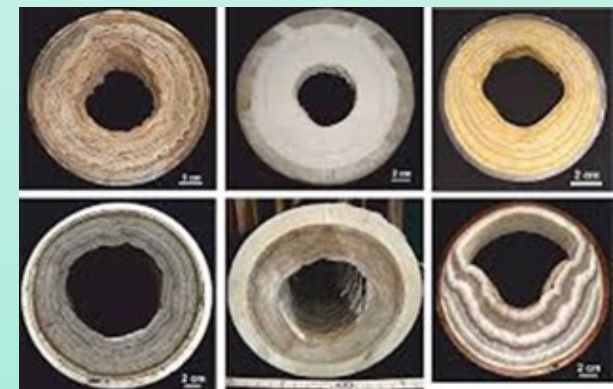


Zwei Extraktionschromatographie-Aufbauten für die Trennung von U, Pu, Am/Cm, Sr

A.Nothstein, U. Hoepfner-Kramar, S.Lude Karlsruher Institut für Technologie

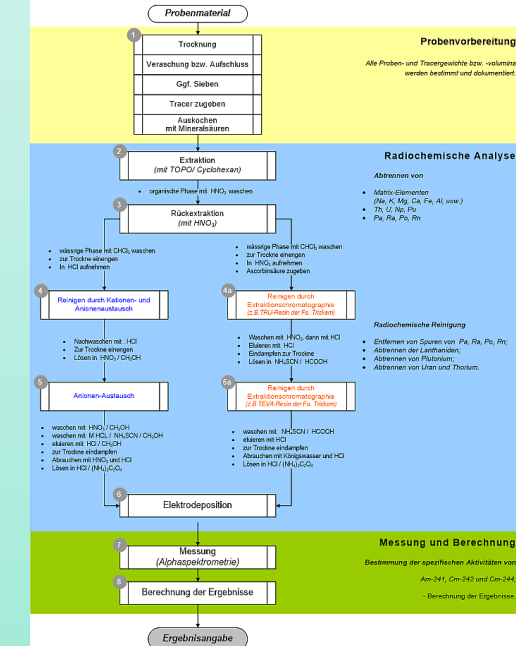
Problemstellung

- Low-Level Analytik von Routineproben
- Bestimmung von α - und β -Strahlern
- Für:
 - ❖ Umgebungsüberwachung
 - ❖ Freimessung
 - ❖ Deklarationsanalytik
 - ❖ NORM Analytik



Scallings in Geothermie Röhrensystemen

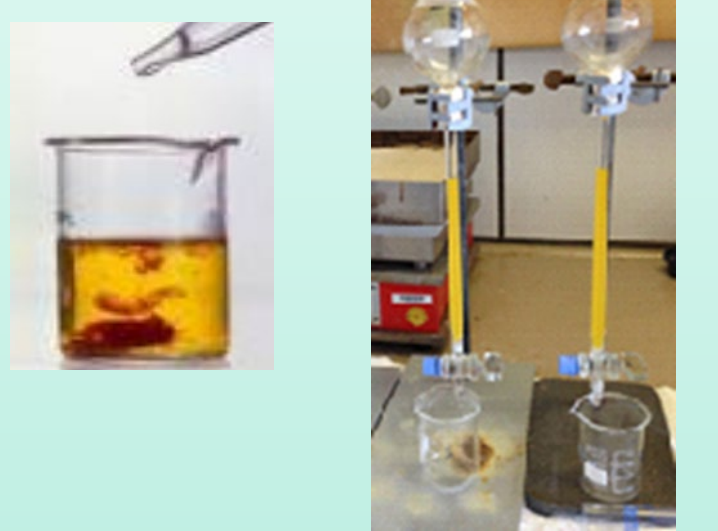
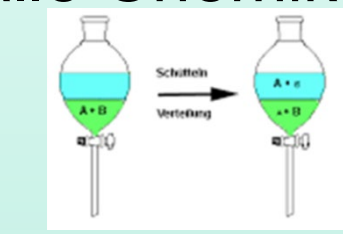
- **sehr niedrige NWG gefordert**
zwischen 0,1 bis 0,00001 Bq/g Frischmasse
D.h: große Probenmengen erforderlich
zwischen 1 g und 10 kg Frischmasse
- α - und β -Strahler werden von der Matrix abgeschirmt
D.h. die Matrix muss abgetrennt werden
das geht nur mit chemischen Verfahren aus einer Lösung



Klassischer radiochemischer Trennungsgang von der Rohprobe bis zum Messpräparat

Klassische Radioanalytik

- Basierend auf der anorganischen, nasschemischen Analytik
= H_2S -Praktikum 😊 → für alle Chemiker
- ❖ flüssig-flüssig Extraktion
- ❖ Fällungsreaktionen
- ❖ Ionenaustausch
- Abtrennung von Elementgruppen (Matrix)
- Abtrennung einzelner Elemente voneinander
 - Sehr robuste, aber Zeit- und Chemikalien-aufwändige Verfahren
 - In der Praxis meist ein Trennungsgang pro Nuklid
 - Weiterentwicklung sehr aufwändig, unökonomisch
 - Für kleine Labore mit breitem Analysenspektrum nicht kostendeckend



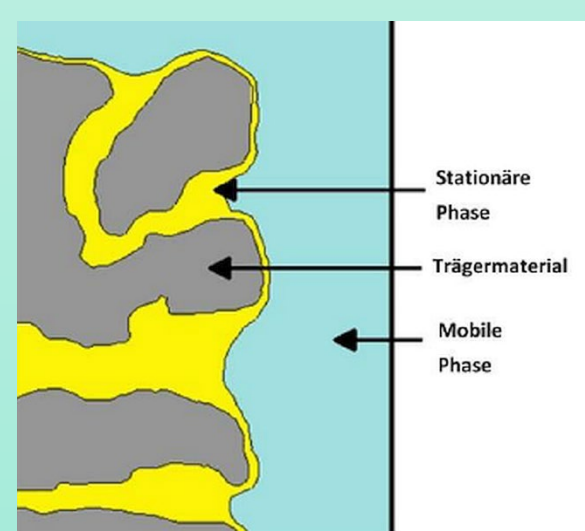
Alternative zu klassischen radiochemischen Trennungsgängen:

Extraktionschromatographie

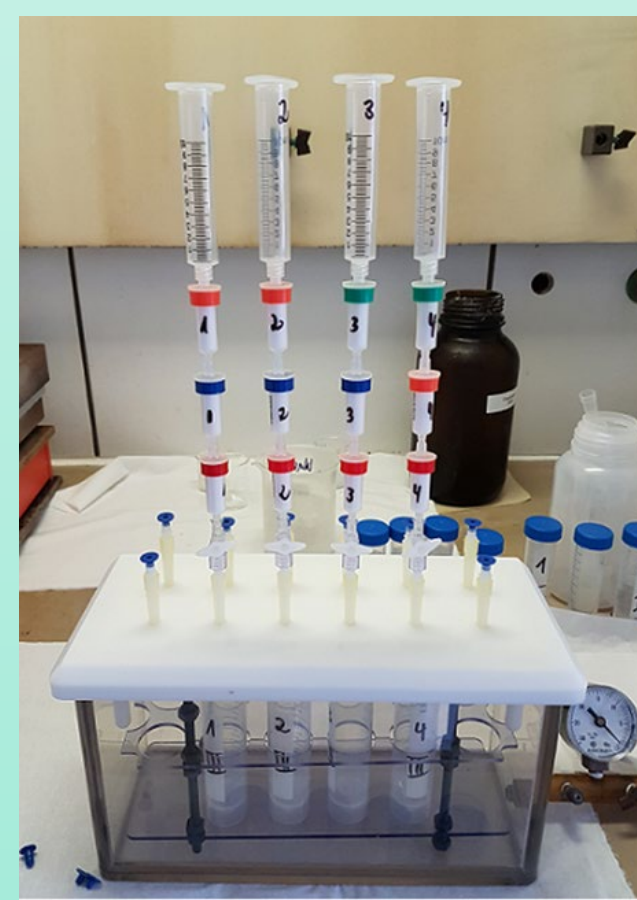
Aufbau

- Ionentauscher Grundmaterial → große Oberfläche
- Mit Element-selektiver Beschichtung zur Adsorption
- Kleinvolumig, z.B. als Säule gepackt
- Im Durchfluss oder batchweise betrieben
- Aufnahmefähigkeit hängt ab von:
 - Größe der aktiven Oberfläche
 - Säulenlänge
 - Durchflussgeschwindigkeit
 - Reaktionsgeschwindigkeit
 - Konkurrenzreaktionen

- Säulen beliebig kombinierbar
- Konfektioniert
- Einfach zu handhaben

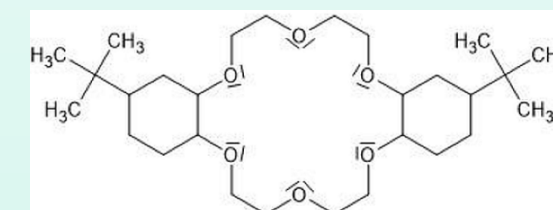


[1]



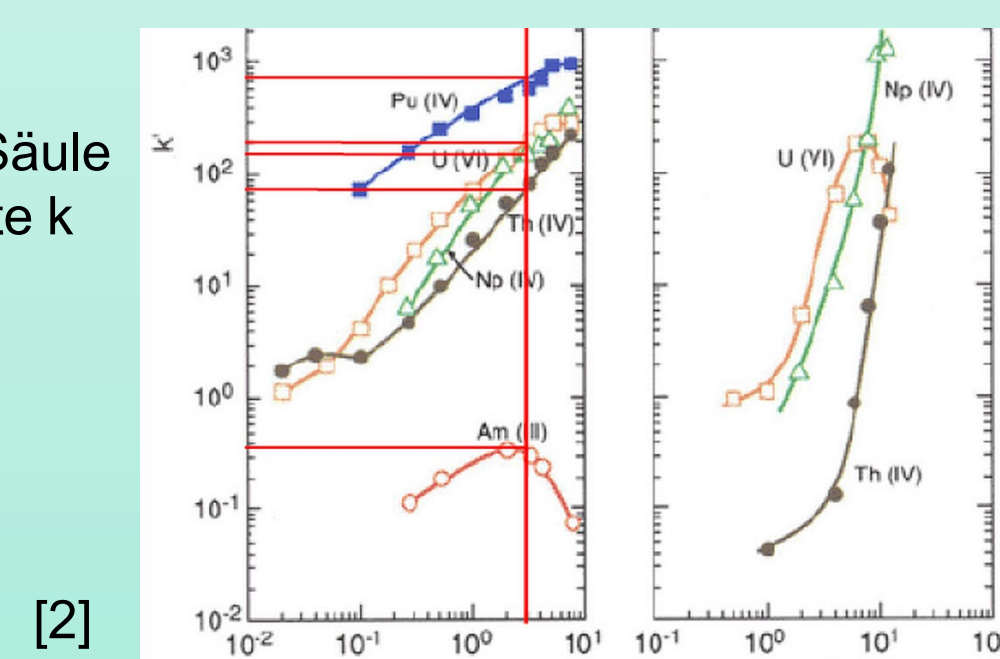
Extraktionsmittel:

- Sehr variabel, z.B.
 - Komplexbildner für Kationen und Anionen
 - Chelatkomplexbildner für Metallionen
 - Kronenether selektiv für Größe und Ladung
 - Elementspezifische Reaktanden wie Dimethylglyoxim für Ni^{2+}
- Je nach Chemie der beaufschlagten Lösung unterschiedliche Reaktion des Säulenmaterials
- Funktion von z.B. pH, Eh, Komplexbildungsmittel



UTEVA Extr. Chr. Säule
Rückhaltekonstante k
als Funktion von:

- ❖ Element
- ❖ Wertigkeit
- ❖ Säurestärke



[2]

➔ Alle Analyten in der Beaufschlagungslösung müssen in der richtigen Speziation vorliegen

Vorteile:

- gekoppelte Trennungsgänge einfach realisierbar
- deutlich schneller als klassische Radiochemie
- geringer Chemikalieneinsatz

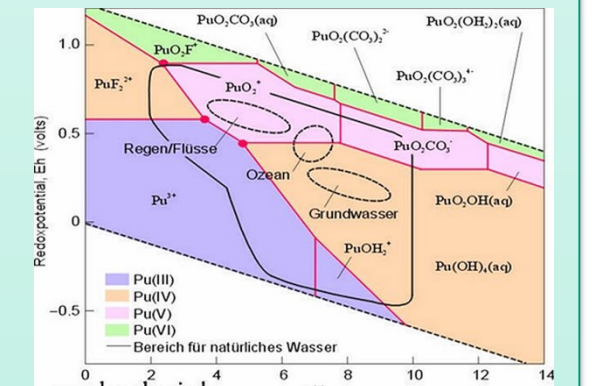
Nachteile

- Säulenmaterial teuer, Regeneration aufwändig
- zeitlich rentabel nur für gekoppelte Trennungsgänge

Gekoppelte Trennungsgänge heißen:

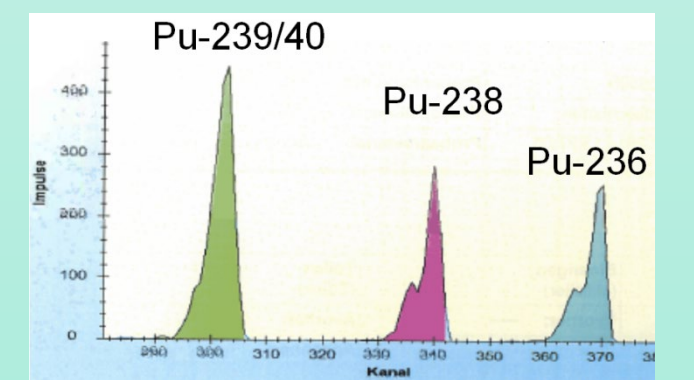
[3]

- 1) Eine Lösung für alle Säulen
→ Speziation muss für jeden Analyten stimmen
→ Konkurrierende Reaktionen müssen berücksichtigt werden sowohl mit anderen Analyten als auch Störionen
→ Reihenfolge der Säulen für jedes analytische Problem anpassen



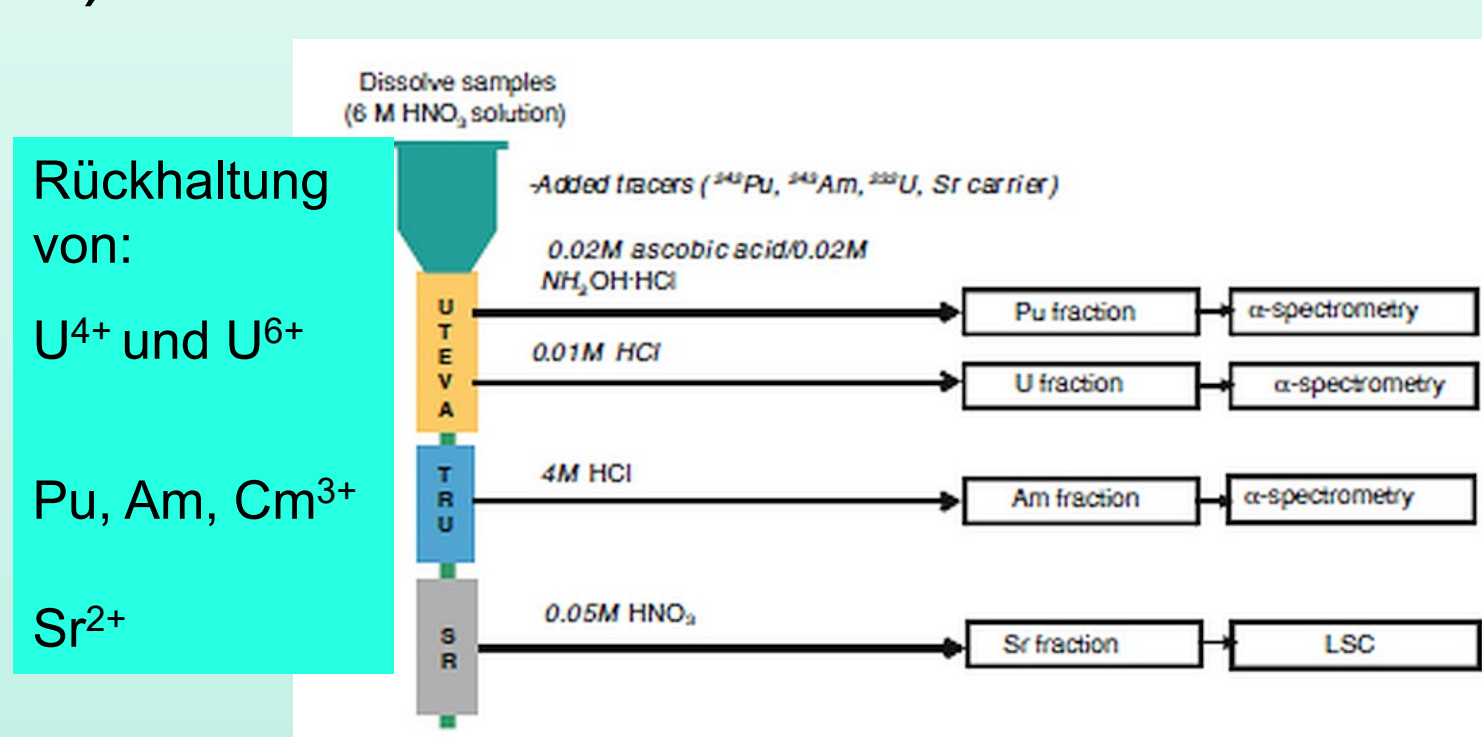
2) Mehrere Tracer in einer Lösung

- Überlagerung durch Verunreinigungen der Tracer berücksichtigen
 - Überlagerungen durch Töchter der Tracer berücksichtigen
- z.B. Tochter von Pu Tracer Pu-236 ist U-232 = U-Tracer



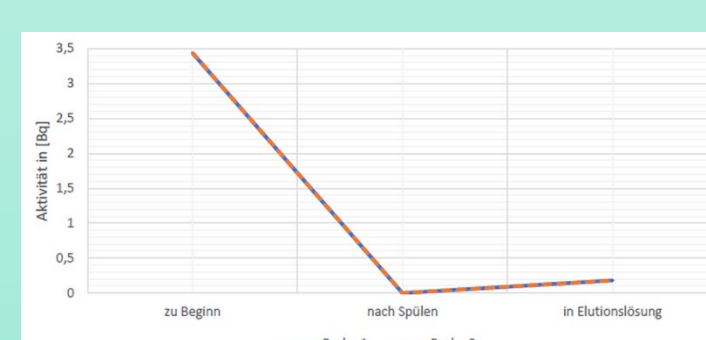
Gegenüberstellungen zweier Trennungsgänge mit Extraktionschromatographie

a) UTEVA → TRU → Sr



Probleme:

- 1) Am/Cm auf TRU nicht gut gebunden
→ Auswaschung von Am schon bei Waschen der Säule für Chemikalienwechsel



Am-243 Konzentration
❖ bei Aufgabe
❖ nach Spülen mit 2M HNO_3
❖ nach Elution

Probleme:

- 2) Pu^{3+} in vielen Matrices nicht stabil
→ Abscheidung von U und Pu^{4+} auf UTEVA
- 3) Um Am/Cm von Pu trennen wird auf der TRU
 - Pu^{3+} zu Pu^{4+} aufoxidiert
 - Am/Cm ausgewaschen
 - Pu^{4+} zu Pu^{3+} reduziert und ausgewaschen

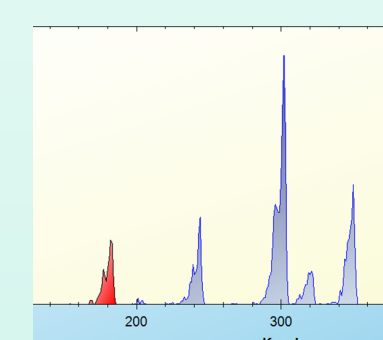
→ Ausbeuten oft schlecht

4) Ausbluten der TRU Säule

- Bei nachfolgender Elektrodeposition der α -Strahler: schlechte Ausbeute



Elektrodeponierte Dünnschicht-Präparate für die α -Spektrometrie



b) TEVA → UTEVA → DGA → Sr

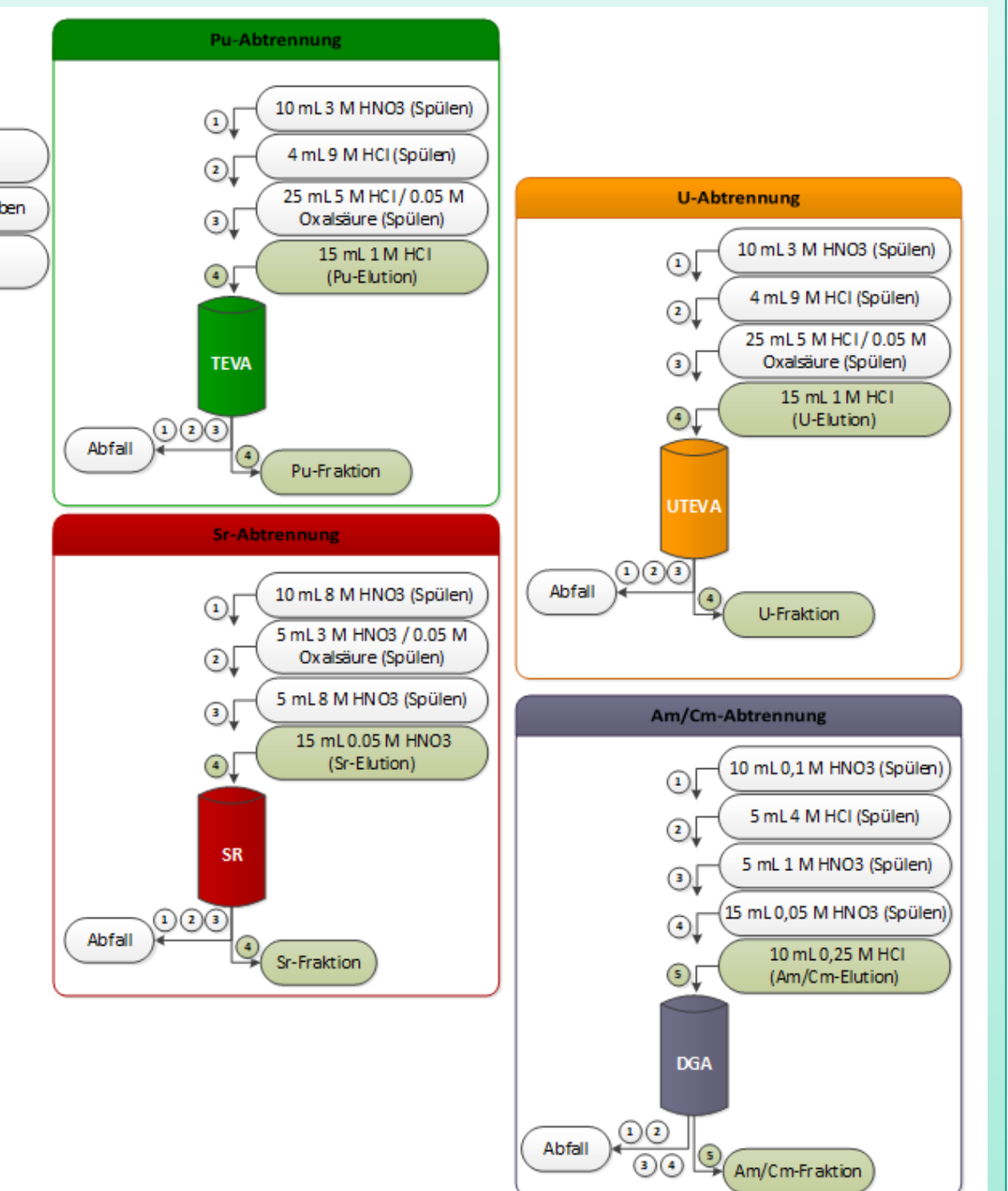
Für Materialien wie z.B.:

- ❖ Boden
- ❖ Fäkaltschlamm
- ❖ Trinkwasser
- ❖ Beton

Gut geeignet:

- Nach chemischer Vorbehandlung:
 - ❖ $Ca_3(PO_4)_2$ Scavenger-Fällung
 - ❖ LaF_3 Mitfällung
 - ❖ $NaNO_2$ Oxidation zu Pu^{4+} , U^{6+}

Rückhaltung von
 Pu^{4+}
 U^{6+}
Am/Cm $^{3+}$
 Sr^{2+}



Fazit

Extraktionschromatographie ist heutzutage das Verfahren der Wahl bei radiochemischen Abtrennungen
➔ schnell, extrem modular, Ressourcen schonend, allerdings nicht so robust wie klassische Radiochemie

➤ Robustheit kann erhöht werden durch:

- Analyten in ihrer stabilsten Speziation einsetzen
- Alle möglichen Eigenschaften der verschiedenen Säulen bei der Planung des Trennungsganges in Betracht ziehen



[5]

Literatur [1] E. Horwitz et al.: Separation Science and Technology, 41 (10), 2163-2182, 2006
[2] TrisKem: Extraction Chromatography, Ortec Alpha Spectrometry Training NPL, 07.03.2019
[3] W. Runde et al.: Los Alamos Science 26, 392-411, 2000
[4] M.H. Lee et al.: J. Radio. Anal. Nucl. Chem., 295, 1419-1422, 2013
[5] TrisKem: Homepage, abgerufen am 24.05.2021

Ansprechpartnerin:
E-Mail:

Dr. Alexandra Nothstein
Alexandra.Nothstein@kit.edu



<http://www.sum.kit.edu/Radioanalytik.php>