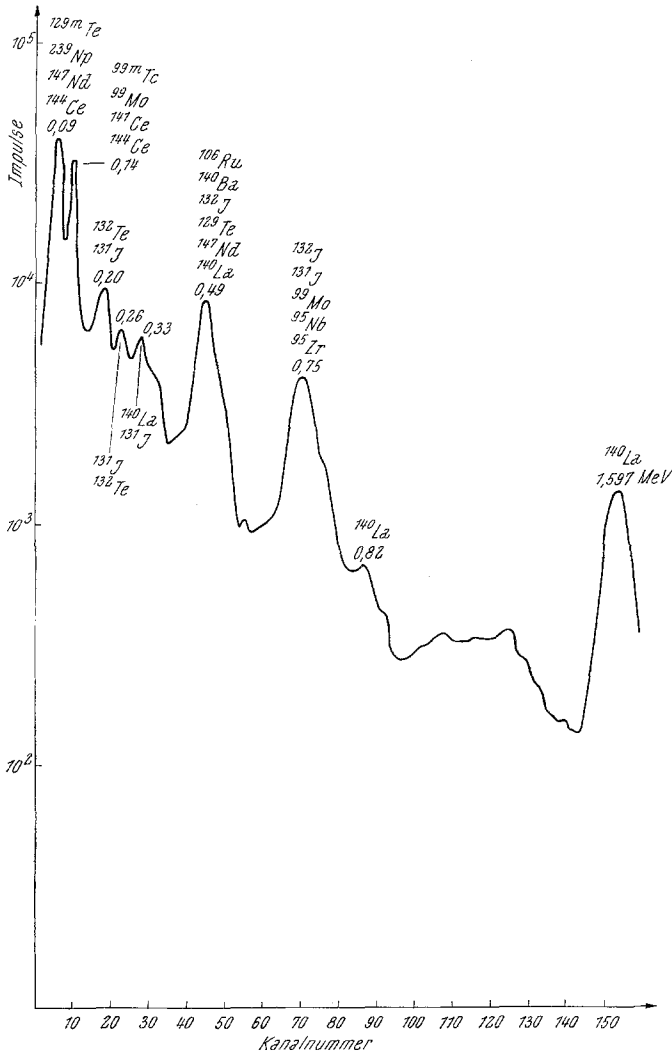


Abb. 2. Spektrum I

### II. 1.2.3. Qualitative Verfolgung des Trennganges an Hand der Gammastreifen der einzelnen Fraktionen

Wegen der Vielfalt der Radionuklide, die bei der Spaltung entstehen, erhält man sehr komplexe Gammastreifen. Man kann aber trotzdem an Hand besonders markanter Photopeaks den Weg einzelner Nuklide verfolgen und im besonderen an Hand des Gammastreifens der erhaltenen Fraktion der Seltenen Erden die Abwesenheit gewisser Nuklide zeigen.

Besonders interessant war in diesem Zusammenhang die Frage nach der Reinheit des 1,59-MeV-Peaks von  $^{140}\text{La}$ , da er zur  $^{140}\text{La}$ -Bestimmung ausgewertet werden sollte\*.

Der gesamte Trenngang wurde ungefähr 9mal an Hand der Gammapektren verfolgt. Die einzelnen Fraktionen gaben dabei ein in Beziehung auf die relative Lage der Peaks gleiches Bild. Die relative Höhe und das Aussehen des gesamten Spektrums sind wegen der verschiedenen Halbwertszeiten der Peaks stark zeitabhängig. Die Zuordnung einzelner Peaks kann durch die aus Spektren, die zu verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden, abgeleitete Halbwertszeit gestützt werden, wenn die Peaks nicht zu komplex sind.

*Arbeitsvorschrift.* Die Probe des bestrahlten Uranyl-nitrats, Uranoxids oder Uranmetalls wurde mit konz. HCl, wenn nötig mit einem Zusatz von  $\text{HNO}_3$ , in Lösung gebracht, die überschüssige Säure durch Einengen unter der UR-Lampe entfernt und aus der so konzentrierten Lösung mit einer Mikropipette die Probe zur Extraktion entnommen. Während des Trennungsganges wurden von den jeweils in Frage stehenden Phasen mit Mikropipetten Proben gezogen, die dann auf in Aluminium-Schälchen liegenden Papierfiltern aufgesaugt und unter der UR-Lampe getrocknet wurden. Die Eindampfrückstände der Proben wurden mit einer Kunststoff-Folie verschlossen.

*Trennungsgang:* Die Probe (Abb. 2, Spektrum I) wurde mit 5 ml 0,01m-HCl verdünnt und in einer Schüttelkuvette mit 5 ml 1,5m-HDEHP in Toluol 2 min geschüttelt. Mit Pipetten wurden beide Phasen getrennt und aus beiden Proben gezogen.

\* Die dabei erhaltenen Befunde wurden später durch Auswertung der Gammasppektren einzelner Foci ergänzt, die wir bei der elektrophoretischen Ionenfokussierung des erhaltenen Nuklidgemisches Seltener Erden erhielten. Die Gammasppektren dieser einzelnen Foci sind weniger komplex und daher leichter deutbar.

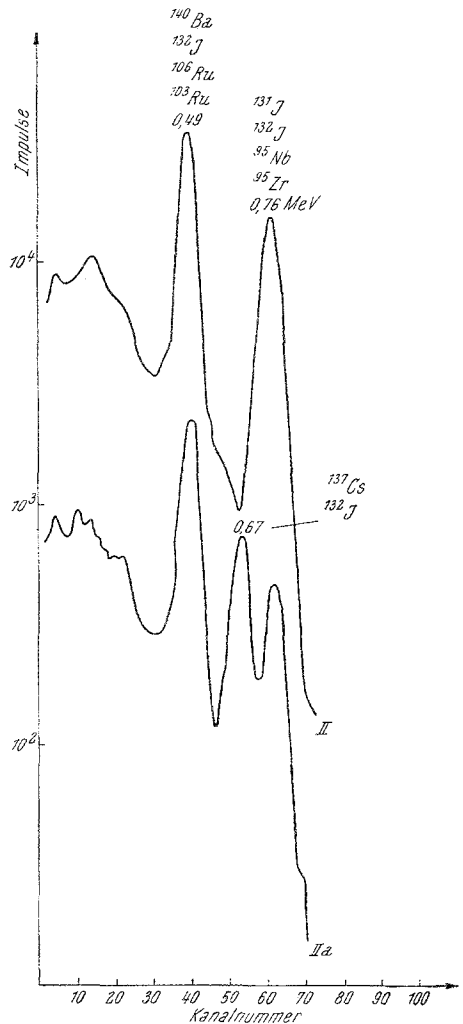


Abb. 3. Spektrum II, Spektrum IIa



Wässrige Phase nach der ersten Extraktion: Spektrum II (Abb. 3).  
 Die abgesaugte organische Phase wurde nach S. 895 gewaschen (Scrubbing).  
 Gewaschene organische Phase: Spektrum III (Abb. 4).

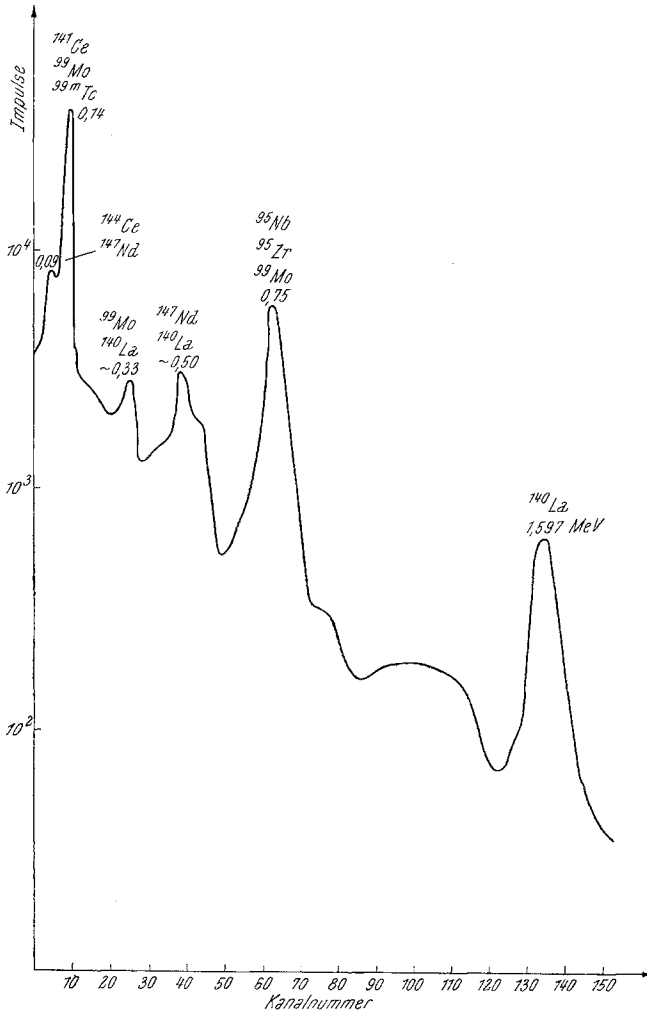


Abb. 4. Spektrum III

Wässrige Phase, mit der gewaschen wurde: Spektrum IIa (Abb. 3).  
 Organische Phase nach dem ersten Strippen (s. S. 895): Spektrum V  
 (Abb. 5).

Organische Phase nach dem zweiten Strippen (s. S. 895): Spektrum  
 Va (Abb. 5).

Wässrige Phase, die die Seltenen Erden enthält: Spektrum IV (Abb. 6).

Die erhaltenen Spektren sind wegen der verschiedenen langen Meßzeiten, die angewandt werden mußten, nicht quantitativ vergleichbar.

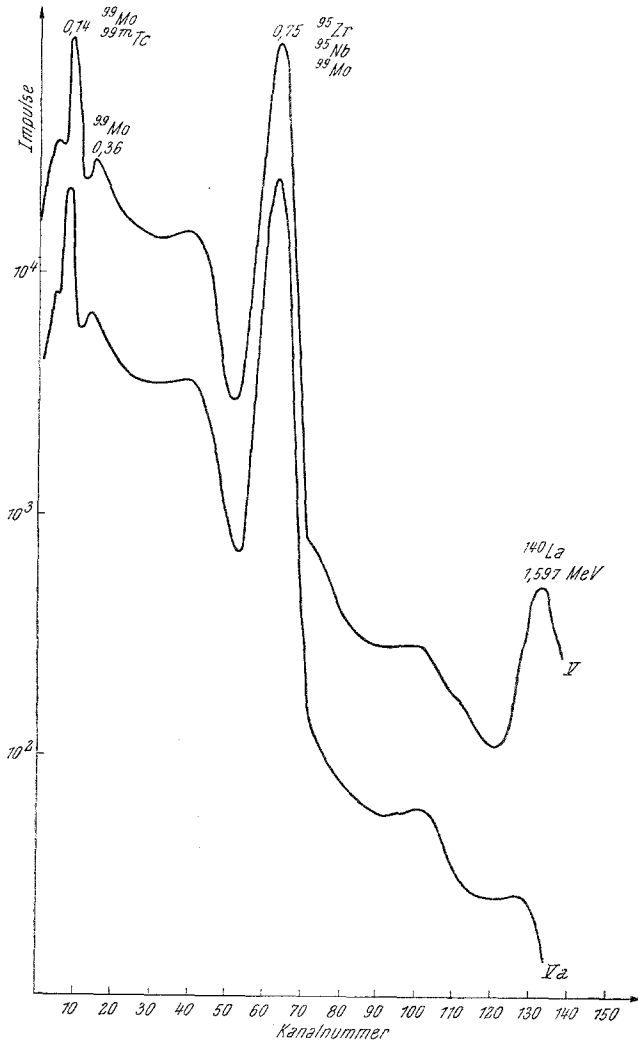


Abb. 5. Spektrum V, Spektrum Va

#### II. 1.2.4. Auswertung der Gammaspektren

Da das bei der Spaltung entstehende Nuklidgemisch sehr komplex ist und selbst nach einer Abkühlzeit von 10 Tagen noch etwa 50 Nuklide enthalten muß, sind die Gammaspektren nicht ohne weiteres deutbar.

Nur durch das Vorhandensein oder Fehlen prominenter Peaks wird der Weg einzelner Nuklide markiert.

Das verwendete bestrahlte Uranoxid wurde ungefähr 11 Tage nach Bestrahlungsende aufgearbeitet.

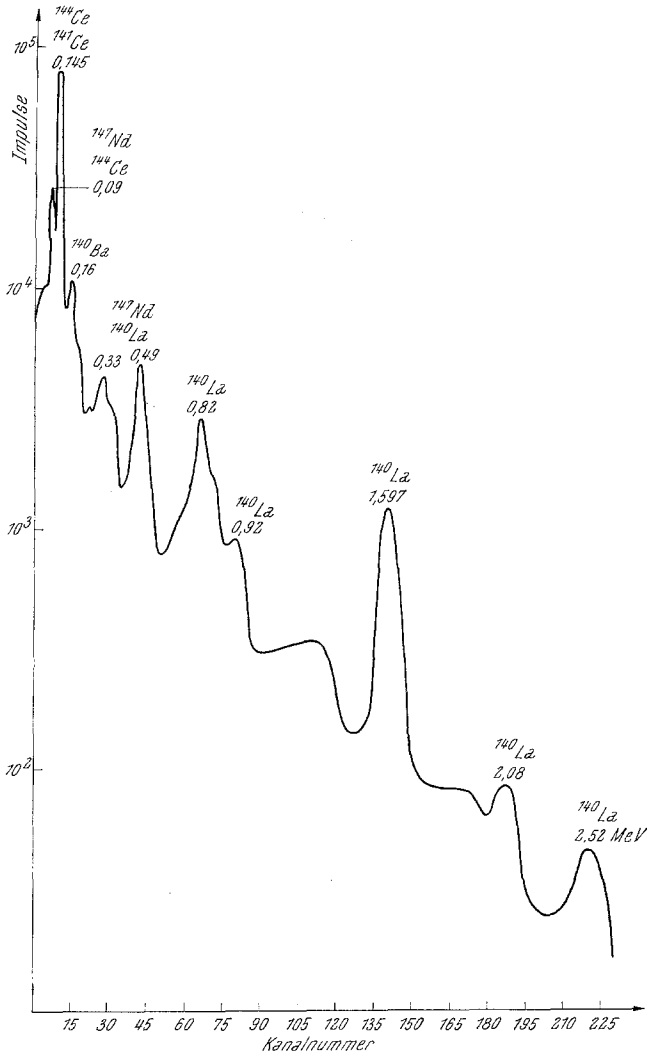


Abb. 6. Spektrum IV

Spektrum I zeigt, daß trotz der Vielfalt an Nukliden nur relativ wenige Peaks auftreten, die aber dann als Mischpeaks verschiedener Aktivitäten nach einer kompliziert zusammengesetzten Abklingkurve abfallen. Eine Analyse der Abklingkurven bringt in solchen Fällen wenig

Nutzen. Die angemarkten einzelnen Zuordnungen sollen die Beiträge zu den Peaks ohne Anspruch auf Vollständigkeit umreißen.

Man sieht jedoch schon hier die besondere Nachweisempfindlichkeit der Gammaskpektrometrie für das  $^{140}\text{La}$ , dessen Peak bei 1,597 MeV der markanteste Peak  $> 1$  MeV im Spaltproduktgemisch ist.

Spektrum II zeigt, daß in der wässrigen Phase nach der ersten Extraktion neben Cs, Ru, J und Ba ein Teil des Zr—Nb zurückbleibt.

Spektrum IIa (Waschlösung) läßt erkennen, daß von dem extrahierbaren Zr mit der Waschlösung nur mehr wenig in die wässrige Phase geht; der 0,67-Peak des  $^{137}\text{Cs}$  und des  $^{132}\text{J}$  kann daher stärker hervortreten. Auch restliches Ru wird in dem Waschschrift entfernt.

Spektrum III (gewaschene organische Phase) zeigt neben den Peaks der Seltenen Erden die Peaks von  $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$  und  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ .

Aus Spektrum V geht hervor, daß die organische Phase nach dem ersten Strippen immer noch etwas  $^{140}\text{La}$  enthält, das aber, wie

Spektrum Va verdeutlicht, mit dem zweiten Strippen entfernt wird. Die organische Phase enthält dann sichtbar nur mehr die Aktivitäten  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  und  $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$ .

Spektrum IV ist das Spektrum der Fraktion, die aus reinen Seltenen Erden bestehen sollte. Der für die Bestimmung des  $^{140}\text{La}$  ausgewertete Peak ist der markanteste Peak des ganzen Gammaskpektrums. Die Aktivität des  $^{140}\text{La}$  überwiegt so sehr, daß das Spektrum im Bereich über 0,33 MeV wie ein reines  $^{140}\text{La}$ -Spektrum aussieht. Wieder zeigt sich die besondere Empfindlichkeit der  $^{140}\text{La}$ -Bestimmung.

Ein im Spektrum bei 0,16 MeV auftretender Peak läßt jedoch vermuten, daß etwas  $^{140}\text{Ba}$  durch eine Fremdkomponente des *HDEHP* mit-extrahiert wurde. Wenn diese Zuordnung des 0,16-MeV-Peaks stimmt, dann muß die Abfallkurve des 1,597-MeV-Peaks von einer Neigung, die der Halbwertszeit des reinen  $^{140}\text{La}$  (40,2 h) entspricht, in eine Kurve mit der Halbwertszeit des  $^{140}\text{Ba}$ -Mutternuklides übergehen. Es wurde daher das Spektrum IV in einem anderen Fall über ungefähr 13 Tage gemessen (Tab. 7).

Tabelle 7. Spektrum IV (11. VI. 1963)

Gemessen nach Stunden	Meßzeit in min	Impulse des 1,597-MeV- Peaks des $^{140}\text{La}$	Ipm
0	8	2425	296—309
59	8	880	110
144,16	40	1916	48—47
186,5	40	1429	34—36
238	40	967	23—24
306,7	80	1378	16—17

Man erkennt (Abb. 7), daß die Abfallkurve nicht die Gerade eines reinen Nuklides ist, sondern, mit der erwarteten Halbwertszeit von ungefähr 40 Stdn. beginnend, immer flacher wird. Die Halbwertszeit zwischen den beiden letzten Meßpunkten beträgt schon ungefähr 144 Stdn. Wie die späteren Resultate der elektrophoretischen Ionenfokussierung der extrahierten Seltenen Erden noch bestätigen werden, ist diese Verlängerung der Halbwertszeit auf eine Verunreinigung durch mitextrahiertes  $^{140}\text{Ba}$  zurückzu-

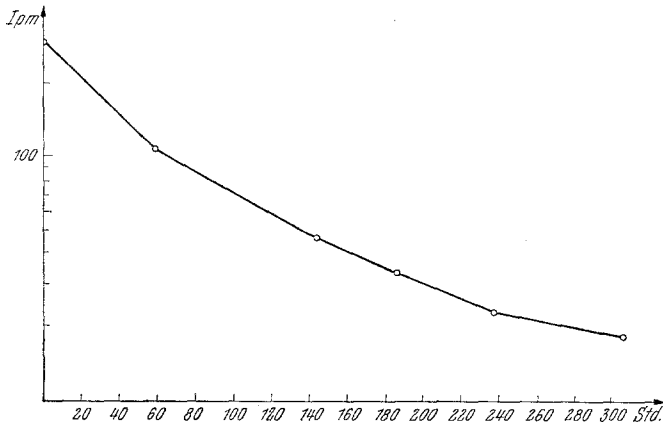


Abb. 7. Spektrum IV vom 11. Juni 1963; Abfall des 1,597-MeV-Peaks des  $^{140}\text{La}$

führen. Ein Spektrum einer Seltenen Erdfraktion vom 10. V. 1963 zeigte nach einem halben Jahr ein reines  $^{144}\text{Ce}$ -Spektrum. Außer  $^{140}\text{Ba}$  konnte also keine längerlebige Verunreinigung festgestellt werden.

## II. 2. Reinheitsprüfung durch elektrophoretische Ionenfokussierung

Da in einem komplexen Spektrum einzelne Verunreinigungen durch sehr intensive Komponenten verdeckt werden können, wurde das bei der Extraktion erhaltene Gemisch Seltener Erden noch mittels der elektrophoretischen Ionenfokussierung untersucht. Diese von *E. Schumacher*<sup>2-9</sup> ausgearbeitete Methode, deren Anwendung zur Trennung der S. E. von *W. Friedli* und *E. Schumacher*<sup>13</sup> beschrieben wurde, ist zur Zeit wohl die schnellste Methode zur Trennung eines Gemisches Seltener Erden. Wir haben in einer langen Reihe von Versuchen die Ergebnisse der schweizerischen Autoren bestätigt gefunden. Die zur Trennung trägerhaltiger Lösungen Seltener Erden optimalen Versuchsbedingungen wurden hier auf die Analyse des *trägerfreien Spaltungserdengemisches* übertragen. Die dabei erhaltenen Resultate waren in der relativen Lage der Foci nicht so gut reproduzierbar wie bei der elektrophoretischen Ionenfokussierung trägerhaltiger Lösungen. Eine Adsorption der trägerfreien Radionuklide am Auftragungsort auf dem Papierstreifen war trotzdem nie feststellbar.

<sup>13</sup> *W. Friedli* und *E. Schumacher*, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1829 (1961).

## II. 2.1. Versuchsbedingungen

Kathodenlösung: 0,3m an  $(NH_4)_2 HNTA^*$  und Ammoniumacetat  
 Anodenlösung: 0,1m-HCl  
 Spannung: 860 V  
 Trennzeit: 5 min  
 Streifendimensionen:  $1 \times 15,4$  cm.

Die Streifen wurden nach dem Trocknen in 1 mm breite Querstreifen zerschnitten und ihre Gammaaktivität mit einer Philips-Gamma-sonde ge-

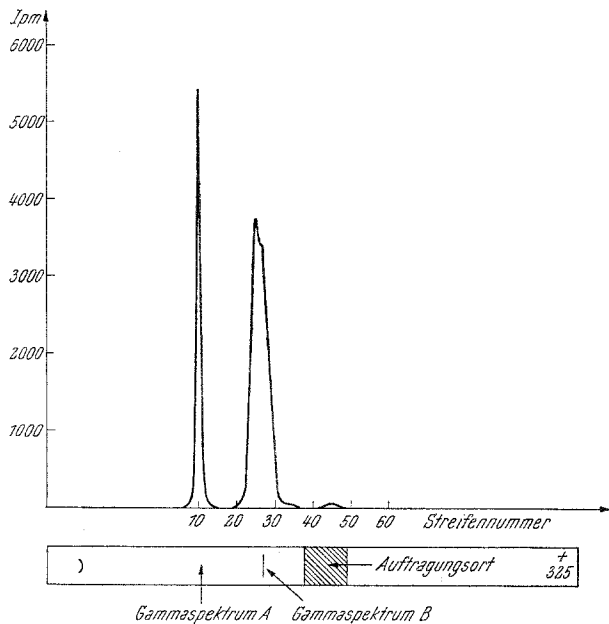


Abb. 8

messen. Die dabei registrierten Foci wurden ausgesondert und im Gamma-spektrometer gemessen. Als Beispiel sei der Streifen Nr. 325 gezeigt (Abb. 8). Die elektrophoretische Ionenfokussierung wurde dort erst längere Zeit nach der Abtrennung der Seltenen Erden aus dem Spaltungsproduktgemisch vorgenommen;  $^{140}La$  und  $^{90}Y$  waren daher schon abgeklungen. Alles auf diesem Streifen feststellbare  $^{140}La$  war also schon die nachgebildete Tochter des als Verunreinigung mitextrahierten  $^{140}Ba$ .

Wie die Gammaspektren A und B (Abb. 9) zeigen, bestand der erste Focus (ganz links) aus einem  $^{140}Ba/^{140}La$ -Gemisch, der zweite Focus war reines  $^{140}La$ . Die Trennung dieser beiden Foci ist sehr gut. Der dritte Focus war eine Mischung von  $^{144}Ce$  und  $^{147}Nd$ . Der bei einer früheren Fokussierung noch sichtbare vierte Focus zeigte nur die Bremsstrahlung des  $^{90}Y$ .

Es wies also auch das Fokussierungsspektrum des durch HDEHP-Extraktion erhaltenen Nuklidgemisches nur eine einzige Verunreinigung, das  $^{140}Ba$ , auf.

\* Ammoniumsalz der Nitrilotriessigsäure.

### II. 2. 2. Bedeutung der $^{140}\text{Ba}$ -Verunreinigung für die Auswertbarkeit des $^{140}\text{La}$ -Peaks bei 1,597 MeV

Wenn alles in der Mischung vorhandene  $^{140}\text{Ba}$  mitextrahiert worden wäre, dann wäre der La-Gehalt ebenso ein Maß für die Gleichgewichtsmenge

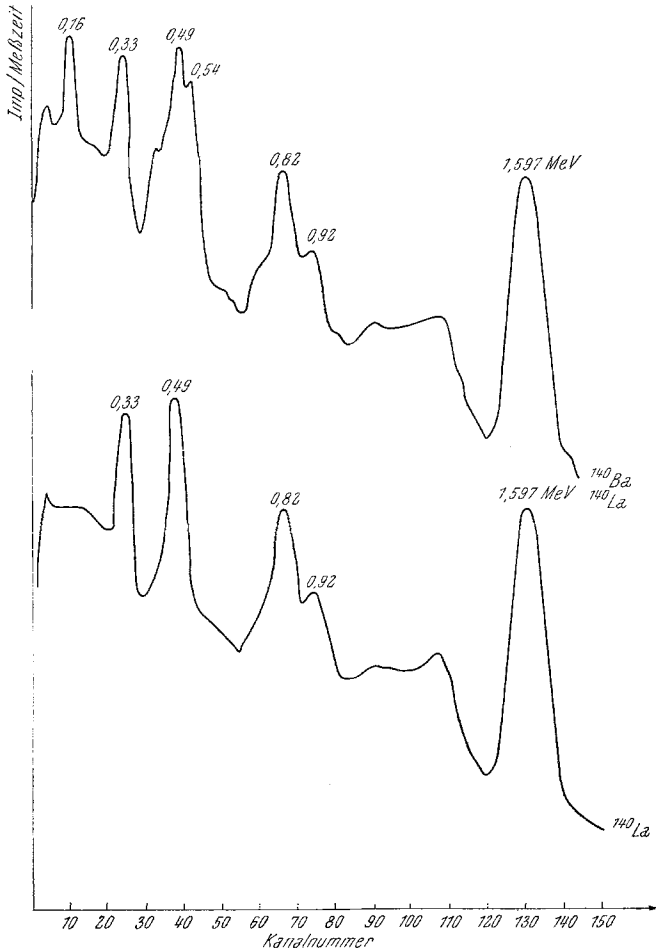


Abb. 9. Streifen 325

$^{140}\text{Ba}$  wie bei der Extraktion von reinem  $^{140}\text{La}$  allein. Stehen in einem Gemisch die beiden Nuklide *nicht miteinander im Gleichgewicht*, so wird der  $^{140}\text{La}$ -Peak bei 1,597 MeV mit einer Halbwertszeit zwischen 40,2 Stdn. und 12,8 Tagen abfallen. Die Länge der Halbwertszeit ist ein Maß für die Reinheit des Peaks.

Da wir zeigen konnten, daß der 1,597-MeV-Peak mindestens während der ersten 50 Stdn. nach der Extraktion mit der Halbwertszeit von  $^{140}\text{La}$

abfällt, ist er während dieses Zeitraumes ein gutes Maß für den  $^{140}\text{La}$ -Gehalt der Probe. Die Verunreinigung des Extraktionsmittels beeinträchtigt die Bestimmung also nicht.

### II.3. Extraktion von Cer aus salpetersaurer Lösung

Zur Abtrennung des Cers von den übrigen dreiwertigen Lanthaniden und Yttrium ist die Überführung des durch Extraktion erhaltenen Nuklidgemisches, das in 8 m-HCl vorliegt, in ein salpetersaures Medium notwendig, da sonst die Oxydation  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$  infolge der Lage der Redoxpotentiale des  $\text{Ce}^{4+}$  und des Chloridions nicht möglich ist.

Im Prinzip könnte man die Lösung einengen und durch Zusatz großer Mengen  $\text{HNO}_3$  die Salzsäure austreiben.

*Peppard*<sup>12</sup> hat jedoch nachgewiesen, daß bei der *HDEHP*-Extraktion der Lanthanide keines der in der wässrigen Phase vorhandenen Anionen in die organische Phase eingeht und daß im Bereich der verwendeten Mineralsäurekonzentrationen die Natur der Mineralsäure keinen Einfluß auf den Extraktionskoeffizienten hat. Dies wurde für HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HClO}_4$  gezeigt.

Eine weitere *HDEHP*-Extraktion der Seltenen Erden aus der mit  $\text{NH}_3$  auf eine Molarität von 0,01 m-HCl gebrachten Lösung, verbunden mit einem Strippen dieser Aktivität mit 10 m- $\text{HNO}_3$ , ist weniger zeitraubend und verlustreich als das Abrauchen mit konz.  $\text{HNO}_3$  und bietet überdies den Vorteil, ein zusätzlicher Reinigungsschritt zu sein. *Peppard*<sup>14</sup> konnte zeigen, daß  $\text{Ce}^{4+}$  mittels einer Extraktion aus einer Mischung von 10 m- $\text{HNO}_3$  und 1 m- $\text{KBrO}_3$  mit *HDEHP* in n-Heptan von dreiwertigen Lanthaniden, Sr und Ba getrennt werden kann.

Da das von uns verwendete Extraktionsmittel nicht ganz reine *HDEHP* war und von dem in der Literatur beschriebenen Verhalten durch eine gesteigerte  $^{140}\text{Ba}$ -Extraktion abwich, untersuchten wir auch die notwendige Cerabtrennung.

#### II.3.1. Extraktion des $\text{Ce}^{3+}$ aus 0,01 m- $\text{HNO}_3$ mit 1,5 m-*HDEHP* in Toluol

Die Extraktion erfolgte mit  $^{144}\text{Ce}$  als Tracer in einer Extraktionsküvette bei 1 min Schüttelzeit. Je 5 ml der beiden Phasen wurden ins Gleichgewicht gesetzt; 4 ml der wässrigen Phase wurden nach der Extraktion abpipettiert und im Flüssigkeitszählrohr gemessen. An Zählraten über 10000 Ipm wurden Totzeitkorrekturen angebracht (Tab. 8).

Tabelle 8

Versuch Nr.	Eingesetzte Imp/10 min	Impulse von 4 ml $\text{H}_2\text{O}$ -Phase nach der Extraktion	Auf 5 ml $\text{H}_2\text{O}$ -Phase berechnete Gesamtimpulse nach der Extraktion	Cer, nicht extrahiert, in %
1	69200	197	247	0,35
2	33851	47	58,7	0,174
3	36689	22	27,5	0,075
4	29280	26	32,5	0,11
5	30104	44	55	0,177

<sup>14</sup> D. F. Peppard, G. W. Mason und S. W. Moline, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 141 (1957).



Bei den Versuchen 3, 4 und 5 wurde vor der Extraktion etwa vorhandenes  $Ce^{4+}$  mit  $H_2O_2$  reduziert.

Die Resultate zeigen, daß die Extraktion in allen Fällen über 99,5% der Aktivität umfaßte.

### II. 3.2. Trennung von $Ce^{3+}$ und $Pr^{3+}$ von $Ce^{4+}$

Der erste Schritt zur Trennung des  $Ce^{3+}$  von anderen dreiwertigen Lanthaniden ist eine selektive Oxydation des  $Ce^{3+}$  zu  $Ce^{4+}$ . Da die zur Oxydation

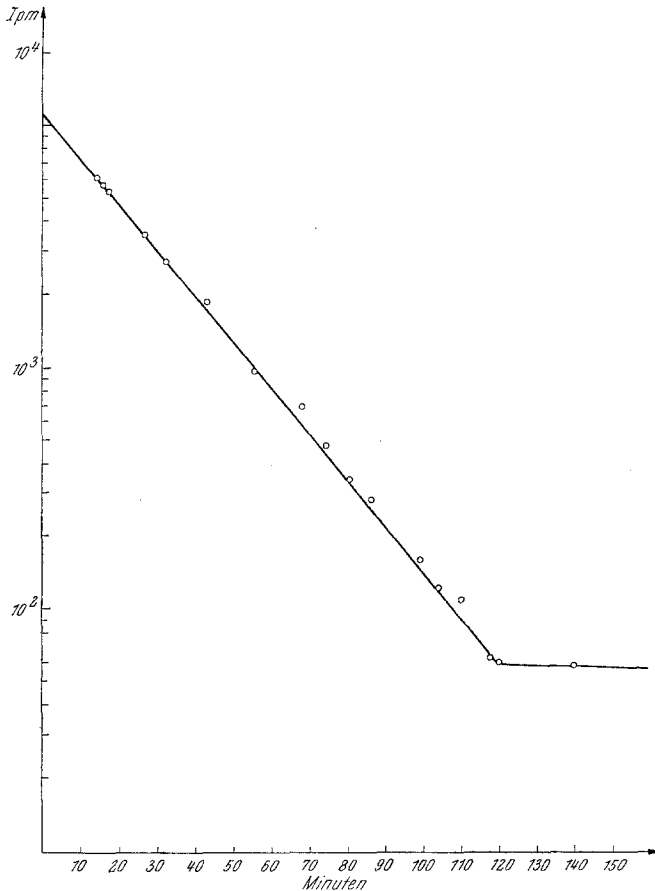


Abb. 10. Versuch 1, Trennung  $^{144}Ce/^{144}Pr$ ; Abfall der  $^{144}Pr$ -Aktivität

verwendete Mischung aus  $KBrO_3$  und 10m- $HNO_3$  sehr aggressiv ist, muß man zu einem oxydationsbeständigeren Lösungsmittel als Toluol übergehen. Bringt man die Oxydationslösung mit Toluol in Kontakt, so setzt sofort eine heftige Reaktion ein, die radiochemisches Arbeiten unmöglich macht. Versuche mit käuflichem, nicht besonders gereinigtem n-Heptan (Riedel-de-Haën) zeigten, daß der Aromatengehalt auch dieses Produktes noch zu einer heftigen Reaktion führt. Die Wahl fiel daher auf  $CCl_4$  als Lösungsmittel.

Die in der Literatur empfohlene obige Mischung hat einen sehr großen Überschuß an Oxydationsmittel. Es genügt aber für die  $Ce^{3+}$ -Oxydation, wenn man die an  $HNO_3$  10m-Lösung mit einer Spatelspitze  $KBrO_3$  versetzt und hierauf 2 min lang mit einer Mischung aus  $CCl_4:HDEHP$  im Volumsverhältnis 3:1 extrahiert. Unsere Erfahrungen stimmen hier mit den Erfahrungen überein, die *E. Schmid*<sup>15</sup> bei der Extraktion von  $Ce^{4+}$  mit *TBP* gemacht hat.

$^{144}Ce$ , versetzt mit ungefähr 40 mg  $Ce^{3+}$ -Träger, wurde mit einer Spatelspitze  $KBrO_3$  in 5 ml 10m- $HNO_3$  aufoxydiert und dann mit 5 ml Extraktionslösung 2 min lang extrahiert. In der wässrigen Phase wurde hierauf der Abfall des  $^{144}Pr$  bis zu einem annähernd konstanten Wert verfolgt (Abb. 10). Vor der Extraktion wurden im Flüssigkeitszählrohr 14428 Ipm gemessen, was bei Berücksichtigung der Totzeit eine Impulsrate von 15020 ergab. In der wässrigen Phase fiel die Aktivität in 120 min auf 62—64 Ipm ab. Dies entsprach einer Extraktion von 99,57%  $Ce$ . Der Abfall der  $^{144}Pr$ -Aktivität war während 7 Halbwertszeiten in der üblichen halblogarithmischen Darstellung linear. Dies bedeutet eine radiochemische Reinheit von mindestens 99,2%. Die für den Rückschluß auf die  $^{144}Ce$ -Gleichgewichtsaktivität hinreichende Reinheit war also erreicht.

In zwei weiteren Versuchen wurde der Arbeitsgang nicht geändert, jedoch trägerfreies  $^{144}Ce$  eingesetzt: erreichte Extraktion 99,22% bzw. 99,12%.

Demnach ist die Extraktion von  $Ce^{4+}$  und damit die Trennung des  $Ce$  von den anderen Lanthaniden auch mit dem hier beschriebenen Extraktionsmittel möglich.

In einigen Modellversuchen untersuchten wir auch das Strippen des  $Ce^{4+}$  aus der organischen Phase. Dabei zeigte sich, daß bei diesem — für die Fragestellung der vorliegenden Arbeit nicht wichtigen — Schritt Schwierigkeiten auftreten. Mit allen verwendeten Reduktionsmitteln ( $H_2O_2$ ,  $NaN_3$  und  $NH_2OH \cdot HCl$ ) wurden bei 2 min langem Schütteln mit 10 m- $HNO_3$  nur etwa 80% des  $Ce^{4+}$  gestrippt. Dies deutete darauf hin, daß die Reduktion mit allen drei Reduktionsmitteln ungefähr gleichartig verlief.

Vollständige Rückextraktion wurde aber unter Reduktion mit  $NaN_3$  in 10 min Schüttelzeit mit 10 m- $HNO_3$ , gefolgt von 1 min langem Schütteln mit konz.  $HNO_3$ , erreicht.

Dem Bundesministerium für Verkehr und Elektrizitätswirtschaft sind wir für die Gewährung von Forschungsmitteln zu Dank verpflichtet.

<sup>15</sup> *E. Schmid*, Dissertation, Universität Wien, 1962.